第 三 季 度 工 作 报 告

（2017.07-2017.09）

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

目　　录

一、研究工作进展..... 1

主要论文.....1

主要进展.....5

二、学术交流..... 49

高分子科学系列讲座.....49

高分子物理与化学国家重点实验室（长春）

2017年11月20日

一、研究工作进展

实验室 2017 年三季度在 *ADV MATER, J MATER CHEM A, NANOSCALE, ACS APPL MATER INTER, CHEM COMMUN, CHEM-EUR J, POLYM CHEM-UK, MACROMOLECULES, J MATER CHEM C* 等 SCI 收录杂志上发表学术论文 102 篇，其中影响因子大于 3 的 45 篇(实验室为第一单位)。

主要论文

1. Bioinspired antioxidant defense system constructed by antioxidants-eluting electrospun F127-based fibers
Haozheng Wang, Xiaodong Xu, Runhai Chen, Jiruo Zhao*, Lele Cui, Guangkuo Sheng, Qiang Shi*, ShingChung Wong, Jinghua Yin
ACS APPL MATER INTER, 9 (44), 38313-38322, 2017.
2. Cyclodextrin/paclitaxel dimer assembling vesicles: Reversible morphology transition cargo delivery
Qing Pei, Xiuli Hu*, Lei Wang, Shi Liu, Xiabin Jing, Zhigang Xie*
ACS APPL MATER INTER, 9(32), 26740-26748, 2017.
3. Rational design of polymeric nanoparticles with tailorable biomedical functions for cancer
Wenhai Lin, Wei Zhang, Tingting Sun, Shi Liu, Yu Zhu, Zhigang Xie*
ACS APPL MATER INTER, 9(35), 29612-29622, 2017.
4. Electroreductive coupling layer-by-layer assembly
Shusen Kang, Lei Wang, Jian Zhang, Jia Du, Mao Li*, Qidai Chen*
ACS APPL MATER INTER, 9(37), 32179-32183, 2017.
5. Asymmetric conjugated molecules based on 1 benzothieno 3,2-b 1 benzothiophene for high-mobility organic thin-film transistors: influence of alkyl chain length
Keqiang He, Weili Li, Hongkun Tian*, Jidong Zhang, Donghang Yan, Yanhou Geng*, Fosong Wang
ACS APPL MATER INTER, 9(40), 35427-35436, 2017.
6. Amphiphilic near-infrared conjugated polymer for photothermal chemo combination therapy
Jingke Yao, Shusen Kang, Jian Zhang, Jia Du, Zhe Zhang*, Mao Li*
ACS BIOMATER-SCI ENG, 3(10), 2230-2234, 2017.
7. Organic high electron mobility transistors realized by 2D electron gas
Panlong Zhang, Haibo Wang*, Donghang Yan
ADV MATER, 29(34), 2017.
8. Glutathione-responsive paclitaxel dimer nanovesicles with high drug content
Qing Pei, Xiuli Hu, Junli Zhou, Shi Liu, Zhigang Xie*
BIOMATER SCI-UK, 5(8), 1517-1521, 2017.
9. An organoboron compound with a wide absorption spectrum for solar cell applications
Fangbin Liu, Zicheng Ding, Jun Liu*, Lixiang Wang
CHEM COMMUN, 53, 12213-12216, 2017.
10. A new electron-rich unit for polymer electron acceptors: 4,4-difluoro-4h-cyclopenta 2,1-b: 3,4-b ' dithiophene
Ruyan Zhao, Yang Min, Chuong Dou*, Jun Liu*, Lixiang Wang
CHEM-EUR J, 23(40), 9486-9490, 2017.

11. A facile way to prepare functionalized dextran nanogels for conjugation of hemoglobin
Xing Wei, Hejian Xiong, Shasha He, Yupeng Wang, Dongfang Zhou*, Xiabin Jing, Yubin Huang*
COLLOID SURFACE B, 155, 440-448, 2017.

12. Shear flow induced long-range ordering of rod-like viral nanoparticles within hydrogel
Yehong Wu, Zhiyong Jiang, Xingjie Zan*, Yuan Lin*, Qian Wang
COLLOID SURFACE B, 158, 620-626, 2017.

13. Chemical composition separation of a propylene-ethylene random copolymer by high temperature solvent gradient interaction chromatography
Yonggang Liu*, Mohau Justice Phiri, Anthony Ndiripo, Harald Pasch*
J CHROMATOGR A, 1522, 23-29, 2017.

14. A difluorobenzothiadiazole-based conjugated polymer with alkylthiophene as the side chains for efficient, additive-free thick-film polymer solar cells
Mu He, Miaomiao Li, Xin Dong, Hongkun Tian*, Hui Tong*, Jun Liu, Zhiyuan Xie, Yanhou Geng*, Fosong Wang
J MATER CHEM A, 5(38), 20473-20481, 2017.

15. Mesoporous silica nanoparticles with lactose-mediated targeting effect to deliver platinum(IV) prodrug for liver cancer therapy
Zigui Wang, Peng Wu, Zhilong He, Hongyan He, Weifeng Rong, Jizhen Li*, Dongfang Zhou*, Yubin Huang
J MATER CHEM B, 5(36), 7591-7597, 2017.

16. Organic solar cells based on a polymer acceptor a small molecule donor with a high open-circuit voltage
Zijian Zhang, Zicheng Ding, Xiaojing Long, Chuong Dou, Jun Liu*, Lixiang Wang
J MATER CHEM C, 5(27), 6812-6819, 2017.

17. Tuning molecule diffusion to control the phase separation of the p-DTS(FBTTh2)(2)/EP-PDI blend system via thermal annealing
Qiuju Liang, Jie Han, Chunpeng Song, Zaiyu Wang, Jingming Xin, Xinhong Yu, Zhiyuan Xie, Wei Ma*, Jiangang Liu*, Yanchun Han*
J MATER CHEM C, 5(27), 6842-6851, 2017.

18. Solution processable red iridium dendrimers containing oligocarbazole dendrons for efficient nondoped doped phosphorescent OLEDs
Lei Zhao, Shumeng Wang, Jianhong Lu, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*
J MATER CHEM C, 5(37), 9753-9760, 2017.

19. Bright white electroluminescence from a single polymer containing a thermally activated delayed fluorescence unit a solution-processed orange OLED approaching 20% external quantum efficiency
Yanjie Wang, Yunhui Zhu, Guohua Xie*, Hongmei Zhan, Chuluo Yang, Yanxiang Cheng*
J MATER CHEM C, 5(41), 10715-10720, 2017.

20. Solvation Energy of Ions in Polymers: Effects of Chain Length and Connectivity on Saturated Dipoles near Ions
Lijun Liu, Issei Nakamura
J PHYS CHEM B, 121(14), 3142-3150, 2017

21. Accurate determination of ion polarizabilities in aqueous solutions
Minglun Li, Bilin Zhuang, Yuyuan Lu*, ZhenGang Wang*, Lijia An
J PHYS CHEM B, 121(26), 6416-6424, 2017.

22. Crystallization temperature dependence of cavitation plastic flow in the tensile deformation of poly(epsilon-caprolactone)
Zhiyong Jiang*, Ran Chen, Ying Lu, Ben Whiteside, Phil Coates, Zhonghua Wu, Yongfeng Men*
J PHYS CHEM B, 121(27), 6673-6684, 2017.

23. Stretching temperature dependency of fibrillation process in isotactic polypropylene
Ying Lu*, Ran Chen, Jiayi Zhao, Zhiyong Jiang, Yongfeng Men*
J PHYS CHEM B, 121(28), 6969-6978, 2017.

24. Inorganic nanoparticle induced morphological transition for confined self-assembly of block copolymers within emulsion droplets
Yan Zhang, Yun He, Nan Yan*, Yutian Zhu*, Yuexin Hu
J PHYS CHEM B, 121(35), 8417-8425, 2017.

25. Quasi-living copolymerization of ethylene with 1-hexene by heteroligated(salicylaldiminato beta-enaminoketonato) titanium complexes
YingYun Long*, YongXia Wang, BaiXiang Li, YanGuo Li, YueSheng Li*
J POLYM SCI POL CHEM, 55(17), 2787-2797, 2017.

26. A new polymer electron acceptor based on thiophene-s,s-dioxide unit for organic photovoltaics
Bin Meng, Junhui Miao, Jun Liu*, Lixiang Wang*
MACROMOL RAPID COMM, 38, 1700505, 2017

27. Highly cis-1,4 selective living polymerization of unmasked polar 2-(2-methylidenebut-3-enyl)furan diels-alder addition
Shiyu Long, Fei Lin, Changguang Yao, Dongmei Cui*
MACROMOL RAPID COMM, 38(17), 1700227, 2017.

28. Solution-Processable Hyperbranched Conjugated Polymer Nanoparticles Based on C3h-Symmetric Benzotrithiophene for Polymer Solar Cells
Xiaofu Wu, Zijian Zhang, Hao Hang, Yonghong Chen, Yuxiang Xu, Hui Tong*, Lixiang Wang*
MACROMOL RAPID COMM, 38(18), 1700001, 2017.

29. Intercrystalline links determined kinetics of form ii to i polymorphic transition in polybutene-1
Yongna Qiao, Yongfeng Men*
MACROMOLECULES, 50(14), 5490-5497, 2017.

30. Shape diffusion of circular polyelectrolytes in salt-free dilute solutions comparison with linear polyelectrolytes
Lijun Liu, Wenduo Chen, Jizhong Chen*
MACROMOLECULES, 50(17), 6659-6667, 2017.

31. Controllable location of inorganic nanoparticles on block copolymer self-assembled scaffolds by tailoring the entropy enthalpy contributions
Nan Yan, Yan Zhang, Yun He, Yutian Zhu*, Wei Jiang
MACROMOLECULES, 50(17), 6771-6778, 2017.

32. Efficient blue, green, red electroluminescence from carbazole-functionalized poly(spirobifluorene)s
Keyan Bai, Shumeng Wang, Lei Zhao, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*
MACROMOLECULES, 50(17), 6945-6953, 2017.

33. Polymer escape from confining nanotube in reverse flow
Mingming Ding, Xiaozheng Duan*, Tongfei Shi*
MACROMOLECULES, 50(19), 7777-7782, 2017.

34. Self-assembly of block copolymers into sieve-like particles with arrayed switchable channels as scaffolds to guide the arrangement of gold nanoparticles
Yun He, Yan Zhang, Nan Yan*, Yutian Zhu*, Wei Jiang, Dean Shi*
NANOSCALE, 9(39), 15056-15061, 2017.

35. Efficient flexible polymer solar cells based on solution-processed reduced graphene oxide-Assisted silver nanowire transparent electrode
Xiaoqin Zhang, Jiang Wu, He Liu, Jiantai Wang, Xiaofei Zhao, Zhiyuan Xie*
ORG ELECTRON, 50, 255-263, 2017.

36. Regioselective ring opening reactions of pyridine n-oxide analogues by magnesium hydride complexes
Hongyan Xie, Xinli Liu, Dongmei Cui*
ORGANOMETALLICS, 36(18), 3597-3604, 2017.

37. One-step assembly of multi-layered structures with orthogonally oriented stripe-like patterns on the surface of a capillary tube
Yingjuan Sun, Yuan Lin*, Zhaohui Su, Qian Wang
PHYS CHEM CHEM PHYS, 19(35), 23719-23722, 2017.

38. Novel wide b gap copolymers featuring excellent comprehensive performance towards the practical application for organic solar cells
Dalei Yang, Zelin Li, Zidong Li, Xiaoli Zhao*, Tong Zhang, Fan Wu, Yumeng Tian, Feng Ye, Zhaoyan Sun, Xiaoniu Yang*
POLYM CHEM-UK, 8(30), 4332-4338, 2017.

39. A polymer electron donor based on isoindigo units bearing branched oligo(ethylene glycol) side chains for polymer solar cells
Xingxing Chen, Zijian Zhang, Jun Liu*, Lixiang Wang*
POLYM CHEM-UK, 8(36), 5496-5503, 2017.

40. Adsorption of a hydrophobic cationic polypeptide onto acidic lipid membrane
Xiaozheng Duan, Ran Zhang, Mingming Ding*, Qingrong Huang, WenSheng Xu*, Tongfei Shi*, Lijia An
POLYMER, 122, 125-138, 2017.

41. Morphology linear rheology of comb-like copolymer melts with high grafting density: I. PVSt-g-(PS-b-PE) comb-like block copolymers
Yichao Lin, Yang Gu, Zi'an Chen, Shaofeng Zhang, Guangchun Zhang, Yanhui Wang, Haiping Xing*, Tao Tang*
POLYMER, 122, 87-95, 2017.

42. Initiation of cavitation upon drawing of pre-oriented polypropylene film: In situ SAXS WAXD studies
Bijin Xiong, Jian Kang, Ran Chen, Yongfeng Men*
POLYMER, 128, 57-64, 2017.

43. Insight into the influence of OA-Fe3O4 nanoparticles on the morphology scCO(2) batch-foaming behavior of cocontinuous LLDPE/PS immiscible blends at semi-solid state
Guangchun Zhang, Shaofeng Zhang, Jian Qiu, Zhiwei Jiang, Haiping Xing, Minggang Li*, Tao Tang*
POLYMER, 129, 169-178, 2017.

44. Flow-induced polymer separation through a nanopore: effects of solvent quality
Mingming Ding*, Xiaozheng Duan*, Tongfei Shi*
SOFT MATTER, 13(40), 7239-7243, 2017.

45. Enhanced efficiency and stability in low band-gap polymer solar cells by introducing nickel acetate as anode interlayer
Zelin Li, Zidong Li, Xiaoli Zhao, Tong Zhang, Fan Wu, Dalei Yang, Xiaoniu Yang*
SOL ENERGY, 155, 1015-1020, 2017

主要进展

1. Bioinspired antioxidant defense system constructed by antioxidants-eluting electrospun F127-based fibers

Haozheng Wang, Xiaodong Xu, Runhai Chen, Jiruo Zhao*, Lele Cui, Guangkuo Sheng, Qiang Shi*, ShingChung Wong, Jinghua Yin

ACS APPL MATER INTER, 9 (44), 38313-38322, 2017.

生物材料植入体内会引起一系列氧化应激连锁反应，产生过量活性氧簇（ROS），机体长期处高浓度 ROS 状态，会导致磷脂层，蛋白，DNA 链的损伤，为癌症，神经病变以及心血管病变病发提供病理条件。

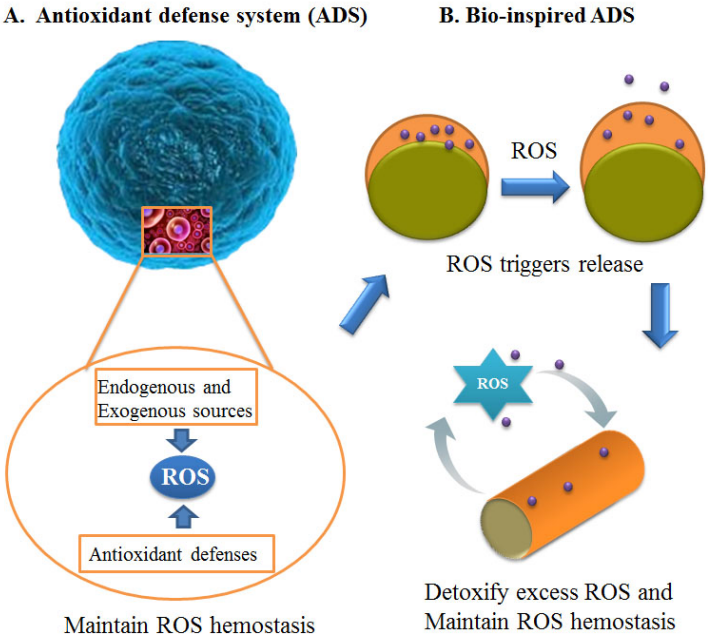


图 1. 细胞自身抗氧化体系（A）及细胞仿生的抗氧化体系（B）

ACS APPL MATER INTER 9, 38313-38322, 2017.

现今清除过量 ROS 的方法主要是通过纳米离子，微球，聚合物胶囊负载抗氧剂实现，但此类方法存在细胞毒性强，生物相容性差，抗氧剂失活，无氧化响应性的缺点。我们利用

生物相容性亲水聚合物 F127 的酰化产物与苯乙烯类热塑性弹性体（SEBS）在纺丝过程中的相分离，以及各组分间化学交联反应制备表面亲水，具有稳定交联结构和氧化响应性的生物相容性静电纺丝纤维，可以抗凝血，并有效保护红细胞免受机械、氧化损伤。细胞自身具有完善的抗氧化防御体系（图 1A），从细胞自身抗氧化能力受到启发，我们设计了响应性抗氧化功能表面（图 1B）。该表面基本设计思路为：当体系中 ROS 过量，构筑表面中的 ROS 响应性聚合物（PEGDA-EDT）会释放抗 ROS 物质，消耗过量的 ROS，使体系中 ROS 平衡，维持正常的生理功能。

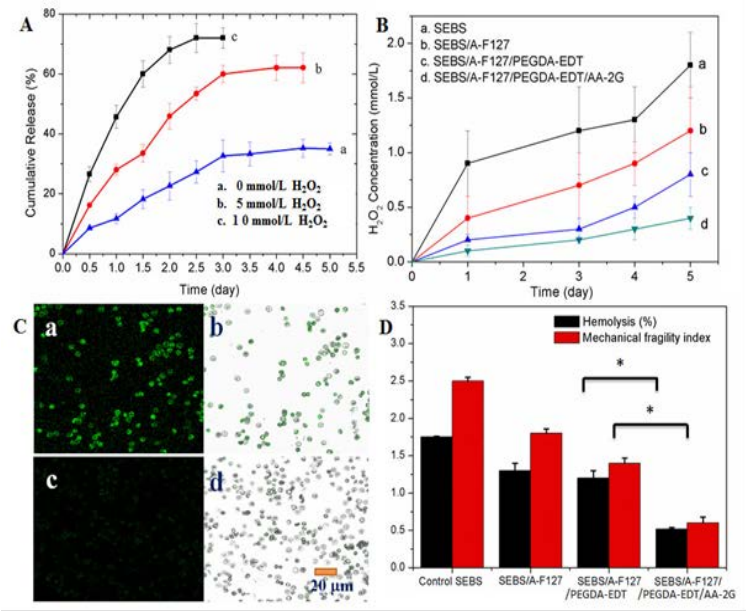


图 2 (A). AA-2G 释放曲线，(B) 血袋中过氧化氢浓度变化曲线，(C) SEBS 纤维(a,b)和 SEBS/A-F127/PEGDA-EDT/AA-2G 纤维(c,d)修饰血袋红细胞激光共聚焦，(D) 不同静电纺丝纤维修饰的血袋中红细胞溶血率和机械脆性

我们通过静电纺丝方法，在 SEBS 表面构筑了抗凝血、抗氧化多级结构，并以红细胞存储为模型，研究抗凝血和抗氧化性能。实验结果如图 2 所示，随着过氧化氢浓度的增加，抗氧剂 AA-2G 释放曲线 AA-2G 更快释放，这主要是因为 H_2O_2 将 ROS 响应性共聚物氧化后会形成完全亲水性聚合物，具有交联结构的静电纺丝纤维将呈现出水凝胶的特性，进一步加速 AA-2G 的释放。含有氧化响应性聚合物和抗氧剂 AA-2G 的静电纺丝纤维修饰的 SEBS 红细胞存储实验组，其过氧化氢浓度，溶血率，机械脆性，氧化程度均最低，可以显著保护红细胞机械、氧化损伤，并使体系 H_2O_2 浓度维持在正常生理水平，实现了应激响应，维持 ROS 生物浓度平衡的功能。

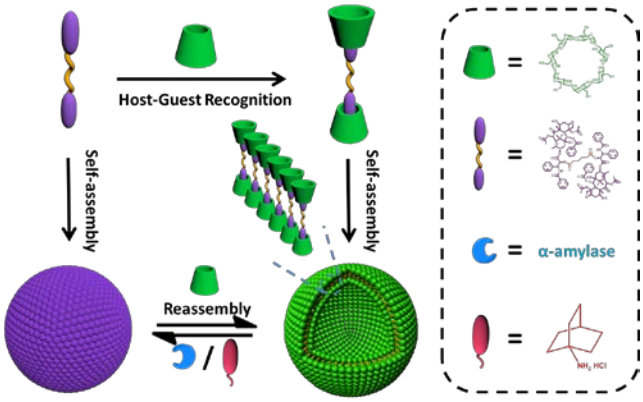
2. Cyclodextrin/paclitaxel dimer assembling vesicles: Reversible morphology transition cargo delivery

Qing Pei, Xiuli Hu*, Lei Wang, Shi Liu, Xiabin Jing, Zhigang Xie*

ACS APPL MATER INTER, 9(32), 26740-26748, 2017.

双亲分子的自组装一直是科学家们致力研究的课题，其中大分子作为主体分子络合客体分子更是一个非常热门的研究方向。这种主体客体分子的特异性识别增加了相互的选择性，同时这种络合是通过非共价的方式，减少了复杂的化学合成，是环境友好的作用方式。通过对主体分子或客体分子的智能修饰就可以构建多功能的超分子双亲体系。

如图所示，我们利用环糊精这种廉价易得可降解的主体分子去络合紫杉醇二聚体分子，一维核磁和二维 ROESY 核磁共同证明了二者之间的主客体识别作用，同时红外光谱和 XRD 谱图也证明了超分子络合物的形成，此外，通过 α -淀粉酶和金刚烷胺盐酸盐可以把紫杉醇二聚体从超分子体系中剥离出，实现紫杉醇二聚体的智能释放。而且，这种超分子络合物在水中自组装成纳米囊的形式，由于亲水的空腔和疏水的膜层，其具有同时担载亲水和疏水药物的能力。



ACS Appl. Mater. Interfaces, *9(32), 26740-26748,* 2017.

更有趣的是，紫杉醇二聚体本身可以组装成纳米粒，加入环糊精后，主客体的相互作用会使其发生组装形式的变化，从纳米实体变成纳米囊，而 α -淀粉酶和金刚烷胺盐酸盐的引入又可以实现这两种纳米形式的可逆转变。这就为智能顺序释放亲疏水药物提供了一个有力的通道。

3. Rational design of polymeric nanoparticles with tailorable biomedical functions for cancer

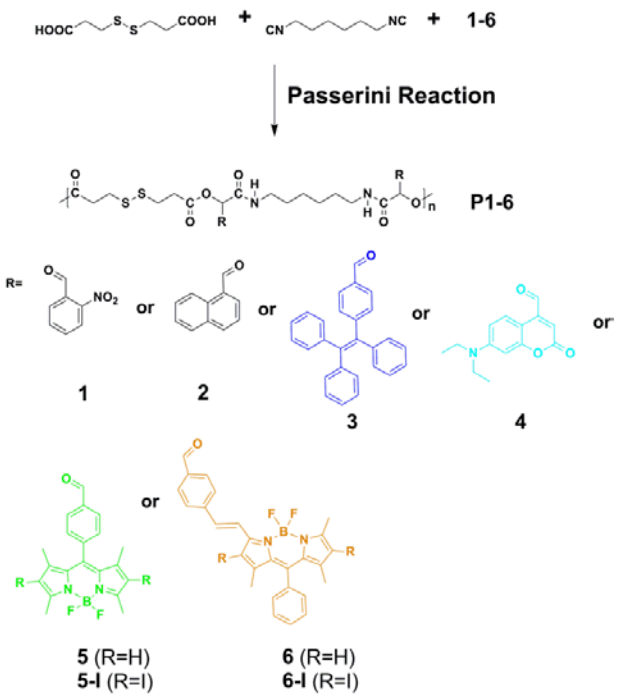
Wenhai Lin, Wei Zhang, Tingting Sun, Shi Liu, Yu Zhu, Zhigang Xie*

ACS APPL MATER INTER, 9(35), 29612-29622, 2017.

聚合物纳米粒在药物传递领域发挥着巨大的作用。成像试剂、药物、靶向试剂、肿瘤微

环境响应基团可以通过化学键合或者物理包裹的方式被引入到聚合物纳米粒中。想要制备多功能的聚合物纳米粒，通常需要多步而且复杂的反应。如何简化步骤甚至是一步就能制备出多功能的聚合物纳米粒，目前还是一大挑战。多组分反应貌似是很好的解决办法因为它能一步就将多个组分整合到一个分子上。然而对多组分反应的研究，大部分集中在聚合物合成和优化反应条件上，很少有人关注通过多组分反应合成的聚合物是否有功能以及是否可以使其具有一定的纳米结构。

因此，谢志刚课题组通过多组分 Passerini 反应一步法制备了主链上含有刺激响应基团二硫键、成像试剂、光敏剂的多种聚合物。所有的聚合物在水里都能形成纳米粒，并且具有多种多样的生物应用功能比如成像、载药、还原响应控释、光动力治疗等。我们认为，多组分 Passerni 反应作为原子经济型的一步法反应，将在制备具有多生物功能的聚合物领域发挥其巨大的潜能。具体的示意图如下：



ACS Appl. Mater. Interfaces, 9, 29612−29622,2017

通过实验结果表明： ^{1}H NMR 和 GPC 表明我们用 Passerini 反应成功制备了主链含有二硫键的上述高分子。随着共轭面的增加，合成聚合物的分子量在逐渐减小，说明共轭面可能会影响反应的进程。TEM 和 DLS 显示所有聚合物都能在水里形成稳定的粒径小于 250nm 的纳米粒。不同聚合物有着不同的光学性质，比如 AIE、ACQ、FRET。P1 及其形成的纳米粒具有良好的载药能力；P3-6 及其纳米粒则具有良好的细胞多色成像的效果；P5-I 和 P6-I 则具有优良的光动力治疗效果。通过活体动物实验，我们可以证明 P6 在生物体内具有良好而且

持久的肿瘤成像效果以及 P6-I 通过光动力能有效地抑制肿瘤生长。

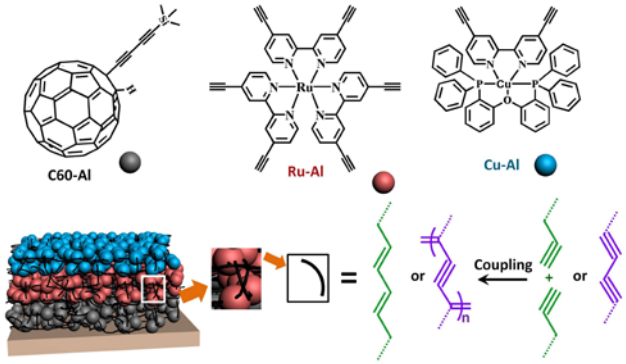
4. Electroreductive coupling layer-by-layer assembly

Shusen Kang, Lei Wang, Jian Zhang, Jia Du, Mao Li*, Qidai Chen*

ACS APPL MATER INTER, 9(37), 32179-32183, 2017.

基于共价键的层层组装具有较好的化学和强度稳定性，快速的组装有利于实践应用的发展，因此发展共价键连接的快速层层组装具有实际应用价值。我们研究组曾经发展的电化学层层组装可以通过电信号的改变实现层层组装的程序控制，但是大部分的组装过程是基于咔唑的氧化偶联反应，这种层层组装难以实现氧敏感材料的组装以及在氧敏感的导电基底上制备薄膜。

我们利用炔键的电化学还原反应发展了电化学还原层层组装。炔键在电化学还原产物为单双键交替或单键和三键交替的碳碳连接结构，这种结构在高于 300 纳米的波长范围内没有吸收响应，且这种产物结构是电惰性的，因此炔键的电化学还原反应是一种理想的电化学层层组装驱动方法。电化学还原层层组装方法使得氧敏感材料的组装以及氧敏感导电基底制备薄膜成为了可能。另外，结合电化学氧化层层组装可以实现在同一反应体系内两种不同物质的层层组装（one-pot 层层组装），有利于发展材料层层组装的自动化和程序化控制。



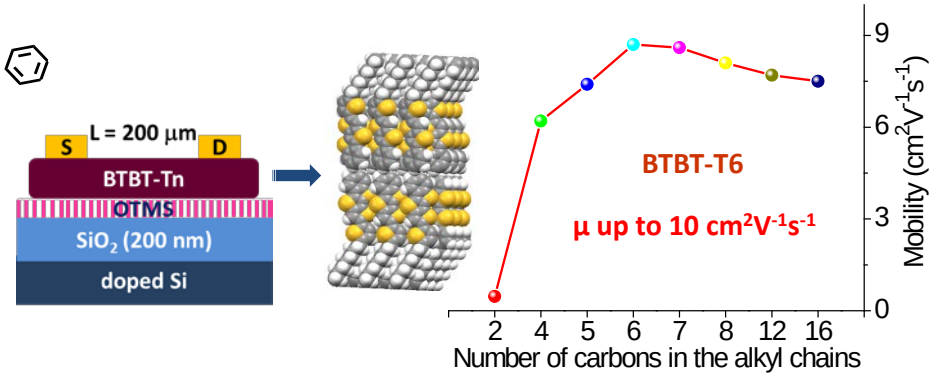
ACS Appl. Mater. Interfaces, 9 (37), 32179–32183, 2017

5. Asymmetric conjugated molecules based on 1 benzothieno 3,2-b 1 benzothiophene for high-mobility organic thin-film transistors: influence of alkyl chain length

Keqiang He, Weili Li, Hongkun Tian*, Jidong Zhang, Donghang Yan, Yanhou Geng*, Fosong Wang

ACS APPL MATER INTER, 9(40), 35427-35436, 2017.

有机薄膜晶体管（OTFTs）因其可以应用于低成本、柔性器件而受到广泛关注。近年来，器件性能取得了巨大的进步（迁移率大于 8 $cm^2V^{-1}s^{-1}$）。想要获得高迁移率，不仅需要有机半导体材料具有低的重组能和各个方向上大的分子间相互作用，还需要能够形成均一连续和低缺陷的高质量薄膜。[1]Benzothieno[3,2-*b*][1]benzothiophene （BTBT）类衍生物具有小的重组能和大的转移积分。而不对称共轭分子在近些年来因其可以形成大尺度均一平整的薄膜而获得较多关注。但是对这一类分子的结构与性能间关系的研究还很少。因此本文设计合成了一系列含有不同长度烷基链的分子 2-(5-alkylthiophen-2-yl)[1]-benzothieno[3,2-*b*][1]-benzothiophene （BTBT-Tn，如下图所示）来研究烷基链长度对分子性质、薄膜形貌和结晶结构以及器件性能的影响。



我们解析了 BTBT-T2、BTBT-T4 和 BTBT-T7 的单晶结构，发现它们均形成了双层 head-to-head 堆积模式（如上图所示），并且随着烷基链的增长，*ab* 面晶胞尺寸和分子间 S-S 间距逐渐变小，表明分子间作用力逐渐增强。烷基链长度对分子的液晶性有显著影响，BTBT-T0 和 BTBT-T2 没有表现出液晶相，而从 BTBT-T4 开始，所有分子都表现出两个液晶相，对于 BTBT-T4，这两个液晶相分别为 SmA 和 SmB 相，而对于 BTBT-T5 到 BTBT-T16，这两个液晶相为 SmA 和 SmE 相。我们制备了底栅顶接触型的 OTFT 器件，在空气中 40 ºC 退火后可以获得理想的转移曲线，并且器件的接触电阻要比沟道电阻低一个数量级，因此计算出的迁移率是可信的。从 BTBT-T0 到 BTBT-T6，迁移率逐渐增大且最大值达到 10 $cm^2V^{-1}s^{-1}$，烷基链进一步增长，迁移率略有降低。通过研究薄膜结晶结构和薄膜生长行为，发现当烷基链太短时（BTBT-T0 和 BTBT-T2），薄膜生长倾向于三维生长同时薄膜有序度较低、结晶性较差以及薄膜中晶区小、晶界多，因此表现出最低的迁移率。从 BTBT-T4 到 BTBT-T7，薄膜生长倾向于二维层状生长，薄膜有序度和结晶性逐渐增强，*ab* 面晶胞尺寸逐渐减小，分子间作用力逐渐增强同时薄膜中晶区大，晶界少，尤其是 BTBT-T6 和 BTBT-T7 可以获得大尺度（> 50 X 50 μm^2）的均一连续的前两层的薄膜。因此迁移率可达 10 $cm^2V^{-1}s^{-1}$。烷基链进一

步延长，虽然晶胞尺寸逐渐减小，但薄膜中存在两种结晶相，会阻碍载流子的传输，因此迁移率有所降低。我们的工作揭示出烷基链的长度会对分子的基本性质，薄膜生长行为和薄膜微观结构乃至器件性能产生明显影响。并且表明基于 BTBT 的不对称分子具有实现高迁移率的潜质。

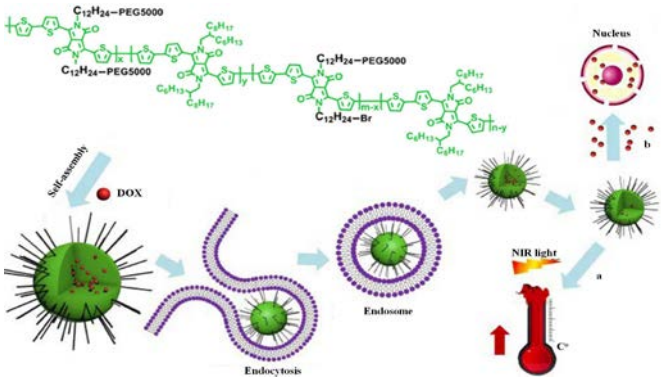
6. Amphiphilic near-infrared conjugated polymer for photothermal chemo combination therapy

Jingke Yao, Shusen Kang, Jian Zhang, Jia Du, Zhe Zhang*, Mao Li*

ACS BIOMATER-SCI ENG, 3(10), 2230-2234, 2017.

近红外光热材料可以将光能转化为热能用于肿瘤的光热治疗。通常的近红外光热材料的应用通常需要用 PEG 材料包裹，这样所带来的问题有：（1）PEG 材料包裹的效率较低；（2）PEG 包裹后的材料进一步功能化困难；（3）大量的 PEG 的使用会降低单位质量材料的光热转化效率。

我们将两亲性功能基团 PEG 引入到近红外聚合物材料的侧链当中，聚合物主链的质量比中为 32.6%。这种材料的吸收峰在理想的光热治疗的窗口 800~850 纳米范围内，使得材料具有较高的光热转化效率，在 808 纳米处的光热转化效率可达 76%。通过小鼠尾部注射材料，治疗后的肿瘤在 20 天后无复发。



ACS Biomater. Sci. Eng., 3 (10), 2230–2234, 2017

7. Organic high electron mobility transistors realized by 2D electron gas

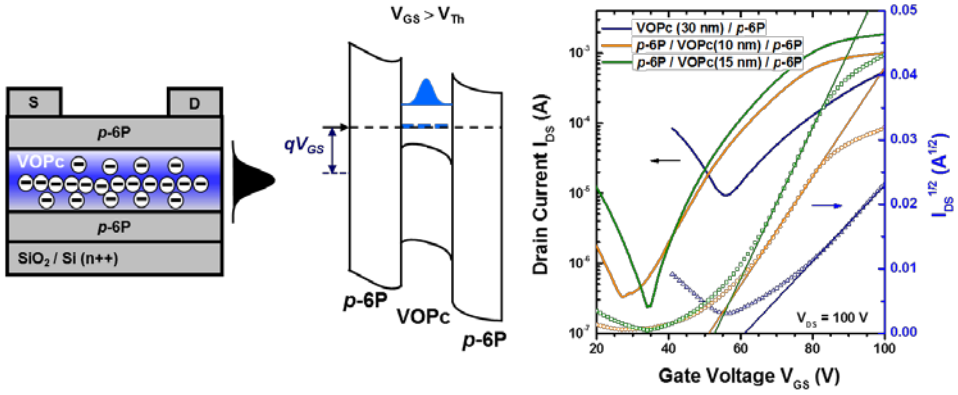
Panlong Zhang, Haibo Wang*, Donghang Yan

ADV MATER, 29(34), 1702427, 2017.

现代无机电子学的一个重要突破就是能带工程，许多新颖的功能性器件均是以其发展起来的，例如高电子迁移率晶体管(HEMT)，正是利用能带工程构建电子阱势阱形成二维电子气，从而获得非常好的电子传输性能。而在有机半导体中，材料的载流子传输性能近年来得到了

很大的提高，并且对于高结晶、高迁移率的材料，带传输模型更适合解释其中的载流子传输行为。因此可将能带工程引入到有机电子学中，并以此构建有机 HEMT 器件，从而进一步提高有机材料中的电子传输性能，为 n 型有机半导体的发展提供新的方向。

为解决有机薄膜晶体管中电子传输性能发展缓慢，影响 OTFT 进一步应用的问题，闫东航课题组创造性的将无机能带工程引入到有机半导体中，选用了能级匹配的宽禁带的 *p*-6P 和窄禁带的 VOPc 构建了有机量子阱，并将其作为有源层制备了新颖功能性器件：有机量子阱 HEMT。具体结构如图所示：



Adv. Mater., 29(34), 1702427, 2017

量子阱的光谱吸收峰出现了随阱宽的变窄而逐渐蓝移和半峰宽变窄的现象，其二极管的电流电压曲线也出现了明显的负电阻效应及随阱宽变窄负电阻峰值电压增大的现象，从而验证了构建的有机量子阱和阱中分立能级的存在。以此量子阱制备的有机 HEMT 具有更加的优异的电子传输性能，多次实验中其迁移率在 9 到 12 cm2/Vs 之间变化，相对于异质结器件提升了三倍多，基本为目前报道的最高数值。通过对器件性质及电容特性的探究，我们给出了器件的工作模型，电子在量子阱中第一分立化能级上的量子化传输，即有机二维电子气显著提高了器件的电子传输性能。并且受第一分立能级填充几率的影响，器件中电子主要累积在阱的中间位置，避免了界面散射，并具有较高的载流子面密度。势阱宽度可影响量子阱中分立能级的位置，因而对器件的阈值电压和迁移率均有影响。同时器件表现了带传输的性质：其迁移率随温度的减低而逐渐提高，并最终趋于稳定，因而器件在低温具有更大的应用优势。

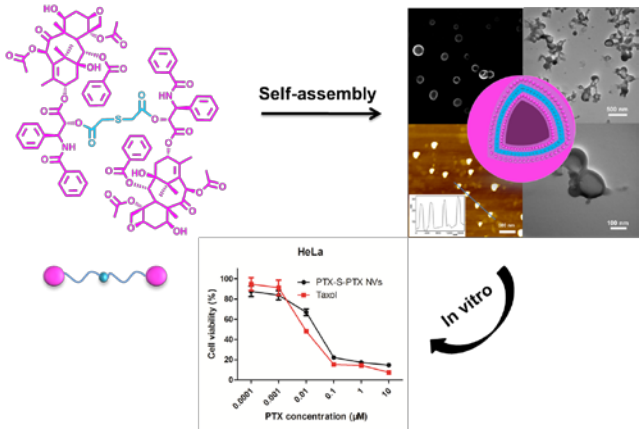
8. Glutathione-responsive paclitaxel dimer nanovesicles with high drug content

Qing Pei, Xiuli Hu, Junli Zhou, Shi Liu, Zhigang Xie*

BIOMATER SCI-UK, 5(8), 1517-1521, 2017.

紫杉醇在水中超低的溶解度以及其严重的毒副作用成为制约其在临床发展的瓶颈。用生物相容的，可降解的双亲聚合物制备出紫杉醇包裹药可以改善了上述问题，但同时带来担载量低，药物突释，稳定性差，以及由高含量的载体带来的免疫原性等问题。

为了改善载体带来的诸多问题，本文提供了一个无载体的概念。如图所示，我们通过化学改性制备了具有还原响应基团（亚硫基二乙酸）为中间连接单元的紫杉醇二聚体。中间的连接单元的引入改变了紫杉醇的结晶性质，使其在水里不易凝聚，沉淀，组装成纳米囊的形式，这也是第一次没有加入别的载体，只是通过对紫杉醇本身的改性，使其组装成稳定的纳米囊。



Biomater. Sci., 5(8), 1517-1521, 2017.

此外，中间的连接单元具有谷胱甘肽响应，在高 GSH 浓度下，紫杉醇可以从二聚体中智能释放出来，肿瘤细胞的高 GSH 环境和正常细胞的低 GSH 环境为紫杉醇二聚体药物提供了选择性，在保证其能在肿瘤组织发挥抗癌疗效的同时，降低了其在正常组织的毒性，为紫杉醇前药的设计提供了一个完美的思路。

9. An organoboron compound with a wide absorption spectrum for solar cell applications

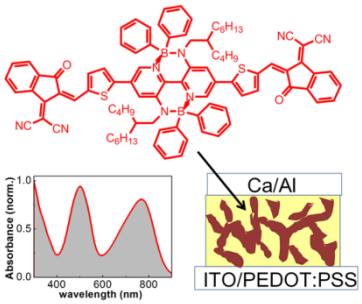
Fangbin Liu, Zicheng Ding, Jun Liu*, Lixiang Wang

CHEM COMMUN, 53, 12213-12216, 2017.

为了充分利用太阳光实现高光伏性能，理想的电子受体材料应该具有非常宽吸收光谱。然而，目前高效的小分子受体都仅仅表现出窄吸收光谱，限制了对太阳光光子利用率。尽管在调控分子吸收光谱方面已经付出很大努力，但是尚未报道在可见光和近红外区都能够强吸收的小分子电子受体。此外，实现多个强吸收带的小分子设计方法比较少。因此，具有宽吸收光谱并实现高光伏性能的小分子电子受体开发具有非常强的挑战性。

本工作中，我们设计合成了一种新型小分子电子受体（M-BNBP4P-1），以苯基取代双硼

氮联吡啶的有机硼单元作为中心核，以强缺电子性质的氰基取代茚酮单元作为端基。M-BNBP4P-1 所表现出的独特吸收光谱包含两个强吸收带，分别分布在长波长区域（λ_{max} = 771 nm）和短波长区域（λ_{max} = 502 nm）。该吸收光谱表明分子具有非常好的利用太阳光能力，并且克服了目前高效小分子电子受体吸收光谱窄的缺点。理论计算结果揭示该宽吸收光谱来源于分子的独特电子结构，即 LUMO 离域在整个分子共轭骨架而 HOMO 定域在中心核。基于 M-BNBP4P-1 作为电子受体构建的非富勒烯有机太阳能电池获得了 7.06%能量转化效率，以及覆盖 350 nm 到 880 nm 的宽响应光谱。分子的强太阳光吸收能力和优异的光伏器件性能表明，基于苯基取代双硼氮联吡啶单元的新型有机硼小分子电子受体展现出巨大的开发潜力和引起更多的研究关注。



Chem. Commun., 53, 12213-12216, 2017.

10. A new electron-rich unit for polymer electron acceptors: 4,4-difluoro-4h-cyclopenta 2,1-b: 3,4-b ' dithiophene

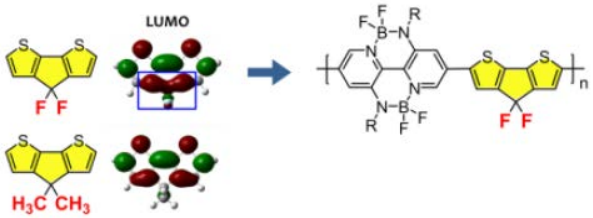
Ruyan Zhao, Yang Min, Chuong Dou*, Jun Liu*, Lixiang Wang

CHEM-EUR J, 23(40), 9486-9490, 2017.

全高分子太阳能电池，采用高分子给体和高分子受体的共混物作为活性层，使光能转化为电能。由于高分子受体的种类和数量远远少于高分子给体，严重限制了全高分子太阳能电池的发展。大多数高分子受体是由富电子单元（D）与缺电子单元（A）交替共聚得到的。其中，D 单元决定了高分子受体材料的结晶性强弱与迁移率高低，并最终影响全高分子太阳能电池的活性层形貌与光电转化效率。广泛使用的 D 单元包括：噻吩，硒吩，2,2’-联噻吩，3,4-二氟噻吩，4,4’-二氟-2,2’-联噻吩等。本文中，我们报道了一个新颖的 D 单元：4,4-二氟-4H-环戊[2,1-b:3,4-b']二噻吩 (fCDT)，并用它来设计高分子受体材料。

fCDT 单元可以看做是 4,4-二甲基-4H-环戊[2,1-b:3,4-b']二噻吩（mCDT）的类似物，与 mCDT 相比，fCDT 单元表现出以下几个优势：1. C-F σ*轨道参与共轭，fCDT 单元的 LUMO

能级更低；2. F 原子的尺寸明显比甲基小，可以减小位阻增强 π-π 堆积；3. F…S 以及 F…H 相互作用有助于调节高分子的聚集态结构。因此，我们将 fCDT 作为 D 单元来开发高分子受体材料（P-BNBP-fCDT）并组装了全高分子太阳能电池器件。P-BNBP-fCDT 的 LUMO 能级从 P-BNBP-mCDT 的−3.50 eV 降低到−3.60 eV，其电子迁移率（SCLC 方法测试）为 3.46 × 10−4 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$。我们将 P-BNBP-fCDT 作为高分子电子受体材料，与给体材料 PTB7-Th 共混制备了光伏器件，实现了 3.83%（V_{oc} = 0.99 V, J_{sc} = 8.78 mA/cm^2, FF = 44.06%）的光电转换效率。这些结果表明 fCDT 单元可以用来开发高分子电子受体材料。



Chem. Eur. J., 23(40), 9486-9490, 2017, Hot Paper.

11. A facile way to prepare functionalized dextran nanogels for conjugation of hemoglobin

Xing Wei, Hejian Xiong, Shasha He, Yupeng Wang, Dongfang Zhou*, Xiabin Jing, Yubin Huang*

COLLOID SURFACE B, 155, 440-448, 2017.

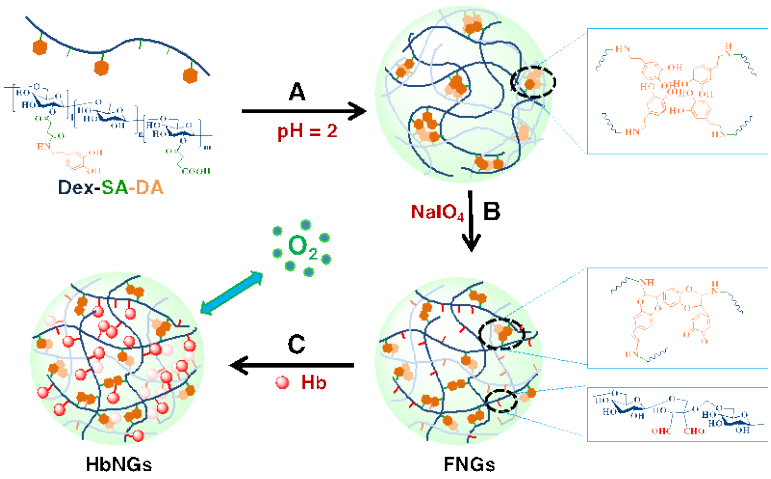
研究进展：血红蛋白是人体内主要的氧气传输工具，但是游离的血红蛋白在体内会解离成二聚体从而引起高血压，冠心病以及严重的肾毒性等副作用。因此，各种运输血红蛋白的微纳米体系得到了迅速的发展。近年，纳米凝胶在蛋白质的运输方面引起了人们的广泛关注。但是，纳米凝胶用于血红蛋白运输的体系还面临着稳定性和生物相容性等问题。因此，以葡聚糖为主体材料，设计高稳定性的功能化纳米凝胶体系用于血红蛋白的运输具有重大意义。

主要内容：在血红蛋白的纳米凝胶体系中，生物相容性和稳定性极其重要。我们以生物相容性好的天然高分子葡萄糖为主体材料，设计了基于化学交联的功能化纳米凝胶用于血红蛋白的键合。我们把丁二酸酐和多巴胺顺序地接枝到葡聚糖的侧链。通过调节高分子水溶液的 pH 值，可以实现高分子的自组装。随后，加入高碘酸钠，多巴胺的邻苯二酚结构发生原位交联，与此同时葡聚糖也被氧化生成醛基。在温和条件下，血红蛋白通共价键的形式担载到纳米凝胶中。体外释放实验和细胞水平中，此蛋白纳米凝胶体系具有很好的稳定性和生物相容性。

主要科技创新与学术贡献：提出了一种简单的制备功能化葡聚糖纳米凝胶的方法。通过

共价键的方式把血红蛋白担载到纳米凝胶中。在体外表现了很好的稳定性和生物相容性，并且该体系保持了血红蛋白的载氧能力以及较高的氧亲和力。

国内外影响：本文以天然的葡聚糖为主体材料，通过 pH 调节和原位氧化实现了高分子的自组装，原位交联以及功能化，从而制备了具有稳定结构的血红蛋白纳米凝胶体系。该体系制备简单，条件温和，为其它蛋白纳米体系的设计提供了指导和实验支撑。



Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 155 (2017) 440–448

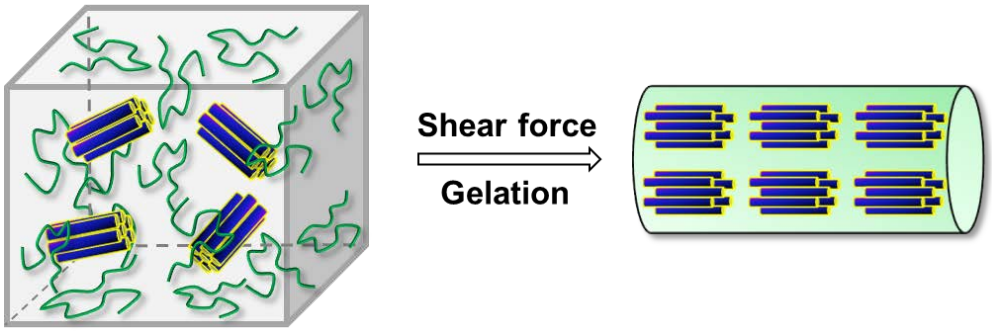
12. Shear flow induced long-range ordering of rod-like viral nanoparticles within hydrogel

Yehong Wu, Zhiyong Jiang, Xingjie Zan*, Yuan Lin*, Qian Wang

COLLOID SURFACE B, 158, 620-626, 2017.

水凝胶中各向异性纳米粒子的三维取向排列可显著增强水凝胶的整体性能或赋予水凝胶新的机械、光、电和生物活性等特性。虽然目前许多报道实现了各向异性纳米粒子在水凝胶中的取向排列。然而鲜有报道关注各向异性纳米粒子在水凝胶中的聚集状态、取向程度与纳米颗粒间距的相关性。

流体剪切力作为一种简单的自支撑方法可用于一维病毒纳米粒子的大范围取向排列。因此，王倩课题组选取烟草花叶病毒（TMV）作为各向异性纳米颗粒的代表，通过剪切力实现 TMV 在水凝胶中的三维取向排列，探究了剪切力、TMV 和水凝胶浓度对 TMV 取向排列的影响，同时进一步探究了 TMV 在水凝胶的聚集状态及取向排列程度与颗粒间距的相关性，并研究了 TMV 形成的取向排列结构对细胞生长行为的影响。该方法既无需应用高强度的电、磁场，也无需使用特异的光刻蚀，该研究工作为构建各向异性纳米粒子的三维取向排列结构提供了简单、有效和普适的方法，并最终为构建新型的生物材料提供理论依据和实验基础。



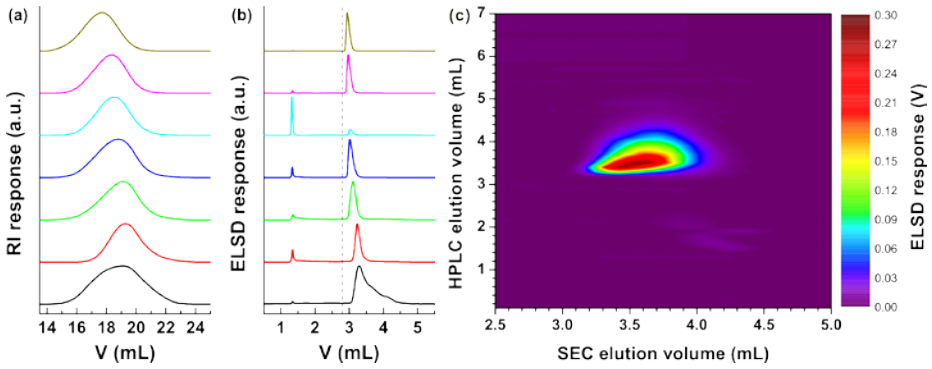
13. Chemical composition separation of a propylene-ethylene random copolymer by high temperature solvent gradient interaction chromatography

Yonggang Liu*, Mohau Justice Phiri, Anthony Ndiripo, Harald Pasch*

J CHROMATOGR A, 1522, 23-29, 2017.

半结晶性烯烃共聚物的链结构十分复杂，常常包含分子量分布和化学组成分布等多重结构分布。建立这类复杂聚合物结构与性能的关系需要对其结构进行全面的表征。利用体积排除色谱（SEC）可以表征聚合物的分子量分布，将 SEC 与激光光散射或粘度检测器联用还可以得到聚合物的长链支化信息，将 SEC 与红外光谱或核磁共振波谱联用则可以得到聚合物的化学组成在不同分子量组分中的分布。半结晶性聚烯烃的化学组成分布通常利用升温淋洗分级（TREF）、结晶分析分级、结晶淋洗分级等基于聚合物链可结晶能力的方法。然而当试样中存在多种具有不同组成但结晶能力相似的组分时，这类方法不再适用。近年来，包括溶剂梯度相互作用色谱（SGIC）和热梯度相互作用色谱（TGIC）的高温高效液相色谱（HPLC）被成功用于聚烯烃的化学组成分布。本文利用 SGIC 将一种乙烯含量为 5.1mol%的丙烯－乙烯无规共聚物及其 TREF 级分成功按照化学组成进行分离，并利用 SGIC－SEC 二维色谱研究了这些样品的分子链非均匀性。

分离用的高温 HPLC 采用多孔石墨化碳填料色谱柱，随着样品乙烯含量增加，样品在填料上的吸附增强，HPLC 保留体积逐渐增加，与乙烯含量线性相关。SGIC－SEC 二维色谱结果表明，40°C 级分的分子量和化学组成分布都较宽。



J Chromatogr A, 1522, 23-29, **2017**

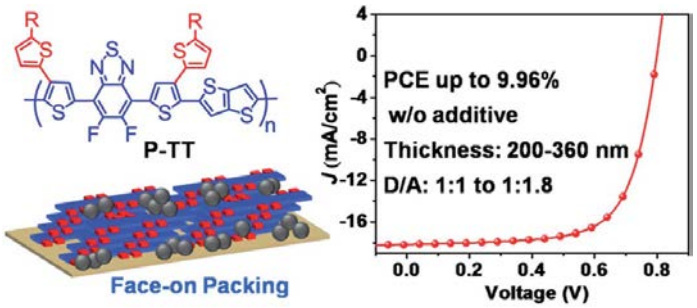
结果表明：利用高温溶剂梯度相互作用色谱成功将丙烯－乙烯无规共聚物按照化学组成进行分离，对原样 TREF 级分的 SEC 和 SGIC 分析可以得到样品分子链结构非均匀性的完整信息。

14. A difluorobenzothiadiazole-based conjugated polymer with alkylthiophene as the side chains for efficient, additive-free thick-film polymer solar cells

Mu He, Miaomiao Li, Xin Dong, Hongkun Tian*, Hui Tong*, Jun Liu, Zhiyuan Xie, Yanhou Geng*, Fosong Wang

J MATER CHEM A, 5(38), 20473-20481, 2017.

为适应有机太阳能电池 (OSC) 的大面积柔性加工，设计具有宽加工窗口的给体材料一直是有机光伏领域的研究热点。近年来，一系列带烷基侧链的基于二氟代苯并噻二唑 (ffBT) 和齐聚噻吩的共轭聚合物被广泛研究和报道。这类聚合物通常具有高的空穴迁移率和良好的薄膜形貌，因此在不同活性层厚度下均可实现较高的器件性能，甚至在活性层厚度达~300 nm 时器件效率可以超过 10%。另一方面，通过侧链工程调控活性层形貌是实现 OSC 器件高性能的有效途径。基于上述两方面原因，我们课题组设计并合成了含噻吩烷基侧链的基于 ffBT 和并噻吩的聚合物 P-TT （如下图所示），并表征其 OSC 器件性能以及薄膜形貌。



基于上述聚合物，以 $PC_{71}BM$ 为受体，邻二氯苯（*o*-DCB）为加工溶剂的 OSC 器件效

率最高可达 9.96%，这一效率是在活性层厚度为 ~270 nm，无任何添加剂和后处理的条件下实现的。此外，这一活性层体系对给受体比例以及膜厚均不敏感—当给受体比例在 1:1-1:1.8，或者活性层厚度在 200-360 nm，器件效率均能超过 9%。进一步研究表明，共混薄膜具有较高且均衡的载流子传输能力、聚合物分子堆积以 face-on 为主以及连续的互穿网络的形成是该体系实现高效率的主要原因。我们的研究结果表明了聚合物 P-TT 是一种有发展前途的给体材料，同时也表明引入噻吩烷基侧链是实现高性能给体材料的有效途径。

15. Mesoporous silica nanoparticles with lactose-mediated targeting effect to deliver platinum(IV) prodrug for liver cancer therapy

Zigui Wang, Peng Wu, Zhilong He, Hongyan He, Weifeng Rong, Jizhen Li*, Dongfang Zhou*, Yubin Huang

J MATER CHEM B, 5(36), 7591-7597, 2017.

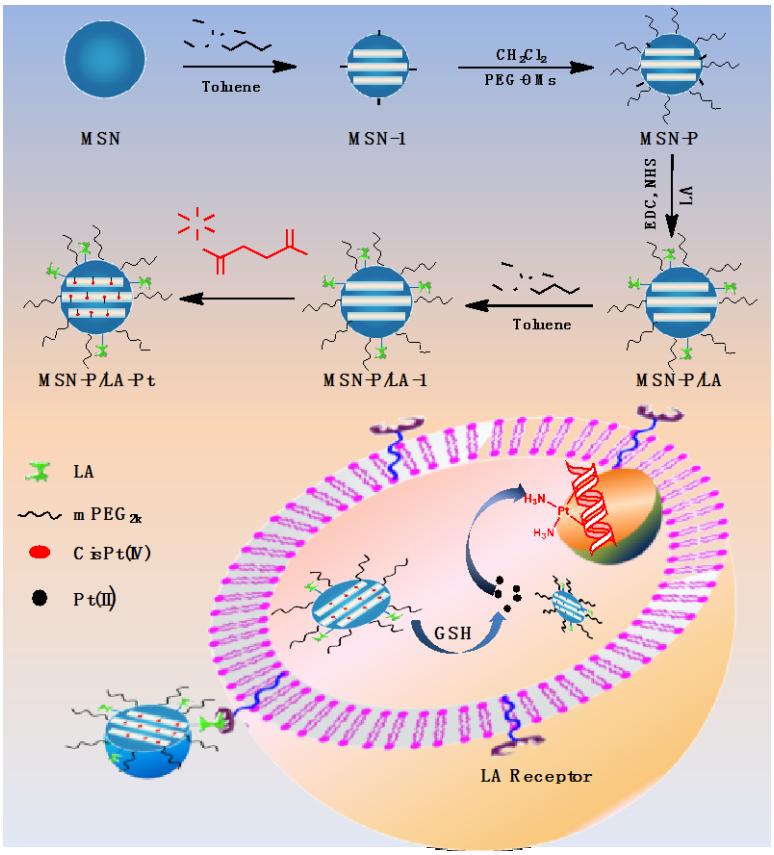
研究进展：肝癌是威胁人类的重要杀手，顺铂虽然疗效显著但是毒副作用太大，为了降低毒性，近年来人们开发了四价铂前药。四价铂前药为八面体结构，相比顺铂的四面体结构更加稳定。但是小分子药物在体内循环依然存在着易被清除和无选择性等缺点。在肝细胞膜表面存在高浓度的去唾液酸糖蛋白受体（ASGPR），该蛋白糖链末端为非还原性半乳糖或 N-乙酰半乳糖的糖蛋白有专一的识别和结合特性，因此也被称为肝细胞半乳糖受体,可以利用这一特点提高药物在此部位的靶向功能。因此，能够利用生物体的微环境提高小分子四价铂在体内的循环时间和肿瘤蓄积量成为肿瘤化疗研究的重要课题。

研究内容：首次设计了利用介孔二氧化硅纳米粒子作为载体，具有乳糖靶向功能的对四价顺铂输送体系，希望最大程度地实现在肝脏部位的蓄积，以达到对肝癌较好的治疗效果。载药粒子具有以下的几个特点：1）为了最大化降低小分子药物的毒性，我们选择四价顺铂药物，通过酰胺键键合到 MSN 内表面，被癌细胞内吞后在高浓度还原剂作用下被还原为二价顺铂，另外，分子结构中含有酯键，可以在癌细胞内 pH 较低的环境下断裂，实现细胞内靶向；2）载药粒子表面接枝乳糖靶向基团，期待能通过主动靶向作用增强对肿瘤的抑制效果；3）载体外表面修饰 PEG，增加其分散性，延长血液循环时间。

主要科技创新与学术贡献：首次设计了利用乳糖靶向介孔二氧化硅纳米粒子作为载体键合四价铂小分子，药物担载量固定、稳定，提高小分子药物体内循环时间，避免了药物突释，极大地提高药物在肿瘤部位的蓄积量。为临床肝癌化疗开辟了一条安全、高效、特异性强的治

疗方案。

国内外影响：本工作设计合成了利用乳糖靶向介孔二氧化硅纳米粒子作为载体键合四价铂小分子，用于肝癌靶向治疗，实现了肿瘤细胞高效的化学目的。该载体制备简单，结构稳定，对临床化疗有一定的指导意义。



J. Mat. Chem. B, 5 (2017) 7591-7597.

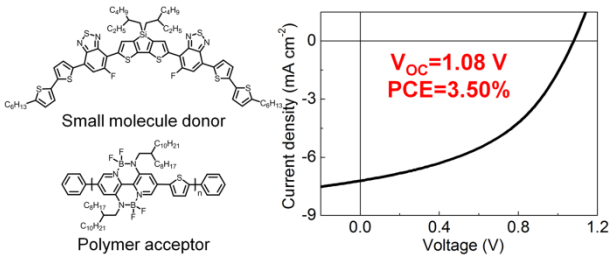
16. Organic solar cells based on a polymer acceptor a small molecule donor with a high open-circuit voltage

Zijian Zhang, Zicheng Ding, Xiaojing Long, Chuong Dou, Jun Liu*, Lixiang Wang

J MATER CHEM C, 5(27), 6812-6819, 2017.

基于小分子给体/高分子受体的有机太阳能电池的能量转换效率（PCE）低于 5%，其原因在于尝试的小分子给体/高分子受体对数量较少。目前，在小分子给体/高分子受体有机太阳能电池中，广泛使用的高分子受体为基于萘二酰亚胺缺电子单元的 N2200，但其 LUMO 能级较低（LUMO～-3.90 eV），导致器件的开路电压（V_{OC}）较低。另外，N2200 的激子扩散长度较小，限制了器件的短路电流和填充因子。因此，采用新的高分子受体，小分子给体/高分子受体有机太阳能电池的性能可能进一步提升。

在前期工作中，我们开发了一类基于硼氮配位键（B←N）的新型缺电子单元，双硼氮桥联联吡啶（BNBP），并利用该单元发展出系列高分子电子受体材料。在这部分工作中，我们利用 BNBP 与单噻吩的共聚物 P-BNBP-T（LUMO～-3.50 eV）作为电子受体，商业化的小分子 *p*-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ 作为电子给体，制备小分子给体/高分子受体有机太阳能电池器件。其 V_{OC} 可达 1.08 V，比其他基于 *p*-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ 的电池器件高约 0.3 V。利用氯苯/1，8-二碘辛烷混合溶剂加工活性层，*p*-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ 形成小尺寸晶区的连续网络，极大的提高了激子解离效率和电荷迁移率，最终器件的 PCE 可达 3.50%，该 PCE 高于其他基于 *p*-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ 给体/高分子受体的电池体系。研究结果说明，基于 BNBP 的高分子受体，可有效提高小分子给体/高分子受体有机太阳能电池的性能。



J. Mater. Chem. C, 5(27), 6812-6819, 2017.

17. Tuning molecule diffusion to control the phase separation of the p-DTS(FBTTh2)(2)/EP-PDI blend system via thermal annealing

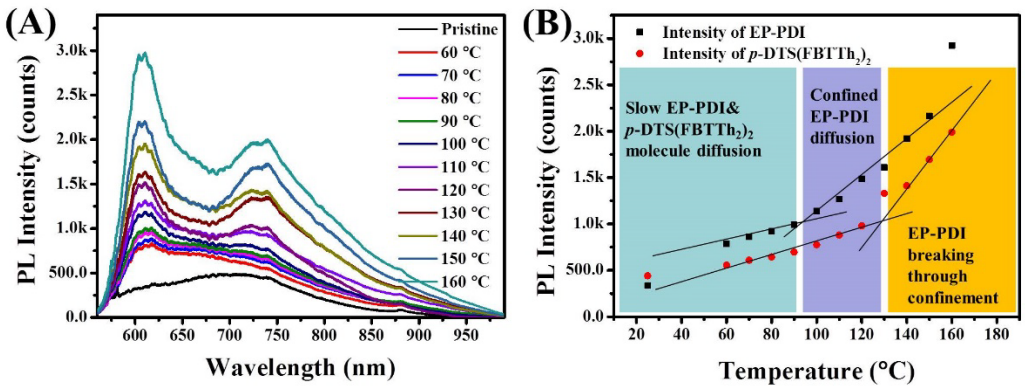
Qiuju Liang, Jie Han, Chunpeng Song, Zaiyu Wang, Jingming Xin, Xinhong Yu, Zhiyuan Xie, Wei Ma*, Jiangang Liu*, Yanchun Han*

J MATER CHEM C, 5(27), 6842-6851, 2017.

有机光伏电池活性层需要形成纳米级互穿网络结构以确保激子分离及载流子传输效率。然而，在相容性较好的非富勒烯共混体系（如 p-DTS(FBTTh2)2/EP-PDI）共混后会抑制各自的 π - π 堆叠，形成无序共混薄膜，无法形成互穿网络结构[2]。本工作通过调控 p-DTS(FBTTh2)2/EP-PDI 共混体系相对分子扩散速率构建结晶小分子共混体系互穿网络结构。

以 p-DTS(FBTTh2)2/EP-PDI 6:4 为例如图 1(A)，p-DTS(FBTTh2)2/EP-PDI 共混薄膜荧光猝灭非常严重，薄膜几乎无相分离结构。热退火温度 T 升高，EP-PDI 及 p-DTS(FBTTh2)2 荧光信号增强，表明薄膜相分离程度增加。EP-PDI 及 p-DTS(FBTTh2)2 荧光强度相对于 T 如图 1(B)所示，两者变化曲线按照斜率均可以分为两段：对于 EP-PDI，T < 90 ℃时，分子扩

散慢，T > 90 ℃，分子扩散快；对于 p-DTS(FBTTh2)2，T < 130 ℃，分子扩散慢，T > 130 ℃，分子扩散变快。结合两者曲线，可以将扩散速率分为以下三个阶段：T < 90 ℃，两种分子均扩散慢，此时薄膜无明显相分离结构；当 90 ℃ < T < 130 ℃，EP-PDI 分子运动快，而 p-DTS(FBTTh2)2 结晶形成网络骨架结构，限制 EP-PDI 分子扩散，形成双连续结构；T > 130 ℃，两种分子均扩散快，EP-PDI 突破限制，形成大尺寸相分离。

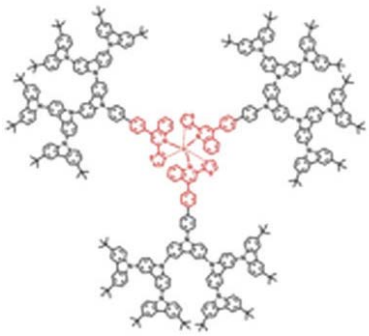


18. Solution processable red iridium dendrimers containing oligocarbazole dendrons for efficient nondoped doped phosphorescent OLEDs

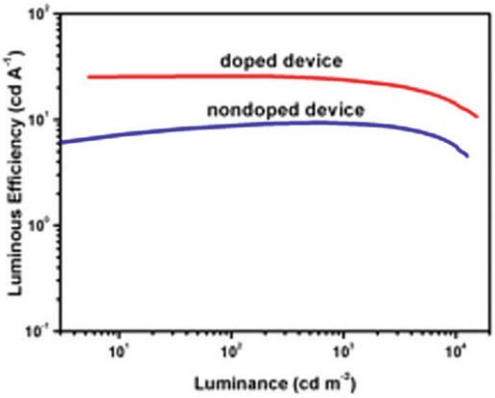
Lei Zhao, Shumeng Wang, Jianhong Lu, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*

J MATER CHEM C, 5(37), 9753-9760, 2017.

金属有机配合物作为磷光电致发光材料，既可以利用单线态激子又可以利用三线态激子发光，因此，内量子效率可达 100%。但磷光材料具有强的浓度淬灭效应，一般需要以较低的掺杂含量（<5%）掺杂在合适的主体材料中从而获得较高的器件性能。但是较低的掺杂含量带来器件制备方面的困难和较差的重现性。针对该问题，我们设计合成了以 2-噻吩奎宁基铱配合物为核，外围为咔唑树枝的树枝状红光磷光材料。研究发现，咔唑树枝的引入有效抑制分子间的相互作用和固态下的发光淬灭。基于该材料组装的非掺杂型磷光器件的最大外量子效率达到 10.5%（9.2cd/A，7.0lm/W），色坐标为（0.67，0.33）.而掺杂型磷光器件具有很宽的掺杂窗口，在 5-15 wt%的掺杂含量范围内，其器件最大电流效率的变化仅为 2.7%，其在 1000 尼特下，发光效率仍维持在 20.0cd/A 以上，表明具有较低的效率滚降。该结果已经达到蒸镀型小分子红光磷光材料的器件水平。



R-D3



J MATER CHEM C，5(37), 9753-9760, 2017

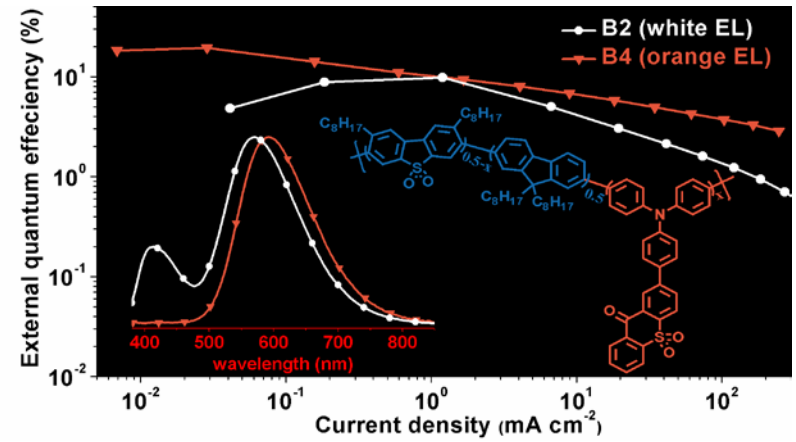
19. Bright white electroluminescence from a single polymer containing a thermally activated delayed fluorescence unit a solution-processed orange OLED approaching 20% external quantum efficiency

Yanjie Wang, Yunhui Zhu, Guohua Xie*, Hongmei Zhan, Chuluo Yang, Yanxiang Cheng*

J MATER CHEM C, 5(41), 10715-10720, 2017.

热诱导延迟荧光(TADF)材料可以通过分子内高效的反系间窜越、将三重态激子上转换成单重态激子，从而能够 100%地利用电致激子发光，因此，热诱导延迟荧光材料在有机发光二极管(OLED)领域有着广阔的应用前景。目前，TADF 聚合物 OLED 发光主要是蓝绿光到黄光区域，而橙光到红光区域材料未见报道，其主要原因是很难同时实现小的单重态和三重态能级差(ΔE_{ST})以保证所合成的聚合物具有 TADF 的特性和高的光致发光量子效率(PLQY)、使得所合成聚合物的 OLED 具有高效发光。导致上述问题的原因是，在能隙规则作用下，橙光和红光材料的非辐射内转换速率显著增加，导致 PLQY 急剧减小。

实现高效橙光和红光材料，首先是保证其具有高的 PLQY，即可以抑制其非辐射跃迁速率，而增加发光材料的刚性能够有效抑制非辐射跃迁速率，提高辐射跃迁速率。聚芴是一类具有高 PLQY 聚合物，源于其共轭主链导致的刚性结构，但聚芴由于共轭程度增加使其三重态能级较低，不能满足橙色 TADF 聚合物所需要的高三重态能级，导致聚合物不具有 TADF 性质。通过在聚芴中引入 S,S-二氧-二苯基噻吩基团能有效提高聚芴三重态能级，特别是芴单元与 S,S-二氧-二苯基噻吩单元交替聚合得到的聚合物三重态能级达到了 2.5 eV，满足了橙色 TADF 聚合物所需要的三重态能级，同时保证了聚合物具有高的 PLQY。



Journal of Material Chemistry C, 5(41), 10715-10720, **2017**.

基于上述思路，课题组设计合成了一系列不同 TADF 单元含量的共轭聚合物，这些聚合物继承了小分子化合物的 TADF 特性，拥有高的 PLQY，并表现为双色光致发光。电致发光器件评价表明：在非掺杂器件中，低 TADF 单元含量聚合物 PFSOTT0.05 和 PFSOTT0.1 为标准白色发光[CIE 为(0.32, 0.31)和(0.36, 0.36)]，这是首次利用 TADF 共轭聚合物实现白光发射。聚合物 PFSOTT2 不同比例掺杂于主体材料中的器件可以实现外量子效率达近 10%的暖白光发射(PFSOTT2:mCP = 10:90)；当掺杂比例为 PFSOTT2:mCP = 40:60 时，器件外量子效率达到 19.4%，呈现橙红光发射。其他聚合物的掺杂器件性能均有改善，启亮电压降低和亮度增加，器件效率提高 4-10 倍。这些研究结果表明，该聚合物结构设计原则可以应用于高效长波长 TADF 发光材料和溶液加工器件的进一步拓展。

20. Solvation Energy of Ions in Polymers: Effects of Chain Length and Connectivity on Saturated Dipoles near Ions

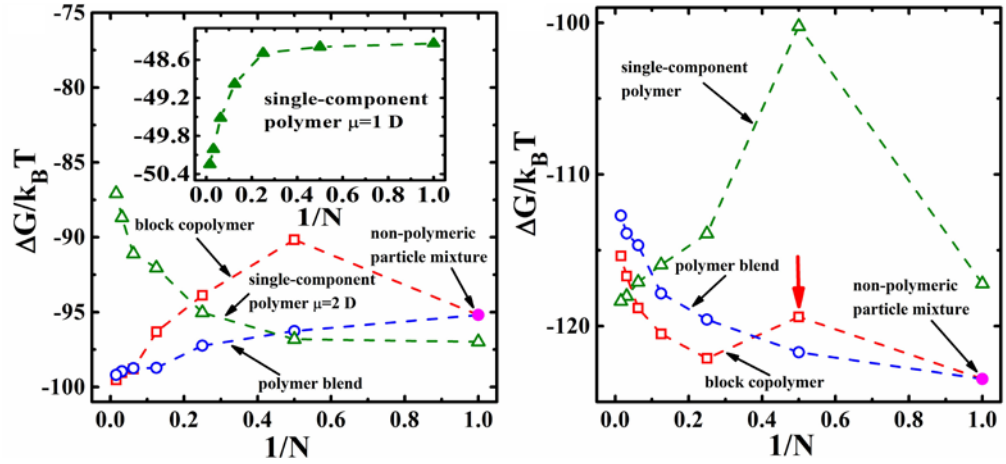
Lijun Liu, Issei Nakamura

J PHYS CHEM B, 121(14), 3142-3150, 2017

离子掺杂的高分子液体体系广泛存在于自然界和人类的工业生产中，其在材料、能源以及生物等多个领域中发挥关键作用，具有重要的研究价值。体系中的离子溶剂化是导致体系各种热力学性质变化的主要驱动力。Born 溶剂化能是描述离子溶剂化作用的一个重要的物理量。然而，Born 表达式将体系考虑成介电均一的体系，未考虑体系内离子周围偶极子重组效应导致的局部介电非均一性。另外，Born 表达式还忽略了高分子性质的影响，例如：链接性、链长和链的拓扑结构。因此 Born 表达式是真实溶剂化能的粗略近似。自洽场理论结果表明溶剂化能显著依赖于链接性和链长。但由于模拟方法的限制，自洽场理论难以对离子-偶极以

及偶极-偶极间的较强关联进行描述。因此，我们需要建立可用于研究介电非均一性体系的分子动力学方法，从分子水平理解离子的溶剂化行为。

我们构建并发展适用于研究体系介电非均一性质的粗粒化分子动力学模拟方法，借助该方法针对离子掺杂的非聚合液体体系、均聚物体系、混合聚合物体系以及嵌段共聚物体系内的离子溶剂化性质进行研究，阐述了高分子的链接性、链长和链的拓扑结构对高分子体系内离子溶剂化能的影响。由于从分子水平看，介电非均一的物理根源来自于离子周围偶极分子重组取向，我们的模拟通过链接偶极分子考虑高分子链的介电响应性质，保证了模拟方法在基本物理理论层面的正确性。不同体系内的离子溶剂化能如图所示：



J. Phys. Chem. B, 121, 3142-3150, **2017**

我们的结果表明离子的溶剂化能显著依赖于链长，这与传统的 Born 溶剂化能不同。同时，我们还阐述了非聚合物体系、均聚物体系、混合聚合物体系以及嵌段共聚物体系内离子溶剂化能的显著差别，表明链的拓扑结构也是影响离子溶剂化行为的重要因素。对于混合聚合物和嵌段共聚物体系，当偶极分子的偶极矩较小时，我们得到与平均场理论定性一致的结果；而当偶极分子偶极矩较大时，离子-偶极以及偶极-偶极间的较强关联导致了偶极子间链状结构的出现，我们得到与平均场理论定性不同的结果。我们的研究从分子水平揭示了高分子链性质对离子溶剂化能影响的分子机理，为相关的实验研究和材料制备提供理论支持。

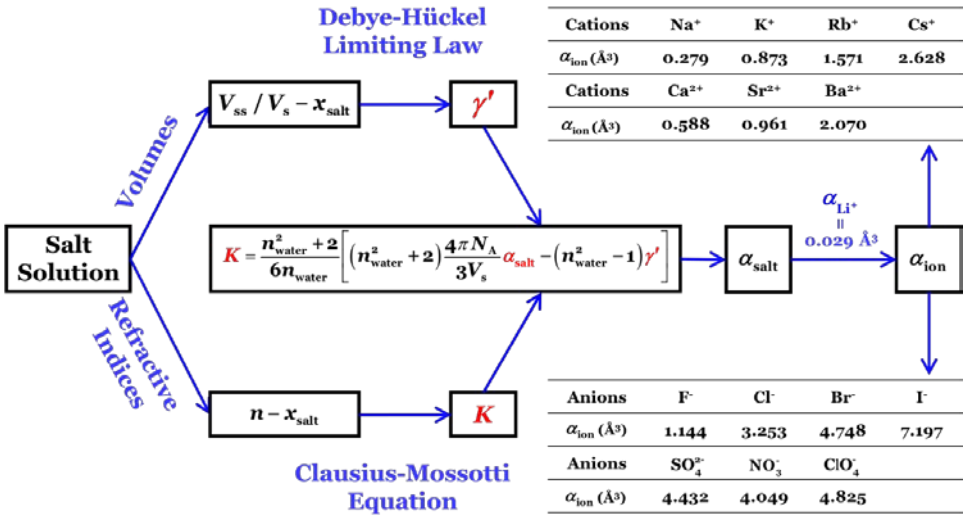
21. Accurate determination of ion polarizabilities in aqueous solutions

Minglun Li, Bilin Zhuang, Yuyuan Lu*, ZhenGang Wang*, Lijia An

J PHYS CHEM B, 121(26), 6416-6424, 2017.

随着电化学和物理化学由定性或半定量逐渐向定量方向发展，人们对离子极化率精度的要求越来越高，特别在生物物理领域，人们发现了著名的特殊离子效应（Hofmeister 系列），

很多近期重要研究成果表明该效应可能与离子极化率相关，然而，缺乏与之相对应的精准数值。因此，迫切需要一张系统而精准的离子极化率数值表。



Cations	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
α_{ion} (Å³)	0.279	0.873	1.571	2.628
Cations	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	
α_{ion} (Å³)	0.588	0.961	2.070	

Anions	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
α_{ion} (Å³)	1.144	3.253	4.748	7.197
Anions	SO_4^{2-}	NO_3^-	ClO_4^-	
α_{ion} (Å³)	4.432	4.049	4.825	

基于我们提出的含盐折光指数方程（该方程组合了 Clausius-Mossotti 方程和 Debye-Hückel 极限定律，预言在低盐浓度下折光指数与盐浓度成正比），提出了一种精准测量溶液中盐离子极化率的方法，通过对常见的 32 种强电解质盐的多样本测量，克服了通用方法中使用近一个世纪以来测量偏差较大的弊端，获得了目前最精准、最全面的常见强电解质无机盐离子极化率的数值表。此外，我们还研究了离子极化率的影响因素。结果表明：在实验温度范围内，随着温度升高，离子极化率轻微降低；对于一价盐，离子极化率与离子的体积之间存在线性关系，而该线性关系不适用于二价离子；对于体积较大的离子，离子极化率与离子核电荷数平方之间存在线性关系，与 Krishnamurti 的观点不同，而该线性关系不适用于小离子。

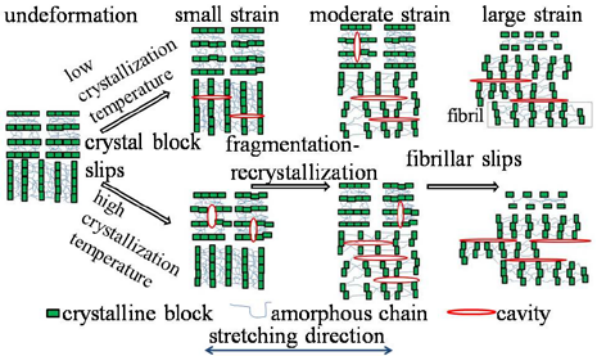
22. Crystallization temperature dependence of cavitation plastic flow in the tensile deformation of poly(epsilon-caprolactone)

Zhiyong Jiang*, Ran Chen, Ying Lu, Ben Whiteside, Phil Coates, Zhonghua Wu, Yongfeng Men*

J PHYS CHEM B, 121(27), 6673-6684, 2017.

结晶高分子材料在使用过程中往往受到外力的作用，对其在力场作用下的微观结构演化行为的研究是理解其服役状态和失效机理的基础。因此对高分子材料形变机理的研究一直是高分子物理关注的焦点问题之一。高分子材料的力学性能在很大程度取决于微观结构和形态，而微观结构和形态的调控可以通过改变结晶条件来实现。聚己内酯(PCL)是一类具有极大的伸展性和可低温成型等特点的生物医用材料，可通过控制结晶温度获得微观结构明确的研究对象，是研究和建立凝聚态结构和宏观力学性能关系的理想模型。

为了揭示塑性形变和空洞化在拉伸形变过程中的相互作用关系，门永锋课题组利用跨尺度的 X 射线散射方法（广角、小角及超小角 X 射线散射）原位研究了不同温度等温结晶的聚己内酯在拉伸作用下分子链、片晶以及微孔等微观结构的演化过程，具体的分子机理如图所示：



Journal of Physical Chemistry B, 121(27),6673-6684, **2017**

实验结果证明微孔的初始取向依赖于样品的等温结晶温度。结晶温度的升高有效的降低了缠结的非晶区网络的模量，因而微孔的取向逐步从平行于拉伸方向转变为垂直于拉伸方向。然后以沿拉伸方向取向的圆柱为模型对微孔的散射图案进行拟合，成功地获得了不同应变下的微孔的长度和半径，证实微孔一经发生便远大于片晶间的非晶区尺寸，表明微孔在引发阶段就贯穿于相邻的几个片晶和非晶层中，而不是仅仅局限于片晶间的非晶区中。广角 X 射线散射实验发现部分的分子链在经历大形变拉伸后仍垂直于拉伸方向，进一步支持空洞化发生在法向方向垂直于拉伸方向的片晶中。小角 X 射线散射实验的结果揭示了片晶的长周期在中等应变时与初始结构形态及空洞化程度无关，证实了球晶-微纤结构转变的熔融-重结晶机理。在大应变时，由于微孔有效的降低了相邻微纤之间的系带分子数量以及相互作用力，微纤间的相互滑移导致非晶层中高度取向的分子链发生部分的应力松弛.这部分工作的研究结果将为理解高分子材料的力学断裂机理提供有益的理论指导。

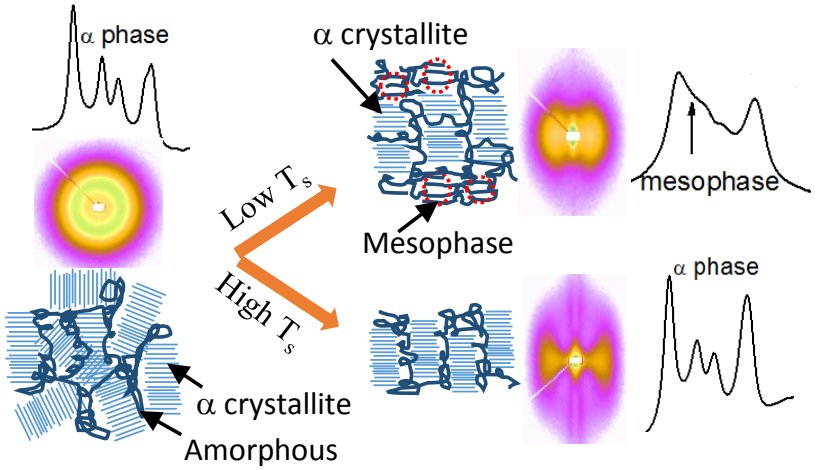
23. Stretching temperature dependency of fibrillation process in isotactic polypropylene

Ying Lu*, Ran Chen, Jiayi Zhao, Zhiyong Jiang, Yongfeng Men*

J PHYS CHEM B, 121(28), 6969-6978, 2017.

半结晶聚合物在拉伸过程中，小形变时由片晶内及片晶间的滑移主导，而随后由熔融重结晶机理诱导旧片晶的破碎及新片晶的生成。新片晶生成后，沿拉伸方向排列形成有序取向的纤维晶结构，而新生成的纤维晶的厚度只与拉伸温度有关，与样品的初始结构无关。将等

规聚丙烯于冰水中淬火，然后在不同温度下退火，此后在不同温度下拉伸此系列退火样品，发现纤维晶的生成不仅与拉伸温度有关还与退火温度有关。具体结果如下图所示：



在较低温度拉伸退火样品时，退火温度越低，其片晶越容易破坏并形成介晶相纤维晶。对于退火温度较高的样品，拉伸过程中其原始片晶逐渐破坏，但是由于低温时，受分子链活动能力的限制，其破坏的片晶仍保留着原始片晶的一些信息。在等同真应变下，不能像低温退火样品的薄片晶那样转化成介晶相。故退火温度较高的样品在低温拉伸时会形成介晶相与α相共存的纤维晶。但是，随着拉伸进一步的进行，此类较厚的片晶最终也会全部转变成介晶相纤维晶。

随着拉伸温度的升高，退火温度对样品拉伸过程中纤维晶的形成影响越来越小。归因于拉伸温度升高，分子链活动能力增强，原始片晶能全部破坏并且转变成稳定的α晶纤维晶。

此结果表明样品在拉伸时内部经历的纤维化过程由熔融重结晶机理控制。受分子链活动能力的限制，在同一拉伸温度下较厚的样品需要更大的应力去破碎重结晶。破坏片晶的应力在低温拉伸样品时尤为重要。只有样品被破坏后，在足够的分子链活动能力下才能生成新的晶体。当拉伸温度升高到一定程度，分子链活动能力足够强，无论样品多厚，都能在此温度下被破坏并生成新的稳定晶体。因此新生成的结构只与拉伸温度有关，即拉伸过程中新片晶的生成由熔融重结晶机理主导。

24. Inorganic nanoparticle induced morphological transition for confined self-assembly of block copolymers within emulsion droplets

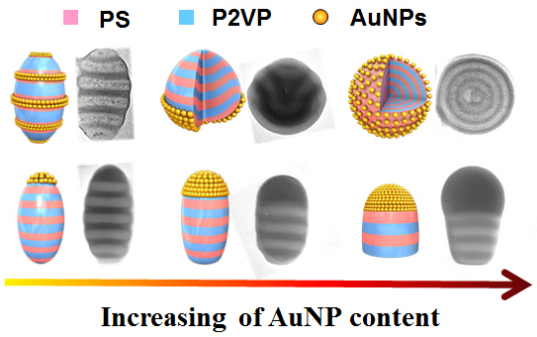
Yan Zhang, Yun He, Nan Yan*, Yutian Zhu*, Yuexin Hu

J PHYS CHEM B, 121(35), 8417-8425, 2017.

嵌段共聚物（BCPs）自组装可以制备得到规则的有序纳米结构，在催化、电子器件、药物传输等诸多领域有极其重要的应用价值，引起了众多科研工作者的广泛关注。当嵌段共聚物的自组装发生在受限空间内，受限效应可以使嵌段共聚物组装形成众多非受限条件下不能获得的组装结构。基于受限空间的维度，BCPs 自组装可以分为一维（1D）平板狭缝受限、二维（2D）孔道受限和三维（3D）球形受限。与 1D 和 2D 受限相比较，3D 受限能够打破材料原有对称结构，制备得到在本体或者 1D 和 2D 受限中无法得到的新奇纳米结构。在实验上，已经可以通过自组织沉淀法或者乳液法实现 3D 球形受限。采用乳液法可以将 BCPs 受限于乳液液滴中，通过控制 BCPs 自身性质和受限程度、界面性质，能够制备得到外部形态和内部微观结构可调控的 BCPs 组装结构。

另一方面，将无机纳米粒子引入到 BCPs 基体中，可以共组装形成新颖的多功能杂化纳米材料，能够有效地结合各组分的优点。众所周知，杂化纳米材料的整体性质不仅和引入的功能性纳米粒子的固有性质高度相关，而且与杂化纳米材料的相分离结构及纳米粒子在 BCPs 基体中的空间分布有很大关系。因此，目前许多研究工作都集中在如何实现纳米粒子在聚合物基体中可控分布。此外，已有文献报道无机纳米粒子的引入不单单增加了杂化纳米材料的功能性，还能够诱导 BCPs 基体发生形貌转变。然而，对于纳米粒子的各种参数，例如纳米粒子尺寸、含量、表面化学性质等，如何影响嵌段共聚物的内部相分离结构和形貌转变，目前仍然缺乏系统研究。

在本工作中我们采用乳液法来实现金纳米粒子（AuNPs）与聚苯乙烯-*b*-聚（2-乙烯基吡啶）（polystyrene-*b*-poly (2-vinyl pyridine), PS_{57k}-*b*-$P2VP_{57k}$）共组装，主要研究 AuNPs 的尺寸和含量对嵌段共聚物 PS_{57k}-*b*-$P2VP_{57k}$ 组装结构及 AuNPs 在共聚物组装体中空间分布的影响规律。



J. Phys. Chem. B 121, 8417−8425, 2017

我们研究结果表明，在 BCP 三维乳液受限组装过程中，AuNPs 的引入会导致组装结构与形貌发生相应转变，进而可以实现杂化组装结构的可控调节。我们发现调节受限共组装体系中 AuNPs 的含量，可以准确调控嵌段共聚物与油/水界面之间的界面作用，从而诱导嵌段共聚物自组装结构从蚕蛹状到花蕾状，最后到洋葱状的形貌转变，如上图所示。

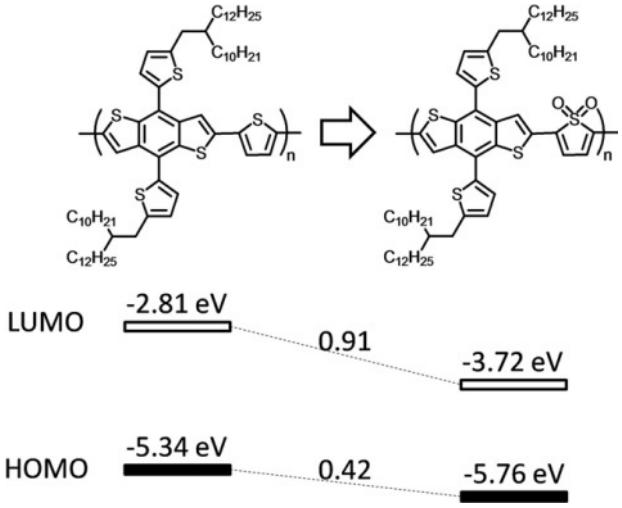
25. A new polymer electron acceptor based on thiophene-s,s-dioxide unit for organic photovoltaics

Bin Meng, Junhui Miao, Jun Liu*, Lixiang Wang*

MACROMOL RAPID COMM, 38, 1700505, 2017

相对于大量开发的高分子电子给体材料，高分子电子受体材料的种类少、数量少。已有的高效高分子电子受体材料的分子设计策略，一是基于酰亚胺结构（例如苝二酰亚胺单元或萘二酰亚胺单元），二是基于硼氮配位键。发展新的高分子电子受体材料设计方法及体系，将有利于进一步推动高分子太阳能电池领域的发展。

噻吩砜结构具有大幅度降低共轭体系能级以及减小带隙的作用，适合用于设计高分子电子受体材料。鉴于此，我们提出一种新的高分子电子受体材料设计思路，即通过共聚的方法将噻吩砜引入到共轭骨架中。具体实施中，我们将噻吩砜单元与苯并二噻吩单元进行交替共聚，合成了含噻吩砜结构的高分子共轭聚合物，同时合成了噻吩和苯并二噻吩交替共聚的聚合物以作对比。噻吩砜的引入，使共轭高分子的 LUMO 和 HOMO 能级分别降低了 0.91 eV 和 0.42 eV，能级与经典受体材料 $PC_{61}BM$ 的能级接近。因此，在共轭骨架中用噻吩砜单元取代噻吩单元，将一个典型的高分子电子给体材料转变为了电子受体材料。同时，噻吩砜使材料的吸收光谱红移了 110 nm，更有利于充分吸收太阳光。与经典小分子给体 *p*-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ 共混制备了高分子太阳能电池器件，初步实现了 0.64%的能量转换效率。以上结果说明噻吩砜聚合物可以用于高分子电子受体材料，并证明了基于噻吩砜结构设计开发高分子电子受体材料的思路是可行的。



Macromol. Rapid Commun., 38, 1700505, 2017.

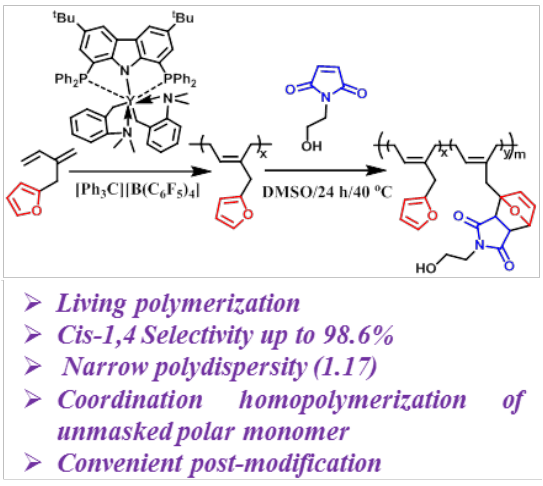
26. Highly cis-1,4 selective living polymerization of unmasked polar 2-(2-methylidenebut-3-enyl)furan diels-alder addition

Shiyu Long, Fei Lin, Changguang Yao, Dongmei Cui*

MACROMOL RAPID COMM, 38(17), 1700227, 2017.

合成橡胶由于其优异的弹性性质以及低廉的成本，已被广泛应用于日常生活中的方方面面。其本身是由非极性的碳，氢两种元素所构成，导致材料极性低难以与其它极性材料相容，这样就限制了它在更多领域的应用。通常研究者们会通过后功能化改性以及与极性单体直接共聚这两种方法来改善橡胶材料的极性。后功能化改性是目前普遍应用的方法，往往需要通过辐射，等离子体等手段使聚合物上碳氢键断开从而接枝极性基团，在这个过程中可能会破坏合成橡胶主链上的双键，进而破坏其弹性性质。与极性单体直接共聚则可以完美避免上述方法的缺陷，但是由于在配位聚合中，极性基团极大可能会与催化剂中心金属牢固配位，使催化剂失活。所以多年来，在这一领域研究进展十分缓慢。

2016 年，我们课题组取得了突破，率先报道了异戊二烯与 2-(4-甲氧基苯基)-1，3-丁二烯的高顺 1，4 选择性共聚合。与此同时，德国 Mecking 课题组也报道了丁二烯与极性丁二烯的高立体选择性聚合，得到了含氧，氮，硫等元素的极性聚丁二烯。



Macromol Rapid Comm 2017, 38.

我们合成了一种新的共轭双烯烃单体 2-呋喃基-1，3-丁二烯，并通过 PNP 型稀土催化剂催化其聚合，聚合活性非常高，且得到的聚合物具有高的顺 1，4 选择性(>98.6%)。尤其令人惊喜的是通过动力学研究我们发现聚合体系具有活性聚合的特征。这是第一例对于极性双烯烃单体的活性聚合。并且由于侧链带有呋喃基团，通过 D-A 加成反应我们成功将羟基基团接枝到聚合物侧链。示意图如下：

本论文的创新点: 第一，通过配位聚合方法得到了高顺 1，4 选择性的聚（2-呋喃基-1，3-丁二烯），且是第一例极性双烯烃单体的配位活性聚合；第二，侧链呋喃基团与马来酸酐的 D-A 加成反应使得羟基基团被成功接枝到聚合物侧链，得到带有羟基的极性聚异戊二烯。

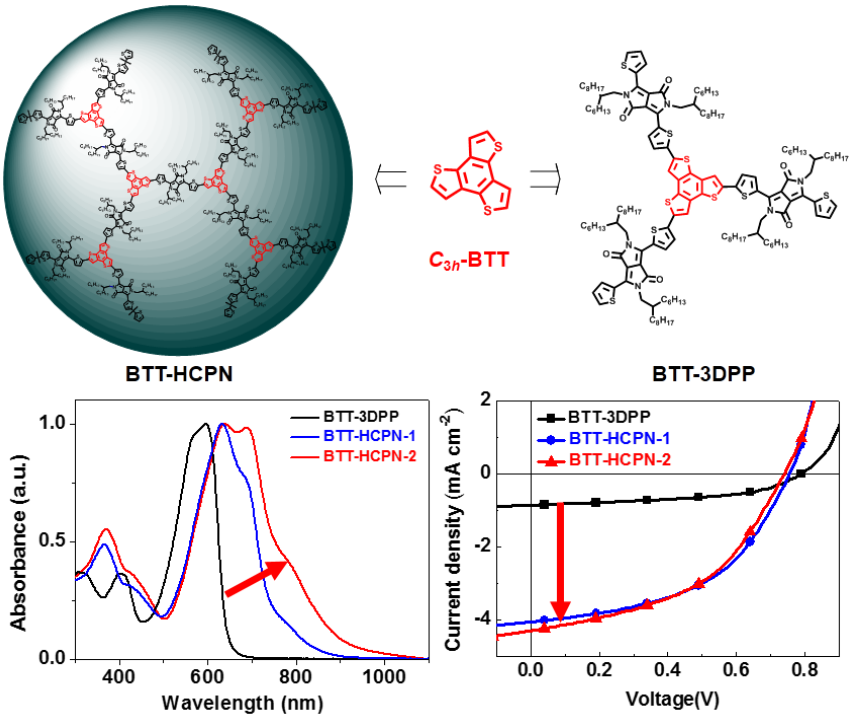
27. Solution-Processable Hyperbranched Conjugated Polymer Nanoparticles Based on C3h-Symmetric Benzotrithiophene for Polymer Solar Cells

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

MACROMOL RAPID COMM, 38(18), 1700001, 2017.

由于具有宽吸收和强光捕获能力，给体-受体（D-A）型窄带隙共轭聚合物材料目前广泛应用于体异质结有机太阳能电池中。在 D-A 型共轭聚合物中，引入 π-共轭的的大平面刚性单元，不仅可以调节聚合物的带隙和能级，还能增强分子间的 π-π 相互作用，提高电荷传输性能。如苯并双噻吩（BDT）单元是目前公认的构建的 D-A 共轭聚合物最有效的给体单元之一。类似于 BDT，苯并三噻吩（BTT）单元是具有更大平面的富硫 π-共轭稠环单元，可以作为构建 D-A 型共轭聚合物的给体单元。目前，已经报道了基于非对称的 BTT 和 C_{2v}-对称的 BTT 所构建的线型 D-A 共轭聚合物。而与非对称和 C_{2v}-对称的 BTT 相比，C_{3h}-对称的 BTT（C_{3h}-BTT）作为构建单元，不仅能拓展二维分子共轭，更加有利于 π-π 堆积，还能形成三维分子结构，制备星型分子，树枝状分子以及超支化聚合物等。然而目前，受限于难于加工的缺点，C_{3h}-BTT 仅用于制备星型分子和树枝状分子，而 D-A 超支化共轭聚合物还没有被开发。此外，基于 C_{3h}-BTT 的星型分子虽然具有良好的平面性和拓展的二维共轭骨架，但在太阳能电池中仍表现出非常低的能量转化效率。

为了解决基于 C_{3h}-BTT 单元的 D-A 超支化共轭聚合物的溶液加工问题，实现其在有机太阳能电池中的应用，王利祥课题组开发出细乳液 Stille 聚合反应，首次制备出以 C_{3h}-BTT 为给体单元，吡咯并吡咯二酮(DPP)为受体单元的可溶液加工的 D-A 型窄带隙超支化共轭聚合物纳米粒子（BTT-HCPNs）。BTT-HCPNs 可分散与氯仿、氯苯等溶剂中，有效解决了这类超支化共轭聚合物溶液加工的问题。通过控制反应时间，纳米粒子尺寸得以调节。BTT-HCPNs 宽吸收和窄带隙的特点，以及与 $PC_{71}BM$ 匹配的能级，适用于有机太阳能电池的给体材料。同时，与星型小分子 BTT-3DPP 相比，其光学带隙变窄，吸收光谱显著红移，能够有效改善太阳能电池器件的短路电流和能量转换效率。如图所示：



研究结果表明，BTT-HCPNs 半峰宽可达 234 nm，吸收边带拓展到 1000 nm，光学带隙为 1.38eV。作为给体材料，BTT-HCPNs 与 $PC_{71}BM$ 所制备的太阳能电池器件，在优化条件下，Voc 为 0.74V，Jsc 为 4.27 mA cm^{-1}，FF 为 46.2%，PCE 为 1.51%。星型分子 BTT-3DPP 的带隙为 1.83eV， 所制备的太阳能电池器件 PCE 仅为 0.31%。与之相比，BTT-HCPNs 有效的光捕获和更合适的活性层形貌，有效提升了太阳能电池的能量转换效率。

28. Intercrystalline links determined kinetics of form ii to i polymorphic transition in polybutene-1

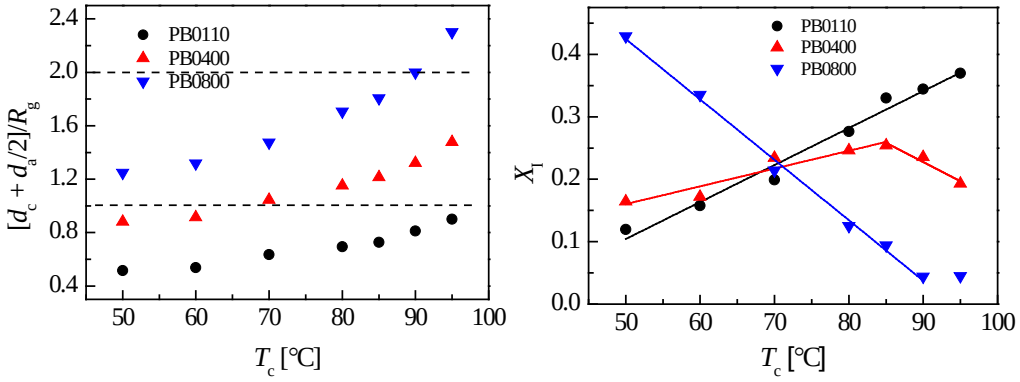
Yongna Qiao, Yongfeng Men*

MACROMOLECULES, 50(14), 5490-5497, 2017.

聚丁烯-1 材料制品具有良好的机械性能和耐热蠕变性，但具有多种晶型。聚丁烯-1 从熔体结晶首先快速结晶生成晶型 II，随后进行自发且不可逆的晶型转变得到晶型 I。完成晶型转变需要数周的时间，由于两晶型晶体结构不同，转变前后也会发生体积收缩并产生不均匀应力，大大阻碍了聚丁烯-1 材料的广泛应用。因此，研究影响该晶型转变动力学的因素具有重要的学术意义与应用价值。

为研究聚丁烯-1 晶型转变动力学对片晶间联系分子的依赖性，并揭示其内部机理，门永锋课题组选用三个不同分子量的聚丁烯-1 样品，使其在一系列不同的温度下等温结晶，得到不同片晶厚度及非晶区联系分子含量的晶型 II 样品。并利用同步辐射小角 X 射线散射（SAXS）

技术首次测得了上述晶型 II 样品的片晶厚度(d_c)、非晶厚度(d_a)及长周期(d_{ac})。片晶间联系分子（系带分子和缠结环）的含量可通过[d_c+d_a/2]与均方回转半径 R_g 的比值来估算。形成系带分子需要一条链贯穿两个相邻的片晶，需满足条件[d_c+d_a/2]/R_g 小于 1；当比值大于 1，仍有机会形成缠结环，但形成的几率随结晶温度升高而减小，当比值大于 2 则完全不能形成联系分子。不同温度结晶的三个聚丁烯-1 的[d_c+d_a/2]/R_g 值如左图所示。



Macromolecules, 50(14), 5490-5497, **2017**

为对比上述样品的晶型转变速率，将这些样品在相同的温度下退火相同的时间，用 DSC 熔融曲线记录该条件下退火后的两晶型含量，从而计算得到转化程度，如右图所示。高分子量 PB0110 的转化率随结晶温度的升高而增大，相反，低分子量 PB0800 的转化率却与结晶温度呈负相关，中间分子量的 PB0400 在低结晶温度区域有与 PB0110 相似变化趋势，在高温区表现出与 PB0800 相似的趋势。这是由于高分子量 PB0110 样品在整个温度范围内非晶区均存在足够的联系分子，随结晶温度增大，降温至低温成核温度过程中非晶部分收缩增大，使晶区受到更大的附加应力，有效加速了成核，增大了成核密度，促进了晶型转变的快速进行。随结晶温度增大，低分子量 PB0800 的片晶厚度增大，能产生系带分子的分子链数量减少，因此降温过程中的附加应力减少，成核密度下降，总转化率降低。该研究证实了聚丁烯-1 晶型 II 到晶型 I 的转变动力学存在分子量依赖性，建立了片晶间联系分子与晶型转变速率的联系，该结果为工业界设计制备合适的产品体系提供依据。

29. Shape diffusion of circular polyelectrolytes in salt-free dilute solutions comparison with linear polyelectrolytes

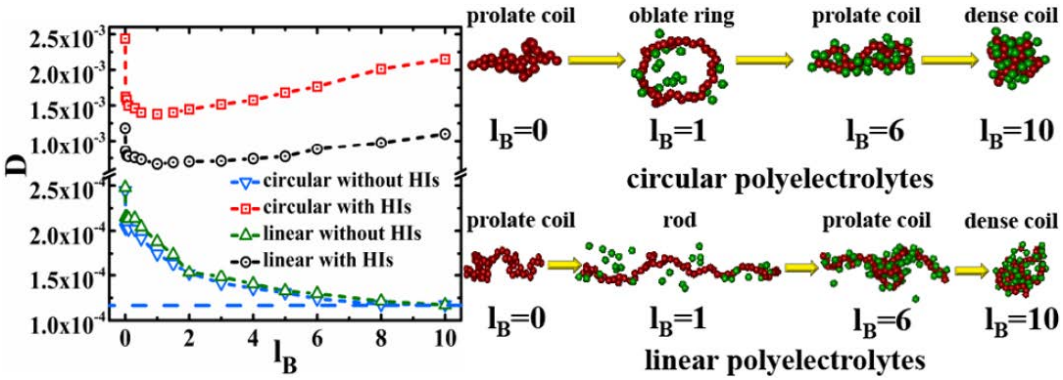
Lijun Liu, Wenduo Chen, Jizhong Chen*

MACROMOLECULES, 50(17), 6659-6667, 2017.

聚电解质是一类能够溶解在极性溶剂中的带电高分子。由于带电粒子间的长程静电相互

作用，聚电解质溶液表现出与中性高分子不同的物理性质。在以往的模拟研究中，人们关注的多是线形聚电解质。与线形聚电解质相比，由于拓扑结构的不同，环形聚电解质表现出不同的结构性质和动力学行为，但目前对环形聚电解质的研究还几乎是一片空白。环形聚电解质广泛地存在于生命体中，例如：环形 DNA 分子、肌动蛋白、多糖、病毒质粒等。因此，环形聚电解质的动力学行为与生命活动密切相关。聚电解质的模拟研究主要集中在其构象转变方面，鲜有工作对考虑了流体力学相互作用的环形聚电解质的动力学行为进行研究。平衡态下聚电解质的动力学行为不仅依赖于粒子间的静电相互作用，而且依赖于带电粒子间的流体力学相互作用。在聚电解质动力学行为的研究中存在的难题是：长程流体力学相互作用和静电相互作用的耦合影响使问题复杂化，而二者长程相互作用的本质同时又增加了计算难度。

我们采用分子动力学与多粒子碰撞动力学相结合的方法研究无盐稀溶液中环形和线形聚电解质的构形变化和扩散行为，该方法本身自然包含流体力学相互作用。我们考虑了链长、链的拓扑结构、长程静电相互作用和流体力学相互作用的影响，揭示静电作用对环形和线形聚电解质构象行为的影响以及长程静电和流体力学的耦合作用对环形和线形聚电解质扩散行为的影响。环形与线形聚电解质在不同静电相互作用强度下的扩散系数和构象变化。



Macromolecules, 50, 6659-6667, **2017**

我们的研究结果表明，与线性聚电解质相比，环形聚电解质展现出更加复杂的形状变化行为。随着静电相互作用的增强，环形聚电解质的形状从扁长的团状转变成扁圆的环状，经历扁长的团状后塌缩为紧密的球状；而线形聚电解质的形状从扁长的团状转变成拉伸的棍状，经历扁长的团状后塌缩为紧密的球状。我们阐述了流体力学和静电耦合作用对聚电解质链扩散行为的影响。由于反离子凝聚和相应链尺寸的变化，当不考虑流体力学相互作用时，链的扩散系数展现几乎单调变化的行为，这可以通过 Rouse 模型进行理解；而当考虑流体力学相互作用后，链的扩散系数展现出现减小后增加的变化行为，这符合 Zimm 模型的描述。

我们的研究结果纠正了对聚电解质扩散行为的一些错误认识，明晰了长程流体力学相互作用和静电相互作用耦合影响链动力学的基本规律。

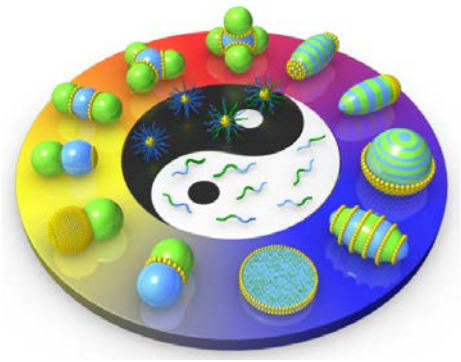
30. Controllable location of inorganic nanoparticles on block copolymer self-assembled scaffolds by tailoring the entropy enthalpy contributions

Nan Yan, Yan Zhang, Yun He, Yutian Zhu*, Wei Jiang

MACROMOLECULES, 50(17), 6771-6778, 2017.

嵌段共聚物（BCPs）与功能性无机纳米粒子共组装能够得到有机/无机杂化纳米材料，这种材料能够兼具聚合物良好的加工性和稳定性与纳米粒子多功能性于一体，在药物缓释、光热治疗、抗菌抗病毒、催化等领域具有广阔的应用前景。近些年来，人们发现将聚合物与无机纳米粒子引入到受限空间内，能够同时结合“自上而下”（模板法）和“自下而上”（自组装）两种方法的优势，制备得到几何形状可控并且具有新颖内部结构的纳米材料，引起了人们广泛关注和研究。然而，杂化材料的整体性能不仅依赖于各组分的性质，还取决于功能性无机纳米粒子在聚合物基体中的分布和排列。目前为止，在受限空间内，尤其是三维受限环境下精确实现功能性无机纳米粒子的分布和排列仍然具有较大挑战。

我们通过乳液法，将金纳米粒子（AuNPs）与聚苯乙烯-*b*-聚四乙烯基吡啶（polystyrene-*b*-poly(4-vinylpyridine)，PS-*b*-P4VP）、聚苯乙烯-*b*-聚二乙烯基吡啶（polystyrene-*b*-poly(2-vinylpyridine)，PS-*b*-P2VP）在氯仿乳液液滴内受限共组装，系统考察了熵和焓效应对AuNPs 在嵌段共聚物组装体中分布和排列的影响。我们发现利用熵和焓效应协同作用，不仅能精确控制 AuNPs 在各种形态各异的 BCP 组装体上的分布位置，并且首次实现了 AuNPs 在组装体表面的列阵排列，如下图所示：



Macromolecules 50, 6771−6778, 2017

综上，我们研究了嵌段共聚物与金纳米粒子在乳液受限环境下的共组装行为，得到了一系列结构新颖的有机/无机杂化组装结构，并且通过调控纳米粒子与聚合物之间的焓和熵作用，

实现对纳米粒子分布与排列的精确调控。

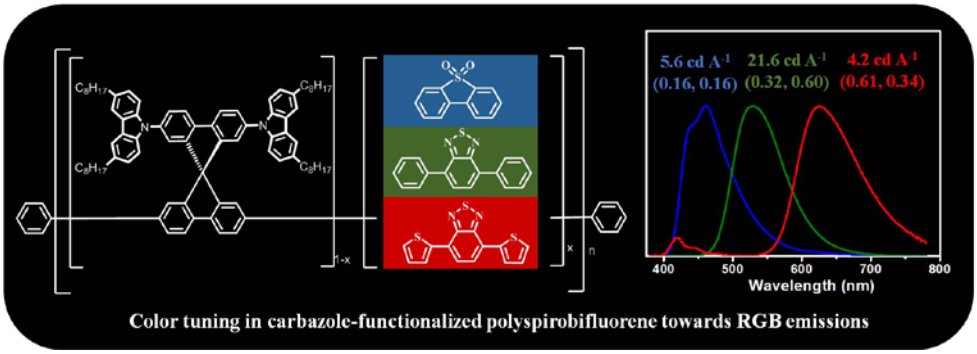
31. Efficient blue, green, red electroluminescence from carbazole-functionalized poly(spirobifluorene)s

Keyan Bai, Shumeng Wang, Lei Zhao, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*

MACROMOLECULES, 50(17), 6945-6953, 2017.

聚芴具有高的膜态荧光量子效率，一直被科学界认为是最有应用前景的蓝光材料。而且，其发射光谱通过在高分子主链或侧链中引入窄带隙发光单元可以调节到整个可见光范围。其中，文献报道了高效的红、绿和蓝光聚芴材料，效率高达 6.1，17.6 和 7.0 cd A^{-1}，色坐标为（0.62, 0.36），（0.37, 0.56）和（0.15, 1.17）。而作为同体系的光谱稳定（无芴酮缺陷和积激复合物）的聚螺芴高分子，报道的红、绿和蓝光效率只有 1.0，7.0 和 2.9 cd A^{-1}。相比于聚芴体系，这差强人意的器件性能归结于聚螺芴中致溶的烷氧基侧链结构单元。强给电子能力的烷氧基单元赋予高分子电荷转移态发射的性质，致使荧光量子效率降低和光谱红移。前期工作中，我们使用烷基咔唑单元代替烷氧基单元，发展了高效的咔唑基聚螺芴（PCzSF）材料。其中，聚螺芴中来源于侧链到主链的电荷转移作用被有效抑制，得到了高效的蓝光聚螺芴高分子材料。

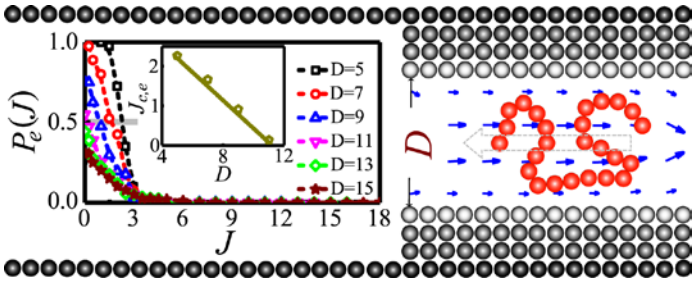
因此，为实现基于聚螺芴材料体系的全色显示，我们分别将 3,7-二苯并噻吩砜（3,7SO）、二苯基苯并噻二唑（DPBT）和二噻吩苯并噻二唑（DTBT）引入 PCzSF 主链上，发展了一系列高效的蓝、绿和红光聚螺芴三基色高分子，实现了整个可见光范围的光谱调节。我们详细研究了共聚单元含量对高分子电化学性质、光物理性质和器件性质的影响，揭示了材料结构与性能之间的构效关系。其中，PCzSF-3,7SO15、PCzSF-DPBT15 和 PCzSF-DTBT03 获得最佳的蓝、绿和红光器件数据，最大电流效率分别达到 5.6、21.6 和 4.4 cd A^{-1}，相应色坐标为（0.16, 0.16）、（0.32, 0.60）和（0.61, 0.34）。



32. Polymer escape from confining nanotube in reverse flow

Mingming Ding, Xiaozheng Duan*, Tongfei Shi*

MACROMOLECULES, 50(19), 7777-7782, 2017.



纳米尺度微流装置制备技术的快速发展提供了在单分子层次上研究高分子行为的新方法，其在生物技术以及医药等领域有着广泛的应用。本工作利用分子动力学与格子玻尔兹曼耦合的杂化数值模拟方法研究了高分子在相反流场下逃离受限纳米管道的动力学行为。模拟发现相反流场的存在极大改变了高分子的逃逸动力学行为，并证实存在一个负临界流量，即受限高分子可以克服流场的阻力，逃出较小的受限空间。结合标度理论，我们系统阐释了负临界流量的物理机制，其代表了受限自由能和流体力学作用力的平衡。此外，模拟还发现随着纳米管道内流量的增加，高分子的逃逸速度减慢，且逐渐开始沿管壁逃离。该工作为实现单分子的调控提供了可靠的计算与理论依据。

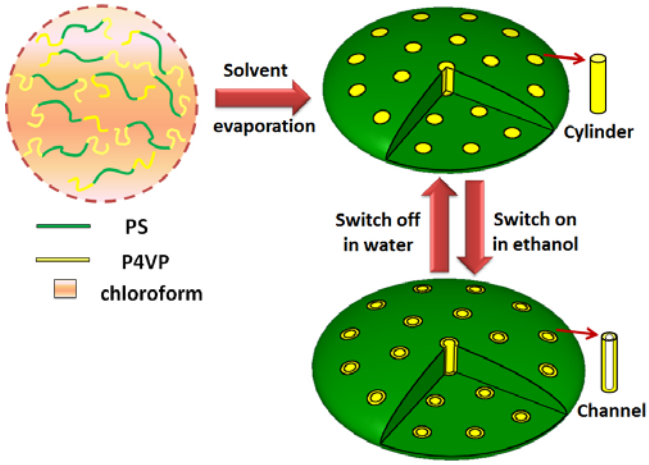
33. Self-assembly of block copolymers into sieve-like particles with arrayed switchable channels as scaffolds to guide the arrangement of gold nanoparticles

Yun He, Yan Zhang, Nan Yan*, Yutian Zhu*, Wei Jiang, Dean Shi*

NANOSCALE, 9(39), 15056-15061, 2017.

近年来，为了得到更丰富的纳米组装结构，研究者们科研人员尝试将嵌段共聚物引入受限环境中，进行受限自组装。与非受限条件相比，受限自组装有许多独特之处：一方面，受限条件对外界环境给组装体系的干扰有一定屏蔽作用；另一方面，受限环境可以为组装体系提供模板，形成长程有序结构。根据组装受限维度的不同，可将受限空间分为一维、二维以及三维受限。一维受限自组装相对简单，实验上主要通过将嵌段共聚物受限在两块平板之间来实现，而二维受限自组装主要是将嵌段共聚物引入到二维孔道内部进行组装。三维受限自组装指嵌段共聚物在三维空间内的组装，较常见的实施方法是将其引入乳液液滴之中，由于在封闭的液滴环境中聚合物链的受挫更加严重，因此能得到更多具有复杂相分离行为的组装结构。

在本工作中，我们将聚（4-乙烯基吡啶）-*b*-聚苯乙烯-*b*-聚 (4-乙烯基吡啶)（P4VP-*b*-PS-*b*-P4VP）三嵌段共聚物在氯仿中溶解之后，通过超声、高速搅拌等方法将聚合物氯仿溶液在含有水 CTAB 为表面活性剂的水溶液中乳化，使 P4VP-*b*-PS-*b*-P4VP 嵌段共聚物在三维乳液液滴内进行受限自组装，制备了一种结构新颖的凸透镜组装体，如下图所示。其中 P4VP 相区在该组装体中呈六角垂直柱状分布，有意思的是 P4VP 柱状相可以随着外部溶液的改变而打开或闭合（例如，在乙醇中 P4VP 柱会打开成为通孔结构，而在去离子水中则会闭合形成柱状相，如下图所示：），可作为溶剂响应性化学通道门。一般来说，具有刺激响应性通道的二维薄膜或者三维球，主要有层层组装、接枝聚合物刷、聚合物凝胶等复杂方法制备获得，而且大多存在孔径分布不均匀等缺陷。在本工作中，我们通过一步乳液法受限组装方法制备的纳米组装体就能够起到溶剂响应性开闭作用，并且孔径完全均一，为刺激响应性通道制备提供了一种新颖、有效、简单的方法。



Nanoscale, 9, 15056–15061, 2017

34. Efficient flexible polymer solar cells based on solution-processed reduced graphene oxide-Assisted silver nanowire transparent electrode

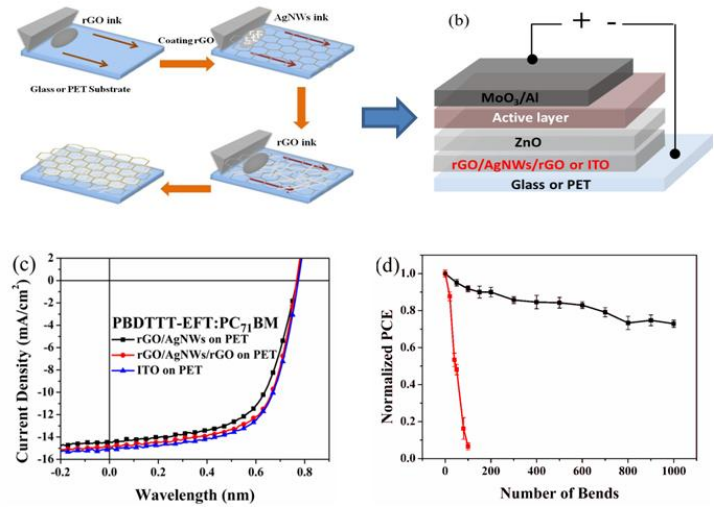
Xiaoqin Zhang, Jiang Wu, He Liu, Jiantai Wang, Xiaofei Zhao, Zhiyuan Xie*

ORG ELECTRON, 50, 255-263, 2017.

柔性透明电极在柔性光电子领域，比如柔性薄膜光伏电池、柔性 OLED 显示等方面有重要应用价值。通过银纳米线（AgNWs）制备的柔性透明导电电极，当面电阻值在 20 Ω/□左右时，在可见光谱区具有平均 80%以上的光透射率，使其在柔性光电子器件领域有着极大的应用潜力。使用 AgNWs 作为有机光伏电池的电极面临以下几个问题：首先，AgNWs 的直径通

常在 30nm 以上，AgNWs 交叉节点处的高度过大会导致过大的漏电流，从而降低电池性能；其次，AgNWs 在水氧条件下腐蚀速率非常快，严重降低 AgNW 的长期稳定性；AgNWs 之间接触松散会增加节点电阻，降低薄膜导电性。

为解决以上问题，我们提出了一种全溶液加工制备 AgNWs 透明电极的方法，将 AgNWs 和还原石墨烯氧化物（rGO）在较低热处理温度下通过多层刮涂的方式形成三明治式多层复合薄膜 rGO/AgNWs/rGO（rAr）。该 rAr 复合薄膜不仅可以制备在刚性基底（例如玻璃）上，还能制备在柔性基底（例如 PET）上。通过 rGO 与 AgNWs 间的电荷相互作用，rGO 层不仅能够使 AgNWs 网络结构接触紧密，降低节点电阻，还能提高 rAr 复合薄膜在空气中的稳定性。经过优化的透明导电复合薄膜，当薄膜电阻为 14.3Ω/□时，在 550nm 处的光透过率超过 90%。而且复合薄膜在空气中放置 30 天后，性能仅下降 6%左右。我们在 PET 衬底上制备了基于 rAr 复合透明电极的柔性聚合物太阳能电池（如下图），活性层以 PBDTTT-EFT 为给体，$PC_{71}BM$ 为受体，其能量转换效率达到 7.35%，与 ITO 做透明电极的柔性器件性能（PCE=7.50%）相当。但是以 rAr 为透明电极的电池，在弯曲(曲率半径为 5mm)1000 次后性能仅下降 22%，而 ITO 做电极的柔性器件在弯曲 100 次后已失去光伏性能。



Organic Electronics 50, 255-263, 2017

该复合透明导电薄膜采用全刮涂工艺制备，热处理温度低(低于 60 度)，与柔性 PET 基板具有黏附性。采用的工艺手段与 roll-to-roll 工艺兼容，有望集成在 roll-to-roll 技术中实现全印刷工艺制备聚合物薄膜太阳电池器件。

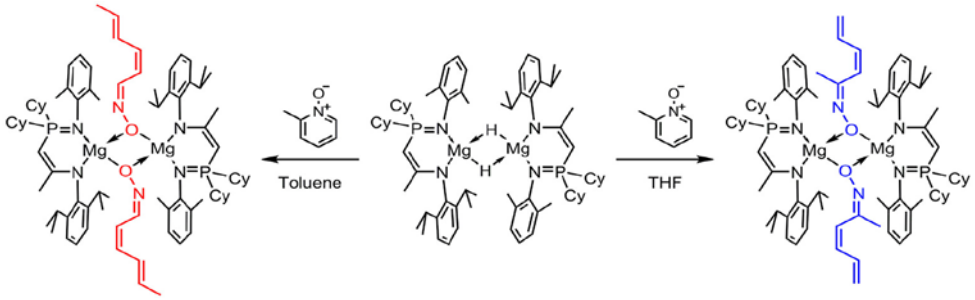
35. Regioselective ring opening reactions of pyridine n-oxide analogues by magnesium hydride complexes

Hongyan Xie, Xinli Liu, Dongmei Cui*

ORGANOMETALLICS, 36(18), 3597-3604, 2017.

氢化镁[MgH_2]是一种强还原剂， 在有机合成领域受到了较多关注。 但是它热稳定性较差，在有机溶剂中的溶解性也较差，因此极大地限制了它的应用范围。 这促使人们合成具有配体螯合的镁氢化物(LMgH)，其中 L 为负一价的有机小分子配体，其作用是增加配合物的稳定性、溶解性，还可以使氢化物具有有趣的结构和丰富的化学反应性。

吡啶、吡啶衍生物等是目前最受青睐的杂环结构单元之一，在制药、农业和材料领域得到了广泛应用。另外，吡啶类化合物是一种具有较强反应性和配位能力的有机小分子，其与金属配合物的反应通常能得到新颖的结构和有趣的反应性质，因此它也常被化学家们用于反应性研究。然而，将吡啶氧化得到的吡啶 N-氧化物却很少被应用于反应性研究。



本工作中使用胺基二环己基膦亚胺配体 2,6-*i*Pr2-C6H3NHC(Me)=CHP(Cy2)=N(C6H3-2,6-Me2) (HL)与二正丁基镁的烷基消除反应即可得到相应的单配单烷基配合物，该镁单烷基配合物与苯基硅烷反应得到双核氢化物。 双核镁氢化物与吡啶 N-氧化物反应，可得到吡啶开环的产物肟盐[LMg(ON=CHCH=CHCH=CH2)]2。吡啶 上的取代基以及反应介质对吡啶开环位点有影响。双核镁氢化物和 2-甲基吡啶 N-氧化物在甲 苯中反应得到吡啶环上 1,2-位开环产物[LMg(ON=CHCH=CHCH=CHMe)]2， 而在四氢呋喃中则得到 1,6-位开环产物[LMg(ON=C(Me)CH=CHCH=CH2)]2。双核镁氢化物与 2-苯基吡啶 N-氧化物在甲苯中反应也得到 1,2-位开环产物[LMg(ON=CHCH=CHCH =CHPh)]$_2$。当 2-甲基吡啶 N-氧化物与空间位阻较小的 β-双亚胺镁氢化物的反应，则不论反应溶剂是甲苯或四氢呋喃，只有 1,6-位开环产物生成。吡啶环开环位点是由 2-甲基吡啶-N-氧化物配位时的构象所决定 的，而构象的变化则是由氢化物在不同溶剂中的不同构型所引起的空间位阻变化导致的。

36. One-step assembly of multi-layered structures with orthogonally oriented stripe-like patterns on the surface of a capillary tube

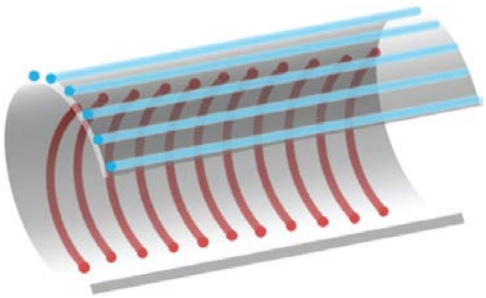
Yingjuan Sun, Yuan Lin*, Zhaohui Su, Qian Wang

PHYS CHEM CHEM PHYS, 19(35), 23719-23722, 2017.

作为一种典型的导电高分子材料，P3HT 由于其半刚性的结构，其电荷传输具有很强的各向异性。因此，导电聚合物的有序组装和取向排列在制造光电器件和太阳能电池的电性能中起到了主要的作用。目前，在二维平面上已经发展了多种方法用来构建具有高取向度分子链排列的导电聚合物薄膜和组装结构。此外，生物体内的很多组织和器官是呈三维管状结构的，如气管、血管、骨组织等等，组织工程上为了更好地模拟体内管状组织和器官的结构和功能，在体外已经开展很多三维导电支架的构建和研究工作。然而，目前大部分的研究工作还仅限于在二维表面上进行导电高分子图案化的构建，因此，如何在三维空间内构建规整的组装结构并调控其分子链的取向具有一定的挑战。

王倩课题组利用受限蒸发自组装技术构建了复杂的套管体系。将两个不同直径的玻璃毛细管构成套管结构，于水平台上同心同轴放置并固定，将 P3HT 和 PLA 共混溶液同时注入内管和两管的夹层之间进行受限蒸发自组装，待溶剂挥发完全后撤去外层玻璃管，此时在内管的内壁和外壁将同时获得组装图案。研究发现随着 P3HT 和 PLA 浓度增加，条带间距和高度随之增加；同时，用偏振拉曼光谱对组装的单根条带结构内部 P3HT 分子链的取向排列进行表征，外部组装结构取向程度并不高，各向异性比值 Izz/Ixx 在 1 左右，P3HT 分子链几乎是呈无规排列的；内部组装结构 P3HT 分子链各向异性比值约为 2，表明分子链是平行于条带进行取向排列的。随后，将平滑肌细胞同时孵育在管内和管外，发现与在空管内无规分布的细胞对比，在图案化管上，内部和外部的组装结构都可以很好实现诱导平滑肌细胞的取向生长。

这种方法简单、快速，一步便得到了多层、具有不同取向方向的组装结构。这种多层的三维结构可以很好地模拟肠道的结构，在组织工程领域具有广泛的应用前景。



37. A polymer electron donor based on isoindigo units bearing branched oligo(ethylene glycol) side chains for polymer solar cells

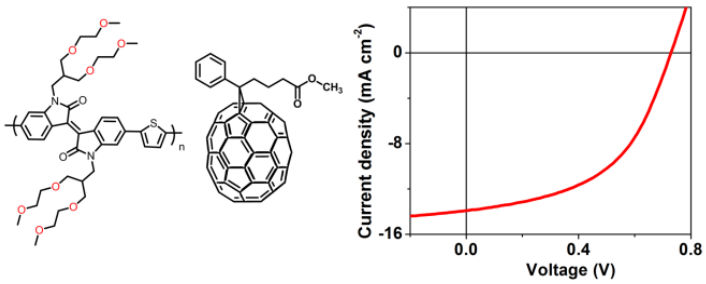
Xingxing Chen, Zijian Zhang, Jun Liu*, Lixiang Wang*

POLYM CHEM-UK, 8(36), 5496-5503, 2017.

高分子太阳能电池由于其具有低成本、重量轻、柔性等优点而被广泛研究，其中以富勒烯为受体的高分子太阳能电池的光电转换效率目前已经超过 11%。而性能提升的关键在于高效给体材料的设计与开发。众所周知，共轭高分子是由共轭主链和柔性侧链组成；主链决定了共轭高分子的光电性质，如吸收光谱、能级和迁移率等，是研究的主流方向；相比之下，目前对于侧链的研究相对较少，且主要集中在烷基链上；虽然侧链是光电惰性的，但其对高分子的其他性质影响显著；它不仅影响高分子的溶解性，同时还会影响高分子的固态堆积行为及活性层形貌；所以深入研究侧链结构变化对高分子性质的影响至关重要；

醚侧链是一类亲水性功能化侧链，且被广泛应用于生物、医药等领域；相比烷基侧链，醚链柔性高、极性大，能够赋予相应高分子特殊的性质，如紧密的 π 堆积、高的表面能、以及良好的溶解性等。含线型醚侧链的光电共轭高分子已经逐渐的被开发，且被应用于 OFETs、OPVs 及 OLEDs 等领域，并取得了不错的性能；异靛蓝单元具有强的缺电子性质，被广泛用于设计 D/A 型光伏共轭高分子材料；但含醚侧链的异靛蓝基共轭高分子目前还没有被报道。

因此，我们将支化醚侧链引入到异靛蓝单元上，合成了含支化醚侧链的异靛蓝基共轭高分子给体材料；研究结果表明，相比含支化烷基链的高分子，支化醚侧链的引入减小了共轭高分子的 π-π 堆积距离，从而使吸收光谱红移，空穴迁移率提高；另外，支化醚链的引入还提高了共轭高分子的表面能，从而使高分子与 $PC_{71}BM$ 的相容性提高，优化了活性层的相分离形貌；形貌的优化使器件短路电流密度由参比器件的 4.11 mA cm^{-2} 提高到 13.92 mA cm^{-2}，最终使光伏器件性能由 2.30%提高到 5.10%。

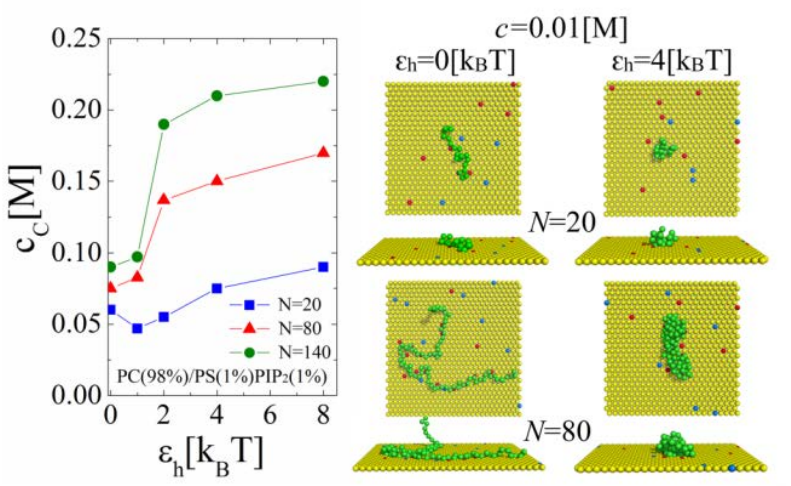


Polym. Chem-UK, 8(36), 5496-5503, 2017.

38. Adsorption of a hydrophobic cationic polypeptide onto acidic lipid membrane

Xiaozheng Duan, Ran Zhang, Mingming Ding*, Qingrong Huang, WenSheng Xu*, Tongfei Shi*, Lijia An

POLYMER, 122, 125-138, 2017.



生物膜中磷脂分子的聚集与流动性是生物膜重要的生物物理特征，与膜的功能密切相关。带正的电生物大分子的吸附对电负性磷脂分子聚集和流动性有重要影响，同时大分子形成相应的特定结构，这一作用关系着生物体的新陈代谢和信号传导等重要生命过程，因此具有重要研究意义。

本工作利用 Monte Carlo 模拟研究了疏水性聚电解质链和含有不同电负性磷脂分子的流动性混合磷脂膜之间的相互作用，系统考察了聚电解质聚合度、疏水作用以及溶液离子强度以及磷脂膜组成等因素对聚电解质/磷脂膜复合体系表面结构变化的影响。研究表明，聚电解质疏水作用使得单体间的短程吸引作用增强，这一过程导致聚电解质/磷脂膜复合体系能量降低，同时聚电解质构象熵损失及电负性磷脂分子去混合熵损失增大。在上述两种因素的竞争作用下，具有不同链长和疏水作用的聚电解质/磷脂膜复合体表现出不同的吸附/解吸附临界盐浓度。当体系盐浓度低于临界浓度，疏水性聚电解质吸附于磷脂膜表面，并表现出球形、椭球形、哑铃形及项链形等丰富的构象变化；磷脂膜表面的电负性磷脂分子呈现相应的聚集状态。当聚电解质的总电量小于 PIP2 磷脂分子，聚电解质优先吸附多价态 PIP2 磷脂分子，并无法和单价态 PS 磷脂分子发生直接作用。聚电解质单体间的协同效应决定了 PIP2 磷脂分子的浓度梯度。当聚电解质的总电量大于 PIP2 磷脂分子，聚电解质形成较强的静电势阱，束缚所有的 PIP2 磷脂分子，并进一步将 PS 磷脂分子吸附在聚电解质/PIP2 体系的外侧以达

到局部电中性。本工作明晰了疏水性聚电解质在电负性磷脂膜表面的吸附机制以及磷脂分子异质行为的物理本质，提出了具有潜在应用价值的高分子/磷脂分子控释机理。

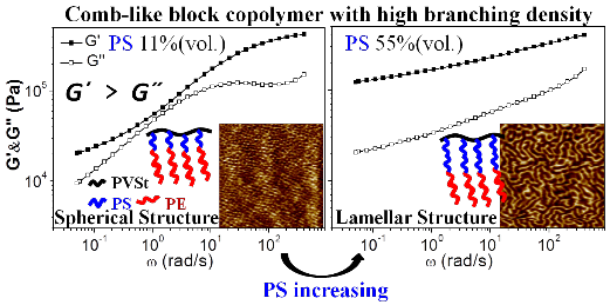
39. Morphology linear rheology of comb-like copolymer melts with high grafting density: I. PVSt-g-(PS-b-PE) comb-like block copolymers

Yichao Lin, Yang Gu, Zi'an Chen, Shaofeng Zhang, Guangchun Zhang, Yanhui Wang, Haiping Xing*, Tao Tang*

POLYMER, 122, 87-95, 2017.

一直以来，大量的研究工作主要集中在聚合物链结构如何影响聚合物材料的微观结构和性能的主题上。例如，在具有微相分离结构的嵌段共聚物或梳形共聚物中，其组成对相形态和性能具有显著的影响。与线性嵌段共聚物相比，梳形共聚物具有更复杂的分子结构参数影响其物理性能和相形态，其动力学响应比线性嵌段共聚物更加复杂。一方面，链结构决定了微相分离结构的形成；另一方面，支链密度和长度影响着主侧链的运动和复杂大分子的相形态。从基本科学问题方面看，链拓扑结构及其微相分离结构形态如何影响非线性体系的熔体性质是非常有趣的研究课题。

本工作中，唐涛课题组合成了四种高支链密度梳形嵌段共聚物 PVSt-*g*-(PS-*b*-PE)。侧链密度为 35.5-39%，相当于每 10000 个主链碳原子上有 1775-1950 条侧链。通过调节侧链 PS-*b*-PE 中 PS 的链长，PS 的体积分数从 10.9%到 54.5%变化。四种梳形嵌段共聚物熔体均表现出微相分离结构。当总的 PS 体积分数从 10.9%到 54.5%变化时，微相分离结构分别为弱有序的球状相、弱有序的六方堆积的柱状相、长管状或弱有序的穿孔的层状相和弱有序的层状相。与此同时，梳形嵌段共聚物熔体的线性流变行为类似于交联网络体系。当梳形嵌段共聚物从球状相过渡到层状相时，中间频率区的储能模量与损耗模量之间的差距随着频率的降低越来越远。可能的解释是从球状相到层状相，相界面越来越大，两相的相互作用就越强。此外，在 300℃温度范围内，梳形嵌段共聚物熔体的微相分离结构没有发生有序-无序转变或有序-有序转变现象。



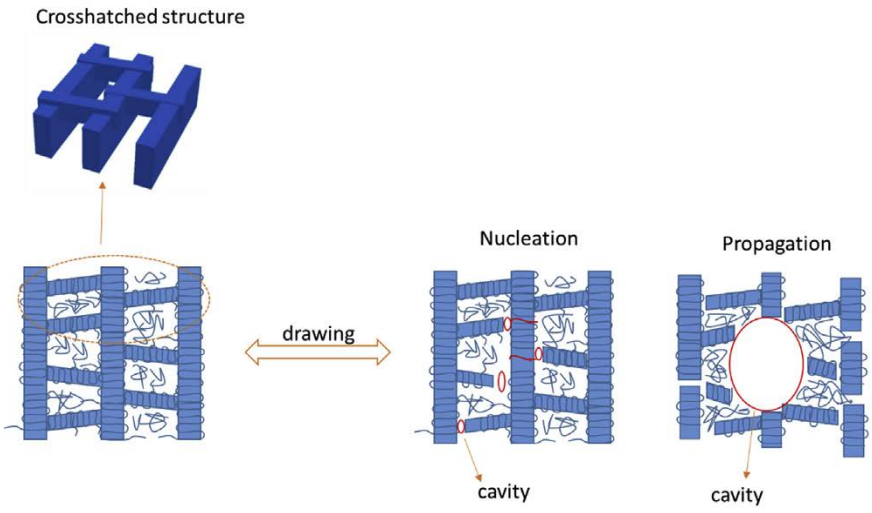
40. Initiation of cavitation upon drawing of pre-oriented polypropylene film: In situ SAXS WAXD studies

Bijin Xiong, Jian Kang, Ran Chen, Yongfeng Men*

POLYMER, 128, 57-64, 2017.

聚丙烯微孔膜用作锂电池的隔膜材料。微孔尺寸介于几十纳米到几百纳米之间，膜厚度介于 20 微米到 30 微米之间。聚丙烯微孔膜的制备主要有两种方法：单轴拉伸法和双轴拉伸法。其中实际生产中应用最广泛的方法是单轴拉伸法，即单向拉伸聚丙烯薄膜。

取向聚丙烯薄膜沿取向方向拉伸时宏观上可以观测到应力发白现象。此时微观上出现微孔和晶片剪切等不同的塑性形变现象。此外，实际生产中发现，退火处理后，薄膜中的微孔含量增加，同时退火样品更容易产生微孔。研究发现微孔的产生与微观结构密切相关。其中晶片厚度与取向度对微孔的产生具有决定性的作用。然而微孔的产生过程并没有充分的理解，例如部分研究人员认为微孔来源于非晶区的收缩与破坏，而部分研究人员认为微孔产生于晶片的破坏。



为了更好的解释微孔产生的现象从而为微孔隔膜的生产提供有益指导，门永锋课题组采

用原位拉伸小角 X 射线散射(SAXS)和广角 X 射线衍射(WAXD)的研究方法研究了取向聚丙烯薄膜单轴拉伸过程中微孔结构的演化过程。研究发现，取向聚丙烯薄膜沿取向方向拉伸过程中晶片的剪切破坏发生在微孔产生之前。同时发现初始晶片剪切主要出现在子晶（daughter lamella）之中。此外，通过在线 SAXS 研究发现微孔出现时，在拉伸方向上的长度大于长周期的长度，且的微孔的侧向尺寸与子晶的含量成正比。根据 SAXS 和 WAXD 的观察结构，进一步提出了聚丙烯取向薄膜单轴拉伸过程中微孔产生的机理，即：拉伸过程中，子晶在与母晶的结合处发生断裂，同时微孔在断裂处成核，然后微孔迅速扩展直到侧向被相邻的子晶稳定。

本项工作的创新点和意义主要在于：1. 提出了取向聚丙烯薄膜沿取向方向单轴拉伸时微孔产生的机理；2. 明确了子晶对微孔产生的作用；3. 为微孔薄膜的制备提供了有益指导。

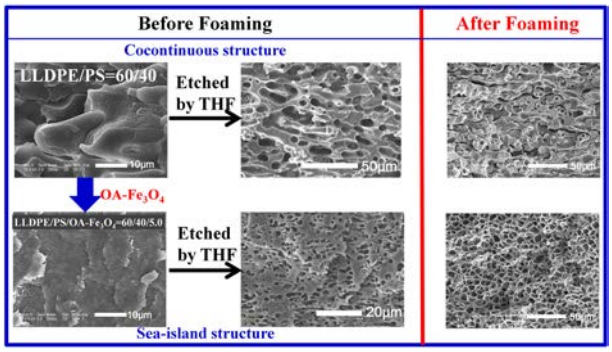
41. Insight into the influence of OA-Fe3O4 nanoparticles on the morphology scCO(2) batch-foaming behavior of cocontinuous LLDPE/PS immiscible blends at semi-solid state

Guangchun Zhang, Shaofeng Zhang, Jian Qiu, Zhiwei Jiang, Haiping Xing, Minggang Li*, Tao Tang*

POLYMER, 129, 169-178, 2017.

纳米粒子的表面化学、分散情况等显著影响聚合物基纳米复合物的发泡行为（CO_2 的溶解扩散、成核以及泡孔生长等）。一般来说，添加少量纳米粒子且分散均匀可导致发泡样品泡孔密度提高、泡孔直径减小以及泡孔尺寸分布更为均一。对于高分子合金体系，纳米粒子的添加对于发泡行为的影响则更为有趣。过去的工作主要集中于纳米粒子对于高分子合金的相结构影响以及纳米粒子的分布/分散行为的调控。然而，对于具有双连续相结构的高分子合金体系，纳米粒子对其超临界釜式发泡行为影响研究相很少。

基于上述基础科学问题，唐涛课题组以具有双连续相结构聚乙烯/聚苯乙烯（PE/PS）共混物为基体，探索了油酸改性磁性纳米粒子（OA--Fe_3O_4）对合金相形貌以及超临界 CO_2（$scCO_2$）釜式发泡行为的影响。研究发现，当纳米粒子添加至一定含量时，将导致共混物的相结构发生突变，即：由双连续结构转变为海岛结构。同时，纳米粒子的添加可显著增强高分子合金的发泡能力。机理分析表明，发泡性能的改变源于相结构的突变以及纳米粒子的异相成核作用对于发泡行为（成核以及泡孔生长等）的影响。吸附、脱附测试结果进一步验证了机理的正确性。

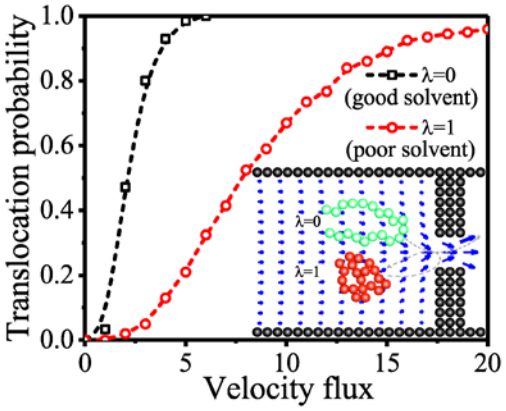


研究还发现，熔体流变性能和结晶性能并不是导致纳米粒子的添加对双连续结构的 PE/PS 合金发泡性能产生显著影响的主要因素。

42. Flow-induced polymer separation through a nanopore: effects of solvent quality

Mingming Ding*, Xiaozheng Duan*, Tongfei Shi*

SOFT MATTER, 13(40), 7239-7243, 2017.



高分子混合物的分离与提纯一直是高分子领域里基础性的重要课题。本工作利用分子动力学与格子玻尔兹曼耦合的杂化数值模拟方法研究了溶剂性质对高分子过孔动力学行为的影响。模拟发现随着高分子溶解性的减弱，高分子过孔的临界流量迅速增加，但却会缩短高分子的过孔时间。因此，我们提出了利用不同种类高分子溶解性差异实现高分子混合物快速分离和提纯的新方法，即通过控制流量，实现高分子的快速精准分离与提纯。此外，我们还发现在非良溶剂中可实现不同聚合度线性高分子的分离，该结论拓展了纳米孔作为分离与纯化工具的应用范围，解决了之前应用纳米孔无法实现不同聚合度线性高分子混合物分离与提纯的难题。本工作为实现高分子混合物的分离与提纯提供了一种新的解决思路，也为纳米尺度高分子分离器的制备提供了可靠的计算依据。

本工作被选为 Soft Matter 当期的亮点工作及封底。

二、学术交流

高分子科学系列讲座

➲ **PSLAB256-PS2017-13**



报告题目：Temporarily Arrested State in Protein Solutions Studied Using Ultra-Small Angle X-ray Scattering (USAXS)

报 告 人：Dr. Fajun Zhang

报告人单位：Universität Tübingen, Germany

报告时间：2017 年 8 月 10 日（星期四）上午 9:30

报告内容：The interplay of liquid-liquid phase separation (LLPS) with the glass transition is a potential route to the formation of arrested states in colloidal and protein systems. However, the details regarding the kinetic transition from a complete LLPS to an arrested state are still not clear. In our work, we have employed the USAXS technique to study the kinetics of LLPS and arrested state in protein systems with a high temporal and spatial resolution. The two protein systems studied were bovine γ-globulin in the presence of PEG1k, and bovine serum albumin with YCl3. For both systems, the growth kinetics of the characteristic length (ξ) for shallow quenches was found to follow the classical coarsening kinetics with ξ~t1/3. For deep quenches, a fully arrested state was obtained. Interestingly, for intermediate quenches, we observed an unusual three-stage coarsening process. We consider the state of the system following this type of kinetics as a temporarily arrested state. We interpret the finding in the light of simulations and experimental results on colloidal systems. The temporary nature of the arrested state is most likely due to the asymmetric quench. In this case, the minority phase is the dilute phase, which can still coarsen through the glassy majority phase.

➲ **PSLAB257-2017-14**



报告题目：Are graphitic surfaces hydrophobic?

报 告 人：Dr. Lei LI Biosketch

报告人单位：University of Pittsburgh, USA

报告时间：2017 年 8 月 14 日（星期一）上午 9:00

报告内容：Graphitic carbons have many important applications including electrodes, adsorbents, catalyst support, and solid lubricants. Since the water-graphitic interface is essential to these applications, understanding the interaction between water and graphite is critically important for both fundamental material characterization and practical device fabrication. Recent research interests in graphene and carbon nanotubes over the past decades have brought renewed interests in the water wettability of graphitic carbons. Since 1940s, the prevailing notion on this topic has been that graphitic carbons are hydrophobic, which is supported by many previous water contact angle tests and very well accepted by the community since sp2 carbon is non-polar in nature. However, the recent results1 from our groups showed that graphitic carbons are intrinsically mildly hydrophilic and adsorbed hydrocarbon contaminants from the ambient air render the surface to be hydrophobic. This unexpected finding challenges the long-lasting conception and could completely change the way graphitic materials are made, modeled and modified. With several other research groups reporting similar findings, it is important for the community to realize the importance of airborne contamination on the water wettability of graphitic materials and revisit the intrinsic water-graphite interaction. This presentation aims to summarize our recent work1, 2 on the water wettability of graphitic carbons and discuss future research directions towards understanding the intrinsic water-graphite interaction. Historical perspective will first be provided highlighting the long accepted notion that graphite is hydrophobicity along with a few reports suggesting otherwise. Next, our recent experimental data will be presented showing that pristine graphene and graphite are mildly hydrophilic; FTIR, XPS and ellipsometry characterization showed that hydrocarbons adsorb onto the clean surfaces thus rendering them hydrophobic. These results are further rationalized by analyzing the change in surface energy of the graphitic surfaces before and after hydrocarbon contamination. Then the effect of defects of graphite and the testing methods, e.g., advancing, receding and static contact angles, will be discussed. Lastly, consequences of these findings and future research directions to address a few important unanswered questions will be discussed.

References:

1. Li, Z.; Wang, Y.; Kozbial, A.; Shenoy, G.; Zhou, F.; McGinley, R.; Ireland, P.; Morganstein, B.; Kunkel, A.; Surwade, S. P.; Li, L. and Liu, H. “Effect of airborne contaminants on the wettability of supported graphene and graphite”, *Nature Mater.*, **2013**, 12, 925-931
2. Kozbial, A.; Zhou, F.; Li, Z.; Liu, H. and Li, L. “Are graphitic surfaces hydrophobic”, *Acc. Chem. Res.*, **2016**, 49(12), 2765-2773

➲ **PSLAB258-PS2017-15**



报告题目：Biomimetic Strategies Towards Seamless Integration of Microelectrodes in Neural Tissue

报 告 人：Dr. Xinyan Tracy Cui

报告人单位：University of Pittsburgh, USA

报告时间：2017 年 8 月 14 日（星期一）上午 10:00

报告内容：Microelectrode arrays placed in the nervous system to directly interface with neurons or monitor neurochemicals, have tremendous research and clinical significance. Current arrays experience chronic failure including signal drift and degradation due to the biochemical, mechanical and electrical mismatch between the artificial device and brain tissue. Several biomaterial strategies are being investigated towards a seamless sensor-tissue interface. The first strategy is to camouflage the abiotic implant with biomolecules. A neural adhesion molecule L1 has been coated onto the implant surface showed to improve neuronal growth on and around the implant and reduce inflammatory tissue response and scarring. Secondly, therapeutics to modulate the host tissue responses such as inflammation, degeneration, BBB breach and oxidative stress, have been delivered. Thirdly, new implant materials and designs are being developed that reduces the form factor and matches the mechanical properties of the brain. An elastomeric electrically conductive polymer blend is synthesized that has the mechanical modules similar to that of brain tissue. Soft electrodes made of the new materials showed much better integration with the host tissue compared to the stiff wires. The ultimate solution to a reliable in vivo sensor may be a combinatorial approach that takes advantage of multiple strategies discussed above and beyond.=。

➲ **PSLAB 259-PS2017-16**



报告题目：Materials for Photon Harvesting and Concentration for Photovoltaics

报 告 人：Prof. Ken Ghiggino

报告人单位：University of Melbourne, Australia

报告时间：2017 年 9 月 29 日（星期五）下午 13:30

报告内容：In this presentation our recent progress in developing materials to improve the performance of luminescent solar concentrators (LSCs) and light energy up-conversion will be described. LSCs consist of high concentrations of fluorescent compounds incorporated in large area planar waveguides. The concentrated luminescence at the edge of LSCs can be captured to improve solar cell performance. However problems with existing fluorophores for LSCs include fluorescence quenching

due to aggregation at the high concentrations required for maximizing light absorption, and self-absorption of the emission due to the small Stokes shifts. In our laboratories concentration quenching resistant fluorophores have been developed based on a molecular insulation approach. These include extended conjugated systems based on a tetraphenylethene motif and sterically insulated perylene diimide molecules that maintain high emission quantum yields in polymer matrices at concentrations exceeding 50mM. We have also employed an energy migration and trapping approach in mixed dye fluorophore systems to minimize emission reabsorption and provide LSC devices with superior performance. The use of polymers with appended dyes for light energy upconversion will also be described. The potential impact of these materials in future solar energy conversion technologies will be presented.

➲ **PSLAB 260-PS2017-17**



报告题目：Time-Resolved and Fluorescence Anisotropy Imaging of Organic Photovoltaic Materials

报 告 人：Prof. Trevor Smith

报告人单位：University of Melbourne, Australia

报告时间：2017 年 9 月 29 日（星期五）下午 13:30

报告内容：Thin films of conjugated polymers, either neat or as blends of electron donor and acceptor materials, form the basis of solar harvesting and electroluminescence-based display technologies. The techniques used to cast the film can significantly influence its photophysical behaviour, and ultimately the efficiency of the device in its given application. The morphology of the cast film can be dependent on factors such as the solvent used, the drying rate, thermal or solvent vapour annealing and other external influences such as electric fields or shear. The degree of alignment of the polymer chains can also influence the photophysics of the polymer film, particularly through mediating or inhibiting excitation energy migration.

We will report on the use of time-resolved fluorescence imaging and fluorescence anisotropy mapping to investigate the degree of alignment and energy migration within light-emitting conjugated polymer films cast by different techniques and as a function of solvent. Films of MEH-PPV and P3HT/PCBM were cast using an evaporative self-assembly (“snakeskin”) method and off-centre spin-coating, and the photophysical behaviour of these films is shown to depend significantly on the casting technique, the solvent used and the position within the film.

➲ **PSLAB 261-PS2017-18**



报告题目：The Viscosity-Radius Relationship for Semi-Dilute Polymers

报 告 人： Prof. Dave Dunstan

报告人单位：University of Melbourne, Australia

报告时间：2017 年 9 月 29 日（星期五）下午 13:30

报告内容：Scaling arguments have been used to determine the dependence of the viscosity, η, on temperature, T and separately, the dependence of the radius, R, on temperature for semi-dilute polymer solutions. The transitive equivalence postulate is then used to predict the viscosity-radius relationship to be $\eta \sim R^9$. The viscosity is shown to be a power law function of the radius, and to decrease with decreasing radius. Shear thinning is thus a result of a decreasing radius with increasing shear rate as $R \sim \dot{\gamma}^{-n/9}$ where n is the power law exponent. The thermal expansion coefficient determines the variation in the power law exponents for different polymer systems.。

➲ **PSLAB 262-PS2017-19**



报告题目：Synthesis of Small Molecule, and Pendant Polymer Chromophores for Light Harvesting, including Triplet Up-Conversion and Singlet Fission Materials

报 告 人：Prof. Jonathan White

报告人单位：University of Melbourne, Australia

报告时间：2017 年 9 月 29 日（星期五）下午 13:30

报告内容：This presentation will describe the synthesis of well-defined oligomers of phenylene vinylene (PPV) ranging from trimers up to pentamers and some of their photophysical properties. These chromophores have also been included as pendants to a polymeric scaffold attached to CdSe Quantum dots to investigate electron transfer upon excitation of the QD. Synthesis of Zn Porphrins as small molecules and as pendants attachments on a polystytrene backbone for applications in Triplet up-conversion will also be described. Early results on the synthesis of Diketopyrrolopyrrole derivatives (DPP) for singlet up-conversion will be described.