第 四 季 度 工 作 报 告

（2017.10-2017.12）

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.....4

二、学术交流..... 31

高分子科学系列讲座.....31

学术交流活动.....36

高分子物理与化学国家重点实验室（长春）

2018年3月9日

一、研究工作进展

实验室 2017 年四季度在 *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 54 篇，其中影响因子大于 3 的 30 篇(实验室为第一单位)。

主要论文

1. Temperature-responsive hierarchical polymer brushes switching from bactericidal to cell repellency
Xianghong Wang, Shifang Luan, Lingjie Song*
ACS APPL MATER INTER, 9(46), 40930-40939, 2017
2. Zirconium-based nanoscale metal-organic framework/poly(epsilon-caprolactone) mixed-matrixmembranes as effective antimicrobials
Ming Liu, Lei Wang, Xiaohua Zheng, Zhigang Xie*
ACS APPL MATER INTER, 9(47), 41512-41520, 2017
3. Compact vesicles self-assembled from binary graft copoly-mers with high hydrophilic fraction for potential drug/protein delivery
Yupeng Wang, Lina Wang, Bin Li*, Yanxiang Cheng, Dongfang Zhou*, Xuesi Chen, Xiabin Jing, Yubin Huang*
ACS MACRO LETT, 6(11), 1186-1190, 2017
4. Relation between interfacial band-bending and electronic properties in organic semiconductor pentacene
Panlong Zhang, Shuai Zhao, Haibo Wang*, Jidong Zhang*, Jianwu Shi, Hua Wang, Donghang Yan
ADV ELECTRON MATER, 3(11), 1700136, 2017
5. Ternary organic solar cells with >11% efficiency incorporating thick photoactive layer and nonfullerene small molecule acceptor
Tong Zhang, Xiaoli Zhao*, Dalei Yang, Yumeng Tian, Xiaoniu Yang*
ADV ENERGY MATER, 1701691, 2017
6. Improving the power efficiency of solution-processed phosphorescent WOLEDs with a self-host blue iridium dendrimer
Shumeng Wang, Qingqing Yang, Baohua Zhang, Lei Zhao, Debin Xia, Junqiao Ding*, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang*
ADV OPT MATER, 5(23), 1700514, 2017
7. Highly 2,3-selective polymerization of phenylallene and its derivatives with rare-earth metal catalysts: From amorphous to crystalline products
Fei Lin, Zhaohe Liu, Tiantian Wang, Dongmei Cui*
ANGEW CHEM INT EDIT, 56(46) 14653-14657, 2017
8. A molecular barium hydrido complex stabilized by a super-bulky hydrotris(pyrazoly)borate ligand
Xianghui Shi, Cuiping Hou, Chulu Zhou, Yanyao Song, Jianhua Cheng*
ANGEW CHEM INT EDIT, 56(52), 16550-16553, 2017

9. Metal-organic frameworks@polymer composites containing cyanines for near-infrared fluorescence imaging and photothermal tumor therapy
Weiqi Wang, Lei Wang, Shi Liu, Zhigang Xie*
BIOCONJUGATE CHEM, 28(11), 2784-2793, 2017

10. Rapid syndiospecific (Co)polymerization of fluorostyrene with high monomer conversion
Zichuan Wang, Meiyan Wang, Jingyao Liu, Dongtao Liu*, Dongmei Cui*
CHEM-EUR J, 23(72), 18151-18155, 2017

11. Facile preparation of porous plaster board containing phase change capsules using gel template
Lingzhi Liu*, Bijin Xiong, Yongfeng Men
ENERG BUILDINGS, 156, 134-139, 2017

12. Influence of thermal treatment on the structure and mechanical properties of one aromatic BPDA-PDA polyimide fiber
Wenke Yang, Fangfang Liu, Jidong Zhang, Ensong Zhang, Xuepeng Qiu*, Xiangling Ji*
EUR POLYM J, 24, 429-442, 2017

13. Stretching temperature dependence of the critical strain in the tensile deformation of polyethylene copolymer
Tao Liao, Zhiyong Jiang, Rui Li, Yuxin Gao, Yongfeng Men*
EUR POLYM J, 97, 188-197, 2017

14. Crystallization of hard segments in MDI/BD-based polyurethanes deformed at elevated temperature and their dependence on the MDI/BD content
Xuke Li, Ying Lu, Hai Wang, Elmar Pöselt, Berend Eling, Yongfeng Men*
EUR POLYM J, 97, 423-436, 2017

15. Blue thermally activated delayed fluorescence polymers with nonconjugated backbone and through-space charge transfer effect
Shiyang Shao, Jun Hu, Xingdong Wang, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang
J AM CHEM SOC, 139(49), 17739-17742, 2017

16. Hydrogen bonding induced protein adsorption on polymer brushes: A Monte Carlo study
Yuanyuan Han, Jie Cui, Jing Jin*, Wei Jiang*
J MATER CHEM B, 5(43), 8479–8486, 2017

17. High efficiency phosphorescent white organic light-emitting diodes with low efficiency roll-off achieved by strategic exciton management based on simple ultrathin emitting layer structures
Tianmu Zhang, Changsheng Shi, Chenyang Zhao, Zhongbin Wu, Ning Sun, Jiangshan Chen, Zhiyuan Xie*, Dongge Ma*
J MATER CHEM C, 5(48), 12833-1238, 2017

18. Role of salt and water in the plasticization of PDAC/PSS polyelectrolyte assemblies
Ran Zhang, Yanpu Zhang, Hanne S. Antila, Jodie L. Lutkenhaus*, Maria Sammalkorpi*
J PHYS CHEM B, 121(1), 322−333, 2017

19. Association energy in strongly associative polymers
Zhijie Zhang, Chongwen Huang, Weiss R.A, Quan Chen*
J RHEOL, 61(6), 1199–1207, 2017

20. Zinc-catalyzed hydrosilylation copolymerization of aromatic dialdehydes with diphenylsilane
Chuanyang Li, Xiufang Hu, Zehuai Mou, Xinli Liu, Dongmei Cui*
MACROMOL RAPID COMM, 38(22), 1700590, 2017

21. Renewable benzofuran polymerization initiated by lewis acid Al(C6F5)(3) and mechanism
Fei Lin, Meiyan Wang, Dongmei Cui*
MACROMOLECULES, 50(21), 8449-8455, 2017

22. Fine-tuning LUMO energy levels of conjugated polymers containing a B←N unit
Xiaojing Long, Chuandong Dou*, Jun Liu*, Lixiang Wang
MACROMOLECULES, 50(21), 8521-8528, 2017

23. Tuning the work functions of graphene quantum dot-modified electrodes for polymer solar cell applications
Lu Zhang, Zicheng Ding, Ti Tong, Jun Liu*
NANOSCALE, 9(10), 3524-3529, 2017

24. Facile synthesis of porous iron oxide/graphene hybrid nanocomposites and potential application in electrochemical energy storage
Jiakang Min, Krzysztof Kierzek, Xuecheng Chen*, Paul K. Chu, Xi Zhao, Ryszard J. Kalen′czuk, Tao Tang*, Ewa Mijowska
NEW J CHEM, 41(22), 13553-13559, 2017

25. Supramolecular self-assembly of chiral polyimides driven by repeat units and end groups
Jijun Yan, Chuanqing Kang*, Zheng Bian, Rizhe Jin, Xiaoye Ma, Lianxun Gao
NEW J CHEM, 41(23), 14723-14729, 2017

26. Decreased domain size of p-DTS(FBTTh2)(2)/P(NDI2OD-T2) blend films due to their different solution aggregation behavior at different temperatures
Ke Zhou, Qiaoqiao Zhao, Rui Zhang, Xinxiu Cao, Xinhong Yu, Jiangang Liu*, Yanchun Han*
PHYS CHEM CHEM PHYS, 19(48), 32373-32380, 2017

27. Three-dimensional tracking of interfacial hopping diffusion
Dapeng Wang, Haichao Wu, Daniel K. Schwartz
PHYS REV LETT, 119(26), 268001, 2017

28. Fluorescence fiber-optic turn-on detection of trace hydrazine vapor with dicyanovinyl-functionalized triazatruxene-based hyperbranched conjugated polymer nanoparticles
Yuxiang Xu, Li, Hua, Xiaofu Wu, Yonghong Chen, Hao Hang, Hui Tong*, Lixiang Wang*
POLYM CHEM-UK, 8(16), 2484-2489, 2017

29. Synthesis and sequence-controlled self-assembly of amphiphilic triblock copolymers based on functional poly (ethylene glycol)
Qi Yanxin,Li Bin, Wang Yupeng,Huang Yubin *
POLYM CHEM-UK, 8(45), 6964-6971, 2017

30. Intra- and intermolecular-interaction-controlled reversible core-shell structures and photoluminescent properties of lanthanide ion-doped diblock copolymers
Feifei Xue, Hongfei Li*, Shichun Jiang*
RSC ADV, 7(53), 33355-33363, 2017

主要进展

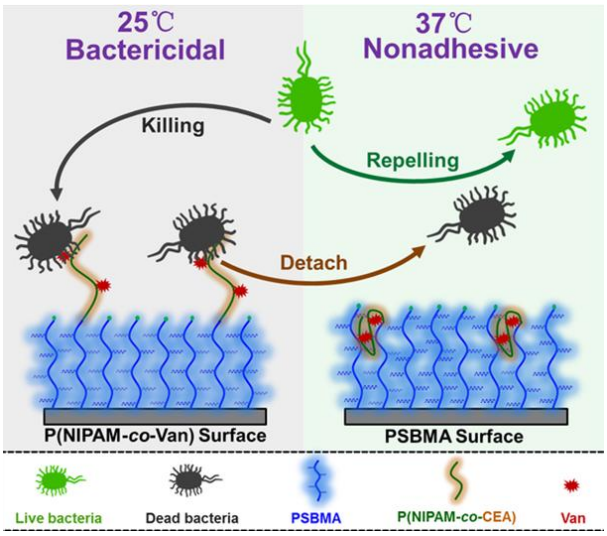
1. Temperature-responsive hierarchical polymer brushes switching from bactericidal to cell repellency

Xianghong Wang, Shifang Luan, Lingjie Song*

ACS APPL MATER INTER, 9(46), 40930-40939, 2017

医疗器械在存储或植入体内后，其表面滋生细菌是引发院内感染的最主要原因。因此，构建常温环境下杀菌，而在体内具有较好生物相容性的智能型医用材料表面具有重要实际应用意义。基于医疗器械存储温度和体温间温差，温敏性聚（N-异丙基丙烯酰胺）(PNIPAM)表面可以实现杀菌和生物相容性间的智能转换。然而，目前报道的 PNIPAM 表面，在室温储存下利用 PNIPAM 分子链的亲水伸展而呈现抗污性能，体温环境下 PNIPAM 分子链塌陷实现杀菌，与医疗器械实际临床使用要求匹配性不强。

本课题组利用表面光引发活性接枝法，制备出温度诱导杀菌-抗细菌粘附智能切换的双层结构体系。首先在材料表面接枝抗细菌粘附的聚（磺基甜菜碱甲基丙烯酸甲酯）(PSBMA) 高分子刷，随后在上层共接枝 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)与 β-(丙烯酰氧)丙酸(CEA)，得到 P(NIPAM-*co*-CEA)共聚合物刷，并通过 CEA 固定万古霉素(Van)。该体系在室温储存条件下（低于 PNIPAM 的 LCST），PNIPAM 分子链呈现伸展状态，利于暴露杀菌剂 Van 杀死表面的细菌；当在体内使用时（体温高于 PNIPAM 的 LCST），PNIPAM 分子链塌陷，包裹抗生素阻隔其杀菌，同时暴露亲水 PSBMA 底层刷，呈现较好的抗细菌粘附性和生物相容性。具体结构如图所示：



ACS Applied Materials & Interfaces 2017, 9, 40930-40939

抗菌实验结果表明：与单层的 P(NIPAM-*co*-Van)样品相比，双层结构抗菌表面在储存条件下(25 ℃)表现出较好的杀菌性，在体内温度下(37 ℃)则呈现出较好的抗细菌粘附性能、血液相容性和细胞相容性。该工作巧妙地运用杀菌上层和抗污底层的协同作用，成功构建了体温诱导的杀菌向抗污转化的智能表面，很好地匹配了临床实际需求。

2. Zirconium-based nanoscale metal-organic framework/poly(epsilon-caprolactone) mixed-matrixmembranes as effective antimicrobials

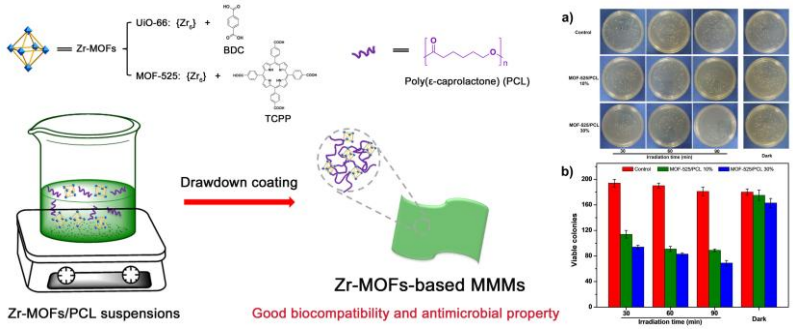
Ming Liu, Lei Wang, Xiaohua Zheng, Zhigang Xie*

ACS APPL MATER INTER, 9(47), 41512-41520, 2017

金属-有机框架材料（MOF）是由无机金属节点和有机桥联配体组成的周期性网络结构，它具有较高的比表面积、丰富的物理化学性能、且孔径可调，在气体存储与分离、化学传感、催化、生物医药等众多领域已有广泛的应用。然而，MOF 作为结晶材料的天性，使得其自身缺乏柔韧性，不利于加工成型，从而限制了其在相关领域的深入研究。

将 MOF 复合到高分子聚合物体系中制备 MOF 基的混合基底膜（MMMs）为此提供了一种可行的策略。它不仅保留了 MOF 材料自身的性能也联合了高分子材料的特色赋予其较好的柔韧性以及加工性能。在此 MOF 材料主要充当填料的角色，MOF 表面存在的孔道、空穴结构和不饱和金属位点，内部多变可调的有机桥联配体以及 MOF 纳米颗粒在制备过程中形成的“缺陷位点”，均可以用来增强其与其它分子的吸附/结合能力，进一步增强其于聚合物的相互作用，进而提高它们之间的相容性。

但文献报道的混合基底膜应用主要集中于气体分离方面，其在生物方面的应用寥寥无几。鉴于此，我们合成了两种 Zr 基 MOF：UiO-66 和 MOF-525，将其整合到可生物降解高分子聚己内酯（PCL）中，旋涂成膜。我们先以 UiO-66 为模型材料，通过扫描电镜和 X 射线衍射研究了不同掺杂量下制备的 UiO-66 / PCL 混合基底膜的组成以及物理性能。然后引入具有光动力功能的 MOF-525，制备 MOF-525 / PCL 混合基底膜并探索其在光动力抗菌方面的应用。



综合实验结果表明：制得的混合基底膜中 UiO-66 可以均匀的分散在 PCL 基质中，UiO-66 / PCL 的掺杂量可达到 50 wt%且仍具有较好的力学性能。进一步细菌实验证明 UiO-66 /PCL 和 MOF-525 / PCL 具有良好的生物相容性以及稳定性。低功率绿光照射下，MOF-525 / PCL 可以有效地产生活性氧自由基（ROS）进而抑制大肠杆菌的生长，并且多次光照可以实现一致的光动力抑菌效果，进一步表明该材料拥有较好的重复使用效果，也间接体现了光动力抗菌自身独有的优势。

3. Compact vesicles self-assembled from binary graft copoly-mers with high hydrophilic fraction for potential drug/protein delivery

Yupeng Wang, Lina Wang, Bin Li*, Yanxiang Cheng, Dongfang Zhou*, Xuesi Chen, Xiabin Jing, Yubin Huang*

ACS MACRO LETT, 6(11), 1186-1190, 2017

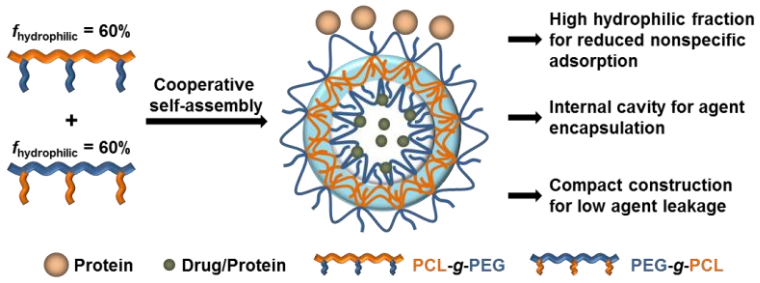
研究进展：由两亲性共聚物自组装形成的聚合物囊泡在生物医用尤其是药物载体方向具有很大的发展潜力。但是目前有传统单组份的嵌段共聚物自组装形成聚合物囊泡仍然存在抗蛋白吸附能力差、体内循环时间短和药物容易泄露等问题。研究发现聚合物共混自组装能够有效调控自组装形态和改善自组装体的性能，同时区别于线性嵌段共聚物的接枝共聚物拥有更加特殊的主侧链结构，同样能够调控材料自组装行为。所以，研究接枝共聚物的共混自组装行为对于开发更理想的聚合物囊泡并应用于药物担载具有重要意义。

研究内容：我们首次合成了两种不同主侧链结构接枝共聚物，研究了其共混自组装的性质，成功得到具有高亲水比例的聚合物囊泡，并用于小分子化疗药物与蛋白质药物的担载。首先我们合成两种相反亲疏水结构的接枝共聚物，并通过改变亲水比例共混自组装得到不同的形态的自组装纳米粒，特别是得到了亲水比例高达 60%的共混聚合物囊泡。相比于单组份聚合物自组装形成的囊泡载体，共混聚合物囊泡的高轻水比例使得其拥有优越的抗蛋白吸附能力，有效的延长了载体在体内的循环时间。我们进一步利用共混聚合物囊泡来担载小分子

化疗药物和蛋白质药物，证明了共混自组装载体拥有致密的类交联的疏水层结构，有效的减少了药物的泄露。同时共混自组装载体还能够保证蛋白质的结构稳定性和功能活性不会受到破坏。接枝共聚物共混自组装对于丰富材料自组装形态与载体的功能性提供了新的思路。

主要科技创新与学术贡献：首次研究了不同结构接枝共聚物共混自组装机理，通过调节聚合物的亲疏水比例得到不同形态的自组装纳米粒，并首次制备出拥有高亲水比例、抗蛋白吸附的聚合物囊泡，有效的延长了载体在体内的循环时间。同时，该囊泡载体还能够担载小分子药物与蛋白质药物，并且共混载体拥有更紧密的疏水壳层，有效的减少了药物的泄露。

国内外影响：本文研究不同结构接枝共聚物共混自组装机理，得到不同形态的自组装纳米粒。并且通过共混制备的接枝聚合物囊泡拥有高亲水比例，优异的抗蛋白吸附能力和致密的疏水壳层结构，能够担载小分子药物与蛋白质药物。接枝共聚物共混自组装对制备多形态、多功能性的聚合物载体提供了一定的指导意义。



ACS Macro Lett. 2017, 6, 1186−1190

4. Relation between interfacial band-bending and electronic properties in organic semiconductor pentacene

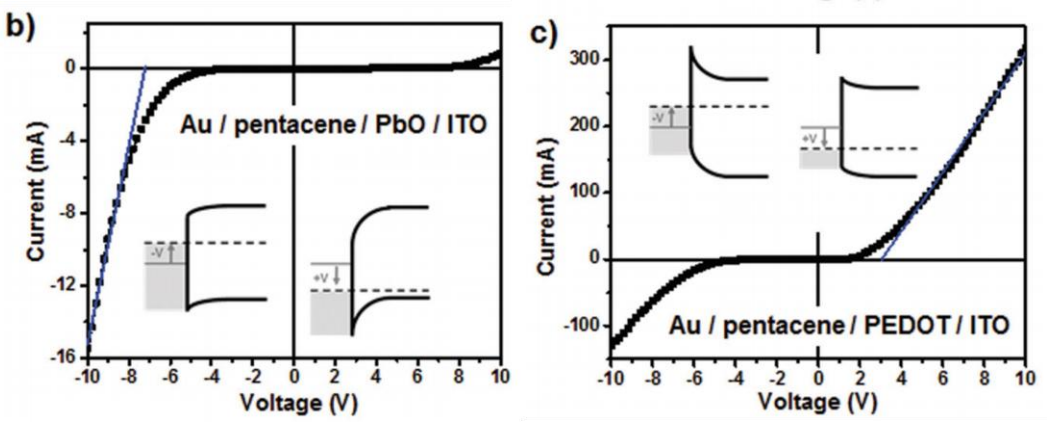
Panlong Zhang, Shuai Zhao, Haibo Wang*, Jidong Zhang*, Jianwu Shi, Hua Wang, Donghang Yan

ADV ELECTRON MATER, 3(11), 1700136, 2017

随着有机电子学的快速发展，半导体的界面电子结构以其重要的作用越来越受到人们的关注。界面处的能带弯曲已在多种界面中被观察到，并会显著影响界面性能。在双极晶体管中，可通过有机异质结的能带弯曲调整器件的阈值电压和改善器件性能；高电导率的异质结也可作叠层器件的连接层；金属与有机半导体的接触更是有机电子学必须研究的基础问题。但是目前对界面电子结构的研究仍然存在争议，并且对其的应用也十分依赖于有机材料的本征性质。如何裁剪界面电子结构以获得所需的性能仍然是一个挑战。

闫东航课题组以其有机异质结研究的多年积累，对界面电子结构的裁剪设计进行了深入

的探究。以典型的有机半导体材料并五苯作为研究对象，并通过原位 UPS（紫外光电子能谱）的方法测试了并五苯在界面处的能带结构，而不同的能带弯曲情况将导致不同的界面的电学性能，具体结果如下：



论，不同的功函将导致不同的能带弯曲，如低功函的基底使并五苯向下弯曲，高功函的基底使并五苯向上弯曲。不同的能带弯曲结果使形成的二极管具有反向整流或正向整流的特性。因而证明了通过裁剪界面电子结构可获得期望的电子性能，从而有可能克服有机材料本征性质的限制。

5. Ternary organic solar cells with >11% efficiency incorporating thick photoactive layer and nonfullerene small molecule acceptor

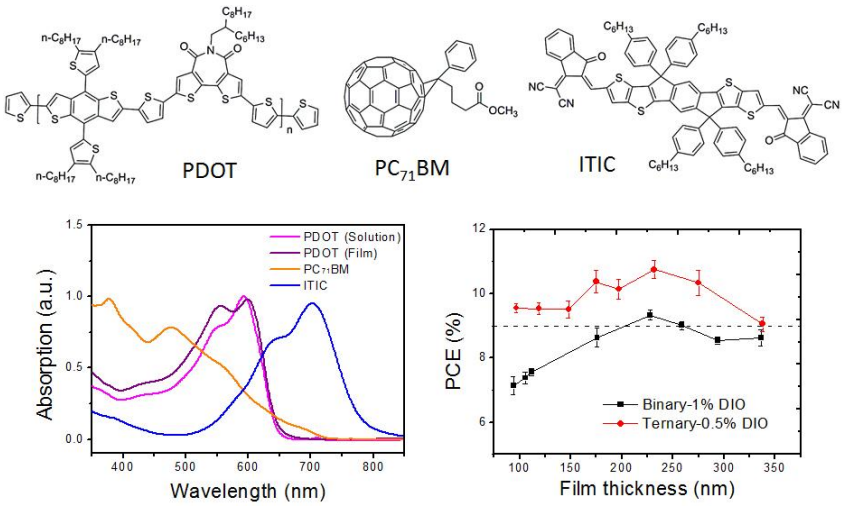
Tong Zhang, Xiaoli Zhao*, Dalei Yang, Yumeng Tian, Xiaoniu Yang*

ADV ENERGY MATER, 1701691, 2017

非富勒烯受体材料的快速发展，促使基于非富勒烯的聚合物太阳电池的光电转化效率突破 13%。然而，与富勒烯受体相比，由于非富勒烯分子本身具有平面结构，因此电荷的传输具有各向异性。同时，非富勒烯的平面型分子结构，导致其小分子聚集行为与经典非富勒烯不同，为精确调控非富勒烯有机太阳电池的形貌增加了难度。这些缺点极大的增加制备高效厚膜非富勒烯有机太阳电池的难度，因此大部分器件的最优效率几乎在光敏层厚度为 100 nm 左右。在极少数的特例中，光敏层厚度大于 200 nm 时可以保持在最高效率的 90%以上，而且其内部机理尚不清晰。因此，如何实现高效厚膜的有机光伏器件同时发挥非富勒烯受体的优势，仍然是一个极大的挑战。

我们首次基于小分子受体和厚的光敏层薄膜制备了高效率的三元体系电池器件，为构建可用于大面积印刷的高效聚合物太阳电池提供了新的途径。为实现这一结果，我们首先基

于迁移率较优的窄带隙共轭聚合物 PDOT 制备了二元体系富勒烯聚合物电池器件，该器件在光敏层膜厚大于 200 nm 时得到了 9.5%的器件效率；之后，我们将小分子受体 ITIC 作为第三组分引入 PDOT：PC71BM 电池器件中并对其各组分比例和薄膜形貌加以调控；小分子受体 ITIC 的引入弥补了二元体系在近红外区的吸收，降低了器件的能量损失，同时并没有对器件传输造成很大的影响；最终，我们在光敏层厚度为 230 nm 时得到了开路电压为 0.96V，器件效率为 11.2%的三元体系器件。这一器件效率是目前聚合物太阳电池在厚的光敏层下得到的最高效率之一。其具体研究结果如下所示：



Adv. Energy Mater., 8(4), 1701691, 2018

通过上述高效厚膜器件的成功制备标明，合理筛选能级结构匹配、高空穴迁移率的给体材料，充分发挥富勒烯和非富勒烯的优势，能够扬长避短，实现高效厚膜有机太阳电池器件，同时能够充分发挥非富勒烯受体材料的优势，为新型高效厚膜三元有机太阳电池的制备提供了新的指导思路。

6. Improving the power efficiency of solution-processed phosphorescent WOLEDs with a self-host blue iridium dendrimer

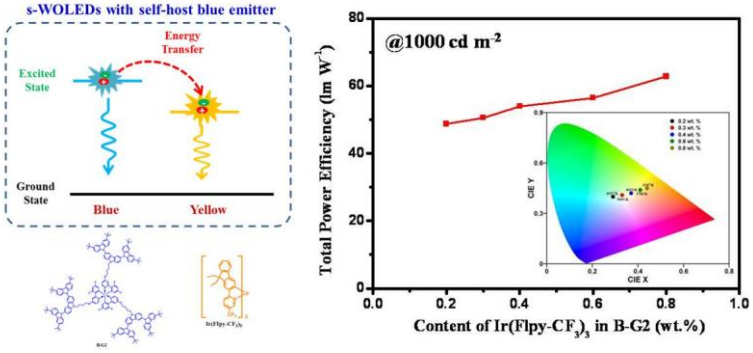
Shumeng Wang, Qingqing Yang, Baohua Zhang, Lei Zhao, Debin Xia, Junqiao Ding*, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang*

ADV OPT MATER, 5(23), 1700514, 2017

溶液加工型白光有机发光二极管（s-WOLEDs）具有低成本、容易实现大面积、柔性等诸多优势，被认为是一种有前景的未来照明技术。然而，s-WOLEDs 存在驱动电压高、功率效率低、颜色稳定性差等诸多问题。其中，驱动电压高导致的功率效率低是影响其应用的核

心问题。对于磷光型 s-WOLEDs，蓝光磷光染料需要掺入具有更高三线态能级的额外主体，以抑制浓度淬灭。然而，额外主体的加入导致蓝光染料主要通过主体到染料能量转移的方式发光，此过程带来了额外能量损失（0.5-1.0 eV），导致器件驱动电压高。

树枝型蓝光材料具有非掺杂特性，用于组装不需要额外主体的白光器件，避免了高能级额外主体带来的能量损失，实现低驱动电压（启亮电压 2.8V）和高功率效率（58.8 lm/W）；同时，简单改变两种组分比例，就可实现白光色坐标和色温的有效调控，满足不同场所的使用需求。此项研究证明基于树枝型蓝光材料的白光器件优于传统的使用额外主体的白光器件，是一种实现高功率效率 s-WOLEDs 的有效途径。



Advanced Optical Materials 23(5), 1700514, 2017

7. Highly 2,3-selective polymerization of phenylallene and its derivatives with rare-earth metal catalysts: From amorphous to crystalline products

Fei Lin, Zhaohe Liu, Tiantian Wang, Dongmei Cui*

ANGEW CHEM INT EDIT, 56(46) 14653-14657, 2017

联烯是一类具有两个累积双键的化合物，在分子的三个碳原子中，末端的两个 sp^2 杂化的碳原子以参与杂化的 p 轨道与联烯中间的 sp 杂化的碳原子中两个互相垂直的 p 轨道交盖，形成两个互相垂直的 π 轨道(图 1)。联烯特殊的化学结构，使其常常在反应当中表现出非常有趣的反应活性和选择性。在过去的十年间，联烯化学的重要性逐渐被意识到，在小分子反应中引起了广泛关注并得到迅猛的发展。

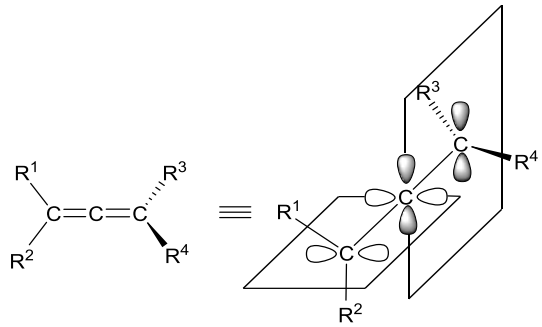


图 1 联烯的电子结构

由于联烯类化合物多样的化学性质，其聚合过程中也涉及诸多的化学选择性问题。以单取代联烯为例，其聚合反应就存在 1,2 选择性和 2,3 选择性的问题，同时，1,2 选择性中还存在着全同等规选择性和间规选择性。尽管如此，联烯在高分子化学方面的研究较少，而对于联烯的配位聚合，目前也仅报道了烯丙基 Ni 或者 Ti 催化聚合体系。目前，关于稀土催化剂催化苯基联烯类单体聚合还没有报道。

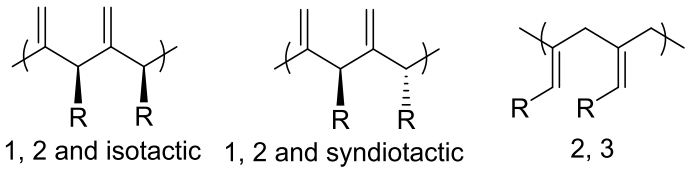
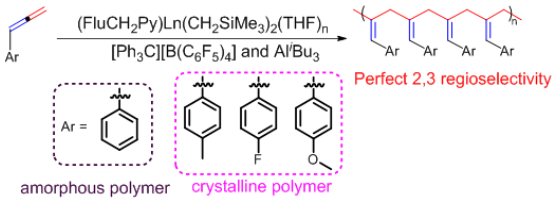


图 2 单取代联烯聚合物中的可能存在的结构

基于稀土双烷基配合物(η^5-Flu-CH_2-Py)Ln(CH_2SiMe_3)$_2$(THF)$_n$ (Ln = Sc, n = 0; Ln = Lu, Tm, Y and Gd, n = 1)和[Ph_3C][$B(C_6F_5)_4$]与 Al^{i}Bu$_3$ 组成的催化体系，崔冬梅课题组首次报道了稀土金属有机催化剂催化苯基联烯类单体的聚合。中心金属离子半径较大的 Lu, Tm, Y 和 Gd 催化体系，由于其较为开阔的空间环境，可以实现对于苯基联烯的完美 2,3 选择性聚合，而空间较为拥挤的 Sc 催化剂，其 2,3 选择性有所下降。对于苯基联烯活性最高的 Gd 催化剂还可以实现对于对甲基苯基联烯、对氟苯基联烯和对甲氧基苯基联烯的完美 2, 3 选择性聚合，通过对这些聚合数据的分析，详细阐述和解释了联烯类单体聚合中的科学问题。基于这些聚合物完美的 2, 3 结构规整性，崔冬梅课题组发现在苯环的对位引入取代基可以将无定形的聚苯基联烯变成具有结晶性的聚合物，这也是首次发现具有结晶性的苯基联烯类聚合物。



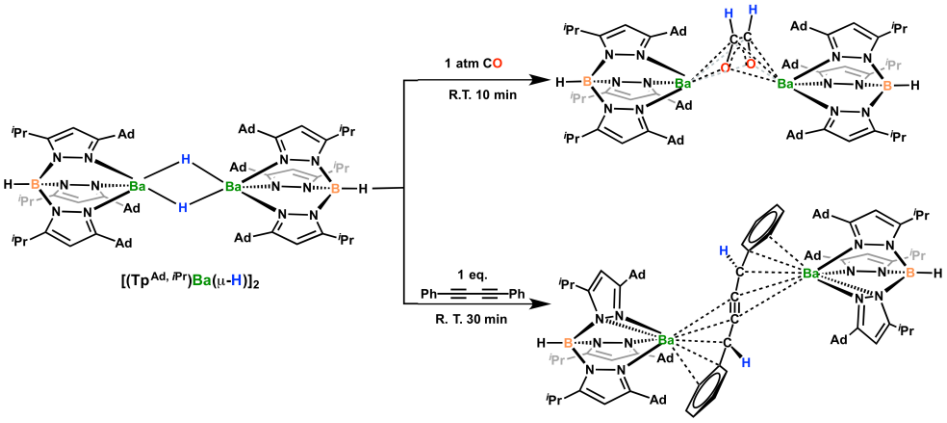
8. A molecular barium hydrido complex stabilized by a super-bulky hydrotris(pyrazoly)borate ligand

Xianghui Shi, Cuiping Hou, Chulu Zhou, Yanyao Song, Jianhua Cheng*

ANGEW CHEM INT EDIT, 56(52), 16550-16553, 2017

近年来，碱土金属（第二主族元素）有机氢化物越来越引起大家的兴趣，这是由于它们价廉、无毒，可以替代许多有机催化以及聚合反应中价格昂贵的过渡金属，并且可以作为储氢材料。然而，结构明确的碱土金属有机氢化物的种类很少，特别是重碱土金属（钙，锶和钡）。这是由于随着碱土金属的离子半径增大（Mg < Ca < Sr < Ba），相应的金属氢化物的活性也增强，更易发生 Schlenk 重排生成$[AeH_2]_\infty$，合成与分离非常困难。

三吡唑基硼（即蝎合配体，Tp）作为单阴离子配体，其空间位阻与电子云密度可以通过吡唑环上的取代基任意调控。我们以大位阻的三吡唑基硼($Tp^{Ad,\ iPr}$)为配体，合成了相应的碱土金属烷基化合物，并通过中压氢化反应得到了首例结构明确的双核金属钡有机氢化物$[(Tp^{Ad,\ iPr})Ba(\mu\text{-}H)]_2$。金属钡氢化物可以溶于常用的溶剂，例如：己烷和甲苯等，并且在室温下可以较长时间的稳定存在。



另外，氢化物$[(Tp^{Ad,\ iPr})Ba(\mu\text{-}H)]_2$可以与许多有机不饱和小分子反应得到相应结构新颖的金属钡化合物。例如：与 CO 反应时，发生了 CO 的还原反应以及碳-碳偶联反应得到了顺式乙烯基二醇负二离子；与丁二炔反应时，发生两次末端加氢反应，随后通过重排反应得了 2-丁炔负二离子。

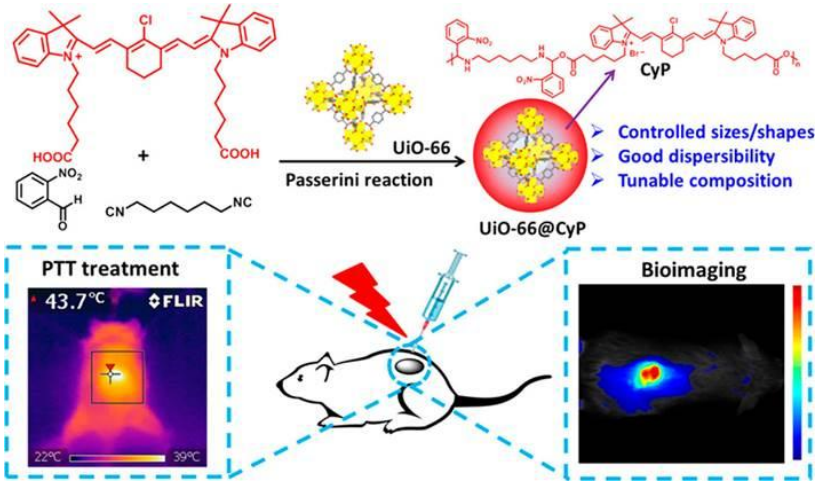
9. Metal-organic frameworks@polymer composites containing cyanines for near-infrared fluorescence imaging and photothermal tumor therapy

Weiqi Wang, Lei Wang, Shi Liu, Zhigang Xie*

BIOCONJUGATE CHEM, 28(11), 2784-2793, 2017

多组分反应是指以 3 个或 3 个以上的化合物作为起始原料，利用“一锅法”合成所需的结构中含有所有原料片断的终产物的一种合成方法。多组分反应是一类重要的有机化学反应，具有模块化、高效率和原子经济等特点，在新药设计与合成、组合化学和天然产物合成中具有广泛的应用。

金属-有机框架（MOFs）材料具有孔隙率高、比表面积大、骨架孔径尺寸结构可调等优点，已被开发用于负载成像和/或治疗试剂。MOFs 与聚合物相结合形成的复合材料结合了刚性的结晶材料和相对柔性聚合物材料的各自优点，引起了人们的关注。聚合物对 MOFs 材料进行修饰能够显著增强 MOFs 材料在生理条件下的稳定性、分散性、延长材料的血液循环时间。为了开发更具有普遍适用性的聚合物和 MOFs 的复合策略，我们选用 UiO-66 为模板，表面通过多组分反应引入花菁（Cy）类光热试剂用于肿瘤光热治疗（如下图所示）。



UiO-66@CyP 的合成及应用示意图

这种简单高效的制备策略基本保持了 UiO-66 的形貌尺寸，同时通过聚集增强了 Cy 的光热效果。UiO-66@CyP 复合材料在水中分散良好，具有较高的光热转换效率。UiO-66@CyP 复合材料在体内、外评价中显示了良好的安全性和光热活性，能够在光照条件下有效地抑制肿瘤的生长。我们推测，这种方法也可以用来负载其它含功能羧基、醛基、异氰基功能基团的治疗或成像试剂。

10. Rapid syndiospecific (Co)polymerization of fluorostyrene with high monomer conversion

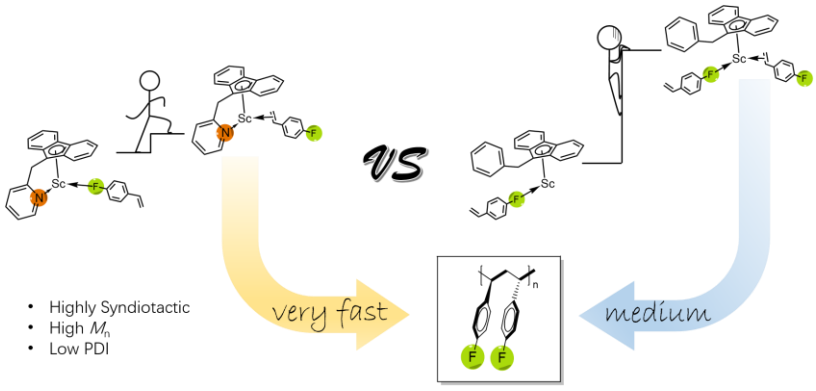
Zichuan Wang, Meiyan Wang, Jingyao Liu, Dongtao Liu*, Dongmei Cui*

CHEM-EUR J, 23(72), 18151-18155, 2017

高间规聚苯乙烯具有熔点高、结晶速率快、弹性模量高、介电常数低、尺寸稳定好以及

耐热耐溶剂等优点，是一种新型的工程塑料材料。然而，高间规聚苯乙烯的脆性大、加工温度过高（接近降解温度），尤其是缺少极性基团，使得它的表面能低，粘附性差，很难与其他极性材料复合，这大大限制了高间规聚苯乙烯的应用。另一方面，含氟聚合物因其具有优异的耐候性、低表面摩擦性以及良好的自清洁性，在航空、汽车等领域具有广泛的应用。相比于聚合物的氟化和自由基聚合等方法，含氟单体的配位聚合不仅反应条件温和，而且可以控制所得聚合物的立构规整性，是制备含氟聚合物的最理想方法。然而，由于氟原子具有极强的吸电性，从而使含氟单体上双键的电子云密度大大降低，因此双键很难在催化剂中心金属上配位-插入；同时氟原子上的孤对电子很容易与催化剂的中心金属进行配位，从而使催化剂中毒。因此含氟烯烃单体的配位聚合一直是高分子合成领域既非常重要又极具挑战性的研究课题。1988 年，Ishihara 等人曾利用茂基钛催化剂实现了对氟苯乙烯间规选择性聚合，但聚合活性极低，单体转化率不超过 2%。

针对上述问题，我们利用限制几何构型的芴甲基吡啶钪配合物，首次实现了对氟苯乙烯的高活性(1.12×10^7 $g\cdot mol_{Ln}^{-1}h^{-1}$)聚合，其转化率远远超过了文献报道的最高值，达到 98.4%。所得聚合物具有完美的间规度(*rrrr* > 99%)，高的熔点(324 ℃)和良好的结晶性能。此外，该配合物还可在任意单体投料比下催化对氟苯乙烯和苯乙烯高间规共聚合，并且总转化率超过 99%。DFT 理论计算表明，相对于苄基芴稀土配合物，具有限制几何构型的吡啶甲基芴稀土催化剂的强配位吡啶侧臂不仅大大减弱了单体氟原子对催化剂中心金属的毒化作用，而且催化剂大的空间位阻有效抑制多个对氟苯乙烯单体的氟原子同时与中心金属配位，因此该催化剂对对氟苯乙烯单体表现出优异的催化性能。

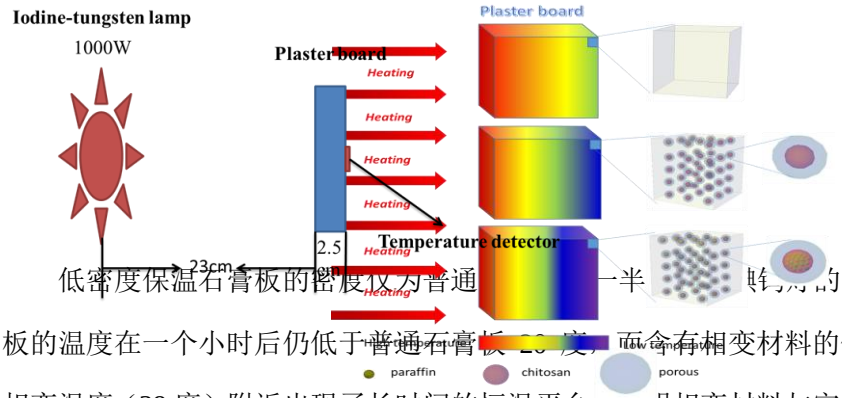


11. Facile preparation of porous plaster board containing phase change capsules using gel template

Lingzhi Liu*, Bijin Xiong, Yongfeng Men

ENERG BUILDINGS, 156, 134-139, 2017

节能、环保、舒适是未来建筑发展的趋势。除了从建筑物自身结构入手，新型建筑材料的开发也非常重要。降低建筑物墙体的热传导可以有效地节省能源消耗，相变材料可以有效地调节室内温度。在本文中，我们将热的不良导体-空气和相变材料同时引入到建筑物墙体中，制备同时具有保温和调温功能的低密度保温石膏板。首先利用复乳液交联的方法制备含有相变材料的凝胶颗粒，凝胶颗粒中的含水量达到 90%以上，然后将凝胶颗粒与石膏粉、水混合，经固化、干燥等过程得到低密度保温石膏板。由于石膏固化过程很快，所以凝胶颗粒在石膏板中占据一定的体积。在干燥过程中，首先失去游离的水分，接下来失去石膏的部分结晶水，接下来失去部分结晶水的石膏将吸收凝胶颗粒中的水分并转化为自身的结晶水，该过程持续进行直到凝胶颗粒中的水分完全失去，在此过程中凝胶颗粒由于失水体积收缩，最后得到含有大量孔洞的低密度石膏板。我们对石膏板的隔热保温性能进行测试，下图为具体结果：



低密度保温石膏板的密度仅为普通[illegible]一半[illegible]的持续照射，低密度石膏板的温度在一个小时后仍低于普通石膏板 20 度，而含有相变材料的低密度石膏板更是在其相变温度（38 度）附近出现了长时间的恒温平台，说明相变材料与空气的组合不仅能够起到保温的效果更能起到调节温度的效果。

12. Influence of thermal treatment on the structure and mechanical properties of one aromatic BPDA-PDA polyimide fiber

Wenke Yang, Fangfang Liu, Jidong Zhang, Ensong Zhang, Xuepeng Qiu*, Xiangling Ji*

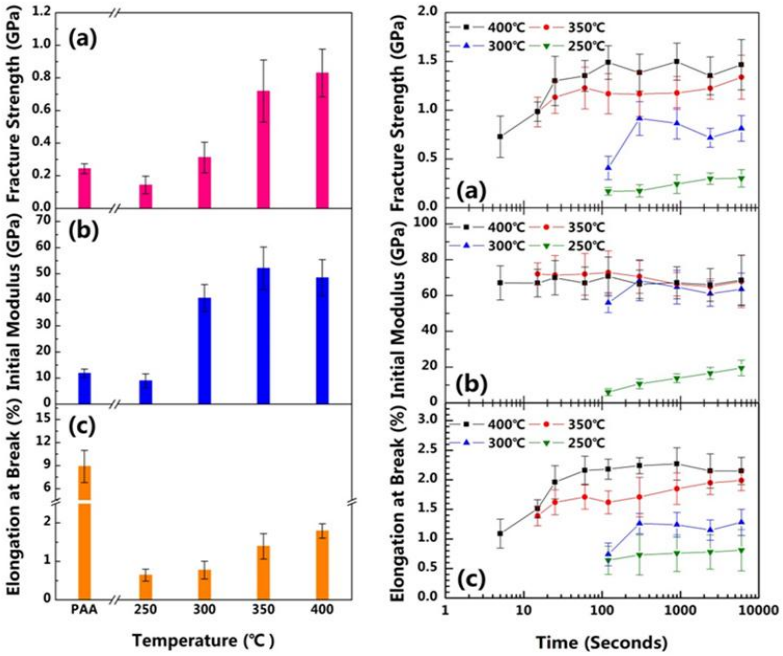
EUR POLYM J, 24, 429-442, 2017

聚酰亚胺（PI）纤维在高科技等领域有广泛的应用。由两步法制备聚酰亚胺纤维过程中，其化学结构和凝聚态结构发生很大变化，涉及分子链刚性和构象、分子间作用力、结晶的形成以及晶区的取向等。热处理条件的差异对 PI 材料的结构和力学性能有着非常显著的影响。

通过跟踪不同热处理条件下 PI 纤维结构和力学性能的变化，以建立热处理条件-结构演变-力学性能三者之间的关联。选择 BPDA-PDA 型 PAA 初生纤维，分别研究 PAA 初生纤维在逐步升温处理（5℃/min）和恒温处理（250、300、350、450℃）过程中结构和力学性能

随着温度和时间的变化。PAA 初生纤维的断裂强度、初始模量和断裂伸长率分别为 0.24 GPa、11.84 GPa 和 8.89%。逐步升温处理中，当温度升至 250 ℃ 时，纤维的酰亚胺化程度已经高达 85%，但是断裂强度、模量和断裂伸长率却低于初生纤维；当温度继续升至 400 ℃ 期间，纤维内部迅速结晶，其断裂强度、模量和断裂伸长率显著提升至 0.83 GPa、48.4 GPa 和 1.79%（图左），表明力学性能取决于纤维的结晶度而不是纤维的酰亚胺化程度。恒温处理中，在 400 ℃ 处理（15-120s），断裂强度可达 1.40 GPa，断裂伸长率可达 2.2%（图右）。这表明处理温度对断裂强度和断裂伸长率的影响比处理时间更为显著。而纤维的模量在 300、350 和 400 ℃ 处理时均提高至 70.0 GPa 左右，说明模量会随结晶度的增加而增大，但当结晶到达一定程度后，模量就不再变化。

综合对比以上两种热处理方法，可以发现恒温处理后 PI 纤维的力学性能要优于逐步升温处理，即高温下短时间恒温处理有利于得到力学性能优良的 PI 纤维。这一结果对制备高性能的聚酰亚胺纤维具有重要的指导意义。



EUR. POLYM. J., 96, 429-442, 2017

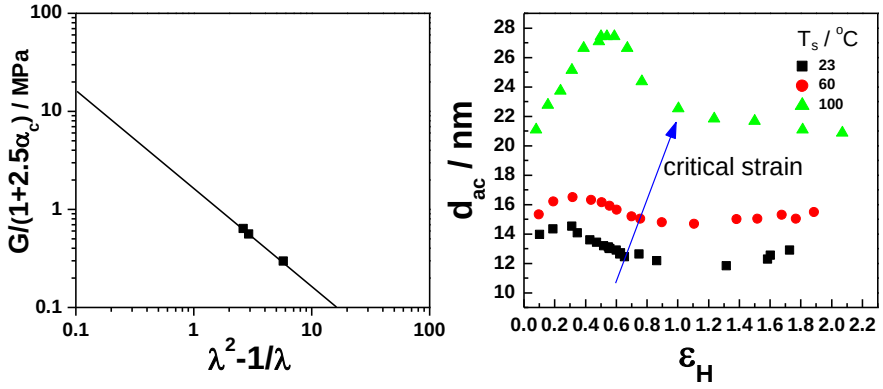
13. Stretching temperature dependence of the critical strain in the tensile deformation of polyethylene copolymer

Tao Liao, Zhiyong Jiang, Rui Li, Yuxin Gao, Yongfeng Men*

EUR POLYM J, 97, 188-197, 2017

聚乙烯是一类广泛应用于超远距离的输油和输气管道、容器以及薄膜等方面的通用高分子材料。其在正常服役时往往受到来自输运物质和外界环境的应力作用，因此明确其在力场作用下的微观结构演化机制是有效的控制破坏发生的基础。在通常情况下，结晶高分子材料在拉伸应力作用下存在一个将各向同性的球晶结构转变为高度取向的纤维晶结构的临界应变。以前的文献报道认为该临界应变的大小取决于晶区和非晶区的相互作用，对于同一类高分子而言，其临界应变值基本保持不变，与结晶度、片晶厚度、拉伸温度和形变速率等无关。

为了揭示塑性形变和拉伸温度之间的相互关系，门永锋课题组利用跨尺度的 X 射线散射方法（广角和小角 X 射线散射）原位研究了聚乙烯共聚物在不同拉伸温度下分子链取向度、微晶尺寸以及片晶等微观参数的演化过程。



European Polymer Journal, 97, 188-197, **2017**

实验结果证明聚乙烯共聚物的临界应变存在明显的拉伸温度依赖性，如上图所示。其在不同拉伸温度下的微观结构演变行为和宏观真应力-应变曲线都证实该临界应变从 0.65（室温）逐渐增加到 0.75（60ºC）和 1.00（100ºC）。这是因为片晶在研究体系中起着物理交联点的作用，在较高的拉伸温度下样品中的不稳定晶体发生熔化，从而导致非晶区的有效缠结密度和剪切模量的显著下降，体系因而需要更大的应变量以达到破坏片晶所需的临界应力。此外我们还分别计算了样品在应力和应力松弛状态下的长周期、微晶尺寸和分子链取向度，发现片晶中的分子链取向程度与应变大小存在一一对应关系，与应力状态无关。

14. Blue thermally activated delayed fluorescence polymers with nonconjugated backbone and through-space charge transfer effect

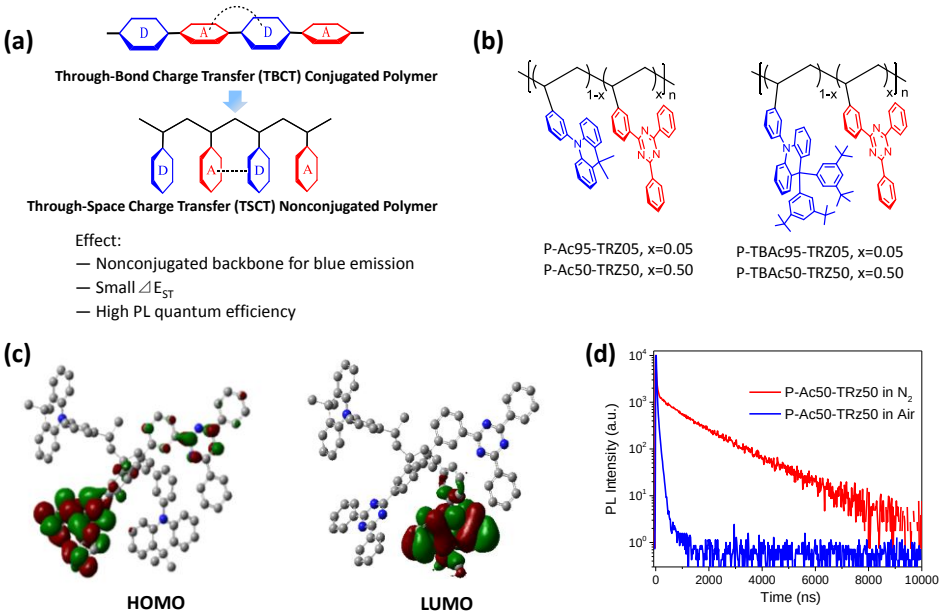
Shiyang Shao, Jun Hu, Xingdong Wang, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang

J AM CHEM SOC, 139(49), 17739-17742, 2017

热活化延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)材料可以利用热活化的反

向系间窜越过程(reverse intersystem crossing， RISC)将激发态从三线态转变为单线态而发出荧光,其突出优势在于无需利用贵金属即可以利用电致发光过程产生的三线态激子，从而实现100 %的内量子效率。鉴于此,将TADF效应引入高分子发光材料的结构设计成为发展高效高分子发光材料的有效途径，受到研究者的广泛关注。目前，高分子 TADF 材料一般是基于分子内电荷转移效应的D－A型共轭高分子，通过将电子给体（D）和电子受体（A）以特定方式进行连接，并调控电子给/受体的强弱和电子云重叠程度增强RISC过程，实现TADF效应。但基于分子内电荷转移效应的D－A型共轭高分子带隙较窄，难以实现蓝光TADF发射。

不同于分子内电荷转移型共轭高分子，本研究工作以具有非共轭结构特点的聚乙烯作为高分子骨架，将 N-苯基咔啶和三苯基三嗪单元分别作为电子给体和电子受体连接到高分子侧链，发展了基于空间电荷转移效应的蓝光高分子TADF材料。该分子设计策略的出发点在于：1.电子给体和电子受体通过非共轭连接单元相连，避免了强的分子内电荷转移效应，因而易于实现蓝光；2.电子给体和电子受体在空间上实现分离，因而其 HOMO 和 LUMO 分布重叠程度较小，易于实现较小的单线态-三线态能级差（ΔE_{ST}），从而有利于促进RISC过程发生；3.电子给体和电子受体之间存在空间 π-π 相互作用，有利于提高荧光量子产率。



J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 17739−17742

结果表明，以N-苯基咔啶为给体和三苯基三嗪单元为受体的高分子P-Ac95-TRZ05表现出天蓝光发射，其薄膜态发射峰位于 489 nm；其荧光强度衰减曲线表现出明显的瞬时荧光（τp=36.3 ns）和延迟荧光（τd=1279.4 ns），表现出典型的 TADF 效应。器件研究结果表明，P-Ac95-TRZ05 的电致发光峰位于 472nm，色坐标为（0.176, 0.269），位于蓝光区；其最大

电流效率和最大外量子效率分别达到 24.8cd/A 和 12.1%。同时，P-Ac95-TRZ05 表现出很小的效率滚降，在 1000 cd/m^2 亮度下，其最大外量子效率维持在 11.5%，效率滚降值仅为 4.9%。该研究为发展高效蓝光高分子 TADF 材料提供了全新的设计思路。

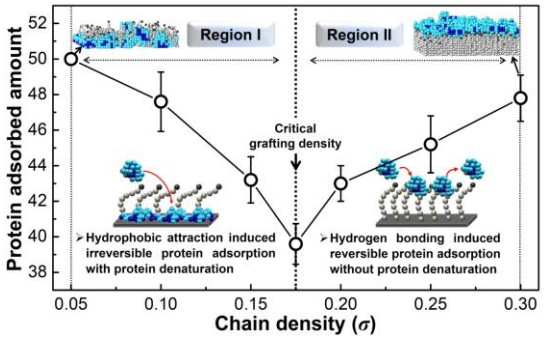
15. Hydrogen bonding induced protein adsorption on polymer brushes: A Monte Carlo study

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

J MATER CHEM B, 5(43), 8479–8486, 2017

蛋白质在聚合物刷表面上的吸附过程通常会受到多种因素的影响。其中，蛋白质与聚合物刷间的相互作用，如范德华力、疏水作用、静电力以及氢键相互作用等，是决定蛋白质吸附行为的关键因素。聚乙二醇（PEG）与大多数球蛋白间无相互作用，因而常被用来修饰疏水材料表面，使其能够抗蛋白质吸附。然而近期实验研究表明，溶菌酶与 PEG 间有可能存在氢键相互作用。我们针对该实验体系开展了一系列的计算机模拟研究。

模拟结果表明，当蛋白质与聚合物刷间存在氢键相互作用时，蛋白质在聚合物刷上的吸附量会随着接枝密度的增加呈现先下降后上升的趋势。这说明体系中存在临界接枝密度，当接枝密度超过临界接枝密度时，增加接枝密度反而会导致蛋白质吸附量上升。分析模拟结果发现，当接枝密度低于临界接枝密度时，导致蛋白质吸附的驱动力主要为蛋白质与疏水基板间的疏水作用。然而当接枝密度高于临界接枝密度时，导致蛋白质吸附的驱动力为氢键相互作用。驱动力不同导致了蛋白质吸附行为的不同。模拟结果还表明，增强聚合物刷的亲水性能够抑制蛋白质与接枝链间氢键的形成，然而蛋白质的吸附量不会因此下降，反而会小幅上升。通过对接枝聚合物微观链构象的分析发现，蛋白质吸附量的增加是由于聚合物链构象由坍缩转变为伸展而造成。该模拟工作中有关蛋白质吸附量随接枝密度变化的模拟结果与相关实验结果一致，模拟结果证实了实验中对于蛋白质吸附位置以及接枝聚合物微观链构象变化的猜测。同时模拟结果还明确了在不同接枝密度下蛋白质吸附的驱动力。该模拟工作为人们深入了解氢键在蛋白质吸附过程中所起到的作用提供了必要的理论基础。



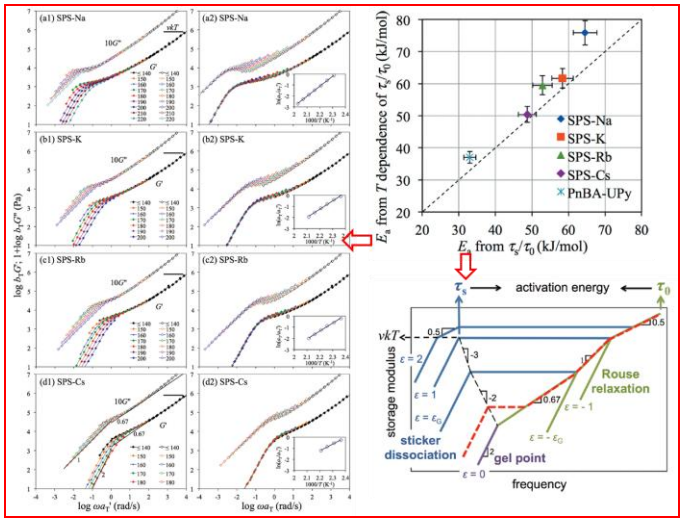
J MATER CHEM B, 5(43), 8479-8486, **2017**

16. Association energy in strongly associative polymers

Zhijie Zhang, Chongwen Huang, Weiss R.A, Quan Chen*

J RHEOL, 61(6), 1199–1207, 2017

高分子缔合体系具有复杂的空间结构和丰富的动力学行为，由于特殊基团的引入，其光学，力学性能也得到加强，是高分子功能材料发展的重要方向。缔合能是高分子缔合体系的最重要的物理参数。文献中报道的解析缔合能的方法主要是利用 Arrhenius 方程（或 VFT 方程）拟合黏度或末端松弛时间的温度依赖性。然而，这种方法得到的缔合能往往高于理论计算的结果。针对这个问题，我们提出：缔合点的解离是分子热运动（熵驱动）和缔合作用（焓驱动）相互竞争的结果。缔合的分子会通过热运动完成 Rouse 链段松弛，接下来分子链要进一步松弛，必须摆脱缔合点的束缚。只有松弛的时间足够长，缔合的分子才能够克服缔合能形成解离。因此，缔合能 E_a 与热运动特征能量 kT 的比值与缔合点解离特征时间 τ_s 与热运动特征时间 τ_0 的比值间应满足 $\tau_s/\tau_0=\exp(E_a/kT)$的函数关系。



Journal of Rheology, 61(6),1199-1207, **2017**

据此，我们在可逆凝胶理论的基础上提出了两种实验解析缔合能的方法：（1）通过给定

温度 T 下 τ_s/τ_0 的比值，和（2）通过 τ_s 与 τ_0 的温度依赖性的比值，这两种方法与文献报道的最大区别在于利用了两个特征时间的比值，而非单一的特征时间（如黏度或末端松弛均依赖 τ_s）。我们针对这两种方法设计了模型实验，实验证明两种方法得到的缔合能相互吻合，且符合理论预测值。

我们提出的缔合能的解析方法，受到流变学领域很多专家的关注。在欧洲合作项目 SUPLEN 结题会上，流变学杂志主编 Ralph Colby,大分子副主编 Watanabe，物理评论快报编委 Peter Olmsted 和软物质前主编 Rubinstein 等就此方法与我们展开讨论，讨论内容发表在 Journal of Rheology 61(6), 1209, **2017**。

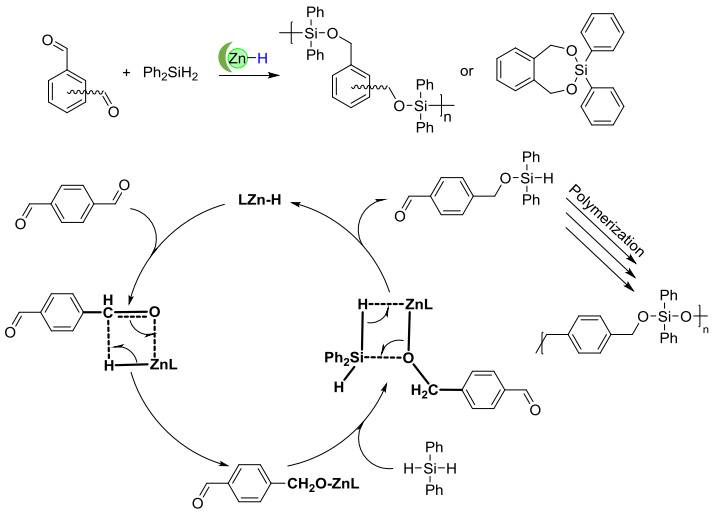
17. Zinc-catalyzed hydrosilylation copolymerization of aromatic dialdehydes with diphenylsilane

Chuanyang Li, Xiufang Hu, Zehuai Mou, Xinli Liu, Dongmei Cui*

MACROMOL RAPID COMM, 38(22), 1700590, 2017

聚硅醚是一类主链含有Si-O-C键的新型聚合物材料。由于其良好的热稳定性和可降解性，近年来在可降解塑料、药物控制缓释以及膜材料领域获得广泛的关注和研究。然而Si-O-C键在酸性条件下容易发生降解，硅醚类聚合物很难通过二氯硅烷与二元醇的缩聚反应制得。只有在较为温和的条件下，才能制备高分子量的硅醚类聚合物。α,ω-二羰基化合物与二氢硅烷的加成聚合反应高效、温和且没有副产物，是目前合成聚硅醚最为有效的方法。该类反应一般都是用钌和铑的配合物作为催化剂，通过中心金属的变价，来推动整个反应的进行。这一机理由Ojima等人在1975年提出，其核心在于：中心金属氧化使Si-H断键并插入C=O双键，形成Si-O-C键；中心金属还原，使得硅氢化产物解离。但是这类金属昂贵的价格和潜在的生物毒性都限制了其广泛的应用。因此该领域研究的主要挑战在于设计廉价且低毒的催化剂，以及探究新的聚合方法。最近，非金属的有机硼类催化剂被成功地运用于双酚和二烯烃的硅氢化聚合反应，但仍没有看到其催化α,ω-二羰基化合物硅氢化聚合的报道。

锌是一种廉价、无毒的金属，我们设计合成了一系列杂蝎型锌氢化物，该类氢化物在芳香族二醛的硅氢化聚合反应中体现出良好的催化活性。所得聚合物结构明确，数均分子量可达20000以上。同时在聚合过程中中心金属没有价态变化，体现出一种全新的“转移-增长”机理，为硅氢化聚合的研究开辟了新的途径。



Macromol. Rapid Commun., **2017**, DOI: 10.1002/marc.201700590

18. Renewable benzofuran polymerization initiated by lewis acid Al(C6F5)(3) and mechanism

Fei Lin, Meiyan Wang, Dongmei Cui*

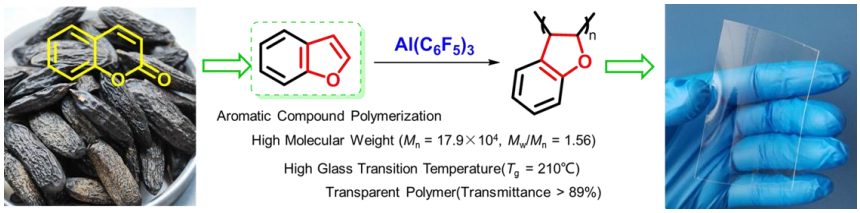
MACROMOLECULES, 50(21), 8449-8455, 2017

聚合物链中含有环状单元的聚合物因其具有低的导电系数、高热稳定性和高透明性而受到学术界和工业界的重视。这种类型的聚合物可以通过非共轭二烯烃，如 1,5-己二烯的成环聚合；双环烯烃，如降冰片烯和双环戊二烯的开环易位聚合；环烯烃，如 3-亚甲基环戊烯、茚和萜烯等的加成聚合而得到，其中一些环烯烃聚合物已经被 Mitsui 和 Ticona 以商品名 APEL 和 Topas 产业化。但是，由于这些聚合物中缺少极性基团，使得它们的表面和粘附性能较差，与染料等的亲和力弱，同时与其它的极性聚合物的相容性不佳，严重限制了其应用领域。同时，这些聚合物的合成往往需要用到复杂且昂贵的金属有机催化剂，且单体往往来源于不可再生的石油资源。

含有杂原子 O 的聚苯并呋喃可以满足一些学术界和工业界的非常重视的功能材料的要求，且苯并呋喃的来源非常广泛，既其可以从石油工业副产物煤焦油中提取，也可以通过香豆素的分子内 C-O 偶联脱羧反应得到。而香豆素是一种可再生资源，大量存在于黑香豆、香草和车叶草等植物中。然而，O 杂原子的存在使苯并呋喃上五元环成为更加稳定的芳香性杂环，使得苯并呋喃的聚合非常困难，尤其是难以获得高分子量产物。

崔冬梅课题组首次报道使用 $Al(C_6F_5)_3$ 催化苯并呋喃聚合，并得到高分子量和窄分布的聚苯并呋喃，分子量达到 17.9 $\times 10^4$ 时，分子量分布可以保持在 1.56。该聚合物具有高的玻璃化转变温度、热稳定性和透明度。他们分离到了该聚合反应的活性物种，并对其进行了详细

的核磁和 X 射线单晶结构分析，结合分离到的低聚物的 MALDI-TOF-MS 等数据，他们认为聚合反应可能的机理是苯并呋喃通过与 $Al(C_6F_5)_3$ 反应形成加合物得以活化，活化的苯并呋喃中呋喃环上的 C=C 产生碳正离子，该碳正离子不断与苯并呋喃发生阳离子烯烃加成聚合。$Al(C_6F_5)_3$ 强的亲氧性和强的 Lewis 酸性可以良好的分散 C=C 双键极化后形成的碳负离子上的负荷，从而稳定了具有聚合碳正离子，得以制备高分子量和窄分布的聚合物。



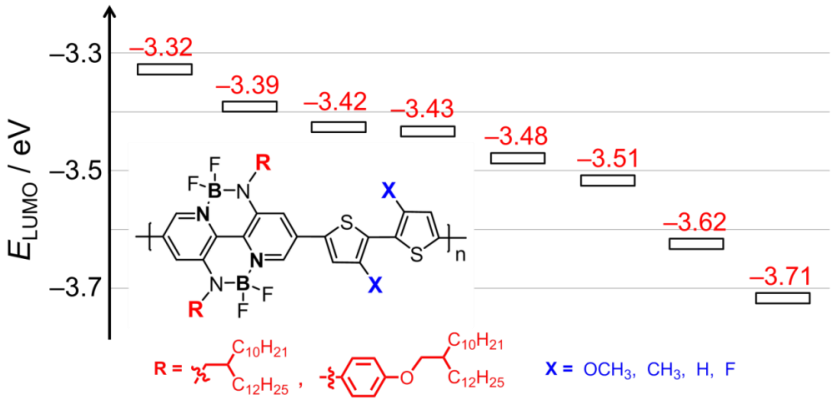
19. Fine-tuning LUMO energy levels of conjugated polymers containing a B←N unit

Xiaojing Long, Chuandong Dou*, Jun Liu*, Lixiang Wang

MACROMOLECULES, 50(21), 8521-8528, 2017

共轭高分子在有机电子学领域具有广泛的应用，是非常重要的光电功能材料。共轭高分子的半导体性质由其能级结构决定，然而共轭高分子的 LUMO 能级难以降低，导致传输电子的 n-型共轭高分子的种类和数量远远少于传输空穴的 p-型共轭高分子。目前共轭高分子的 LUMO 能级主要通过构建推拉电子结构（D-A 型）的高分子，采用拉电子单元进行调控/降低其 LUMO 能级。

我们近期报道了一个基于硼氮配位键的缺电子单元 BNBP，发现 BNBP 共轭高分子的 LUMO 轨道离域在整个高分子骨架，其 LUMO 能级可以通过共聚单元进行调节。因此，我们制备了具有相同共轭主链结构的八个 BNBP 共轭高分子（具体结构如下图），它们的主链结构为 BNBP 单元和 2,2′-联噻吩（BT）单元。通过改变 BNBP 拉电子单元的侧链（烷基链和烷氧基苯侧链）和 BT 推电子单元的取代基（$-OCH_3$，$-CH_3$，-H 和-F），这些高分子的 LUMO 能级从–3.30 eV 逐渐降低至–3.70 eV，实现了 BNBP 共轭高分子 LUMO 能级在较大范围的精细调控。在高分子太阳能电池中，具有高 LUMO 能级的 BNBP 高分子可以作为电子给体材料，低 LUMO 能级的 BNBP 高分子可以作为电子受体材料，并且都表现出较好的光伏器件性能。



Macromolecules 2017, 50, 8521−8528

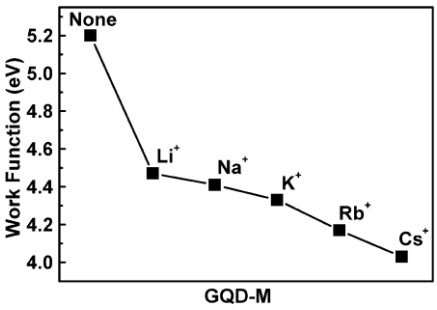
该研究工作不仅为高分子太阳能电池提供了新给/受体材料体系，而且为解决共轭高分子的 LUMO 能级难以精细调节的问题提供了新思路。

20. Tuning the work functions of graphene quantum dot-modified electrodes for polymer solar cell applications

Lu Zhang, Zicheng Ding, Ti Tong, Jun Liu*

NANOSCALE, 9(10), 3524-3529, 2017

在高分子太阳能电池中，界面层可调节电极功函、改善活性层与电极的接触、增强电子/空穴提取能力，最终提高器件的能量转换效率。石墨烯衍生物，如，氧化石墨烯衍生物和石墨烯量子点衍生物等，是一类新型的高分子太阳能电池界面材料。然而，这些石墨烯衍生物的碳骨架上含有羧基、羟基和环氧基多种氧官能团，导致其化学修饰难以完全，性质难以调控，器件性能低于经典阳极界面材料 PEDOT:PSS/经典阴极界面材料 ZnO。针对这个问题，我们开发出边缘羧基化的石墨烯量子点，其含氧官能团种类单一，具有易于通过化学修饰改变功函的特点。我们利用碱金属离子与电极键合降低功函的原理，通过碱金属离子中和方法，开发了一系列边缘羧基化石墨烯量子点碱金属盐阴极界面材料 GQD-M (M = Li, Na, K, Rb, Cs)。系统研究了碱金属离子对于石墨烯量子点功函的影响，随着碱金属原子序数的增大，石墨烯量子点碱金属盐的功函逐渐降低，实现了对石墨烯量子点功函在 4.0-4.5 eV 范围内的连续精细调控。我们选取 PCDTBT:$PC_{71}BM$ 作为活性层，制备倒置器件，GQD-K, GQD-Rb 和 GQD-Cs 作为阴极界面材料的器件性能与经典阴极界面界面材料 ZnO 相当，说明它们的功函与活性层中受体材料的 LUMO 能级匹配，是一类优异的溶液加工型阴极界面材料。该工作提供了一种调节界面材料功函的方法，开发了一些列溶液加工型高分子太阳能电池阴极界面材料。



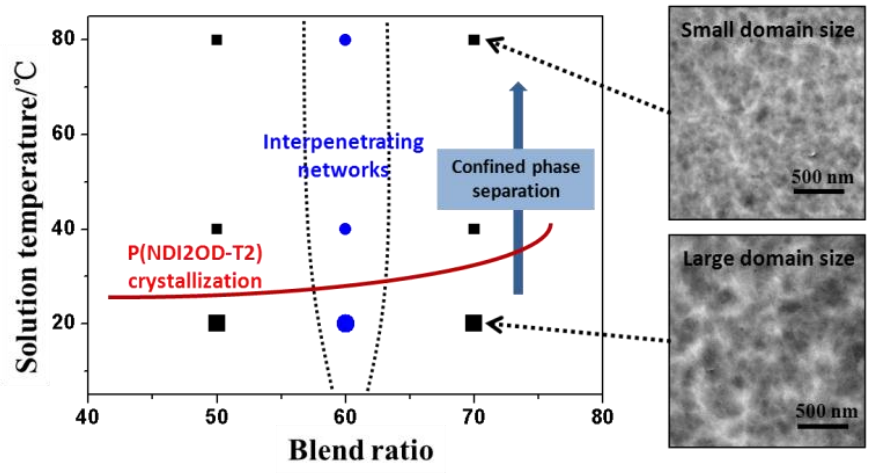
Nanoscale 9(10), 3524-3529, 2017

21. Decreased domain size of p-DTS(FBTTh2)(2)/P(NDI2OD-T2) blend films due to their different solution aggregation behavior at different temperatures

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

PHYS CHEM CHEM PHYS, 19(48), 32373-32380, 2017

基于溶液制备的共混体系具有非常显著的优势，包括低成本、大面积加工等，因此可以用来制备多功能复合薄膜。由于溶剂的存在，共混体系的相分离过程及薄膜形貌是由材料性质和溶剂性质共同决定的，而薄膜的形貌则决定着共混体系的电学、光学、力学等方面的性能。因此，控制共混体系的相分离形貌成为优化功能薄膜性能的关键因素。然而在很多含有结晶性组分的共混体系中，由于组分间存在着较大的相互作用导致相容性变差，同时组分的结晶过程与相分离过程存在竞争，使得形成的薄膜中容易出现大尺寸的相分离形貌，严重限制了薄膜光电性能的提高。在本部分工作中，我们利用共混体系溶液状态的温度依赖性，通过成膜过程中的聚合物聚集限制相分离，实现了 *p*-DTS(FBTTh$_2$)$_2$/P(NDI2OD-T2)薄膜相区尺寸的降低。我们发现 *p*-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ 分子在溶剂氯苯（CB）中的聚集行为不随温度的变化而变化。然而，P(NDI2OD-T2)在 20℃的 CB 溶液中出现大量的聚集体，导致相应的 550nm 到 850nm 的溶液吸收峰面积可以到达 575。当溶液温度逐渐升高到 80℃时，相应的溶液吸收峰面积降低到 152， 说明大量的 P(NDI2OD-T2)聚集体转变成为无定形分子。在成膜过程中，随着溶液温度的降低，溶液中的无定形 P(NDI2OD-T2)分子会迅速聚集，导致大量的 *p*-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ 分子在形成较大聚集体之前被限制在的 P(NDI2OD-T2)分子结晶网络之中，因此薄膜中的相区尺寸比采用 20℃溶液制备的明显减小，相应的薄膜荧光强度由 370 降低到 255。此外，我们通过对共混薄膜进行热退火，提高 *p*-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ 分子的迁移能力，使得薄膜的结晶性有所提高。基于以上的形貌变化，我们制备了 *p*-DTS(FBTTh$_2$)$_2$/P(NDI2OD-T2)共混体系的相图，可以为直接调节此类体系的形貌提供指导。



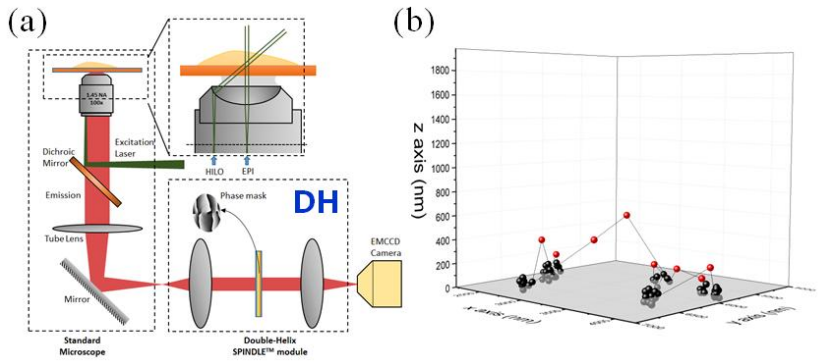
22. Three-dimensional tracking of interfacial hopping diffusion

Dapeng Wang, Haichao Wu, Daniel K. Schwartz

PHYS REV LETT, 119(26), 268001, 2017

高分子固液界面动力学与界面传感、表面催化反应和润滑等应用有密切相关，成为高分子物理的经典问题之一。经典理论认为高分子的固液界面运动是符合高斯分布的纯二维界面无规运动。但是，王大鹏课题组最近通过改进单分子荧光技术研究表面粗糙度对高分子界面扩散的影响发现，高分子在水/疏水表面上扩散行为的步长分布不符合高斯分布，表现为步长展现出重尾效应，即有少部分步长的扩散长度远超布朗运动预测值。通过模型化分析我们发现，这种异常扩散符合 “连续时间随机游走（Continuous Time Random Walk）”模型统计规律。但是现有的单分子荧光技术无法探究异常扩散背后的物理机制。

针对上述问题，王大鹏课题组发展了一种基于双螺旋点扩散函数的低信噪比三维单分子追踪技术（图 a），并对高分子在固液界面的解吸附扩散进行实时观测。实验结果证实，长步长是由于高分子解吸附、本体扩散和界面重新吸附这一过程导致的（图 b）。我们对该过程进行详细解析，发现随着高分子与界面相互作用降低，跳跃频率变慢、步长变短、回到界面的几率变小，整体贴近界面扩散行为符合“偏移布朗运动”统计规律。通过数值模拟我们发现，与直觉不同，即使是布朗运动也可以高效调控界面扩散，在 1 秒内，80%的解吸附高分子会重新回到表面。



Physical Review Letters, 119(26), 268001, 2017

该工作发表 Physical Review Letters，并被作为当期的亮点工作进行“ViewPoint”重点评述介绍。该 ViewPoint 文章强调研究贴近界面三维扩散的困难性，介绍我们首次直接观测到三维解吸附扩散，肯定了我们的工作推动了高分子界面动力学研究的进步。

23. Fluorescence fiber-optic turn-on detection of trace hydrazine vapor with dicyanovinyl-functionalized triazatruxene-based hyperbranched conjugated polymer nanoparticles

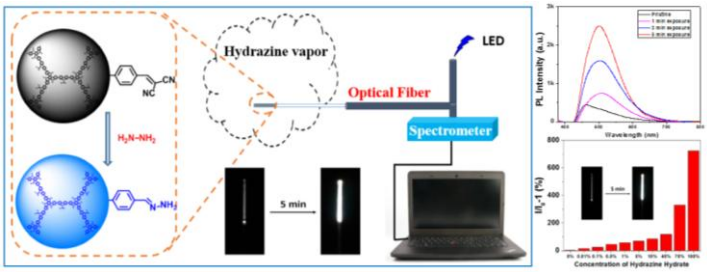
Yuxiang Xu, Li, Hua, Xiaofu Wu, Yonghong Chen, Hao Hang, Hui Tong*, Lixiang Wang*

POLYM CHEM-UK, 8(16), 2484-2489, 2017

水合肼具有强的碱性和还原性，广泛用于人们的生产生活中，同时，水合肼是一种高毒物质，可经口、呼吸道、皮肤直接被人体吸收，因此高灵敏的检测水合肼具有重要意义。与传统检测方法相比，荧光传感方法具有响应时间短、灵敏度高、操作简单、成本低等优点，然而，目前用于水合肼检测的荧光传感材料主要为荧光小分子，并且大部分局限于水相或有机相中检测。而实际生产过程中，水合肼经常以蒸汽的形式泄露到环境中，为此设计以及制备水合肼蒸汽检测的荧光传感器，实现远距离监测更具有实际应用价值。

本文中开发出具有肼活性的端基的三聚吲哚基超支化共轭聚合物纳米粒子，其旋涂薄膜及光纤探针实现了对肼蒸汽的高灵敏度和快速荧光增强检测。首先利用三聚吲哚单元与咔唑单元通过 Suzuki 乳液聚合以及 Knoevenagel 缩合反应得到端基含有二氰基乙烯基的超支化共轭聚合物纳米粒子。由于二氰基乙烯基与中心三聚吲哚核存在 Forster 能量转移，该纳米粒子荧光很弱，当存在强亲核性的水合肼时，二氰基乙烯基转化为肼腙，阻断了 Forster 能量转移，超支化共轭聚合物纳米粒子的荧光增强。其次将该超支化共轭聚合物纳米粒子覆盖在光纤探针上，通过光纤薄膜探针荧光增强，实现对水合肼蒸汽的远距离高灵敏的快速检测。实际检

测过程如下图所示：



Polym. Chem., 2017, 8, 2484–2489

测试表明，该超支化共轭聚合物纳米粒子的光纤薄膜探针可以高灵敏度快速检测肼蒸汽，当水合肼浓度为 0.01wt%时，在其蒸汽中 5min 内，荧光信号明显增强，检测限（1.1mg/m^3）远低于国家职业安全与卫生研究所设定的危害人类生命健康的最低标准（66mg/m^3）。而纯水合肼蒸汽中 5min 内荧光增强大于 7 倍。并且该超支化共轭聚合物纳米粒子的滤纸薄膜可以通过裸眼检测肼蒸汽，检测限为 0.1wt%。

31. Synthesis and sequence-controlled self-assembly of amphiphilic triblock copolymers based on functional poly (ethylene glycol)

Qi Yanxin,Li Bin, Wang Yupeng, Huang Yubin *

POLYM CHEM-UK, 8(45), 6964-6971, 2017

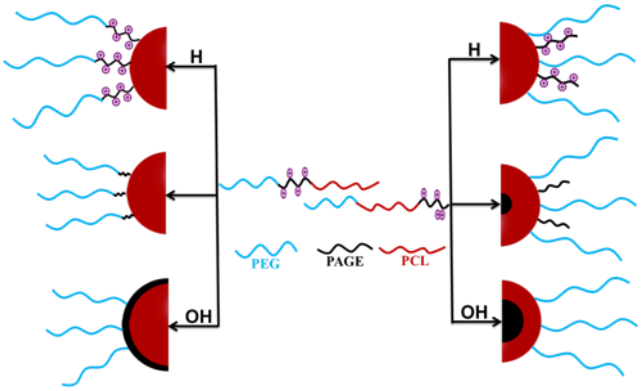
研究进展：通用的 PEG 材料多为聚乙二醇单甲醚（mPEG）和双羟基聚乙二醇（HO-PEG-OH），其可修饰性较差，不能满足设计合成多功能化载体和 PEG 化药物的需求，当前研究的热点是通过环氧乙烷和带功能团的环氧单体共聚得到侧链功能化的 PEG（mf-PEG），在保持传统 PEG 优异性能的基础上，提高对药物和功能化分子的负载能力。

研究内容：本文通过活性开环聚合和点击化学方法合成了两亲性三嵌段共聚物 mPEG-PCL-PAGE，进一步利用巯-烯反应实现烯丙基的后修饰，制备侧链带有羧基或氨基的共聚物 mPEG-PCL-PAGE(R)。共聚物在水溶液中可以容易地组装成胶束，胶束无明显的细胞毒性。mPEG-PCL-PAGE(R)显示出 pH 诱导的形态转化，而不同序列顺序的聚合物 mPEG-PAGE(R)-PCL 则无相应形态变化，该形态变化由于不同 pH 值可调节亲水性和分子链的特殊折叠。

主要科技创新与学术贡献：侧链功能化的 PEG，在保持传统 PEG 优异性能的基础上，同时提供了通过控制块序列来调节聚合物体自组装行为的一种途径。

国内外影响：以合成功能化聚乙二醇为目标，针对通用聚乙二醇端基可反应基团较少的

特点，选择不同的引发剂，引发环氧类单体自聚或者共聚，得到了侧链功能化的具有不同序列结构的共聚物材料，借助巯烯反应，方便地引入其他官能团，为设计合成不同拓扑结构的共聚物材料以及多功能化载体提供了前驱材料。



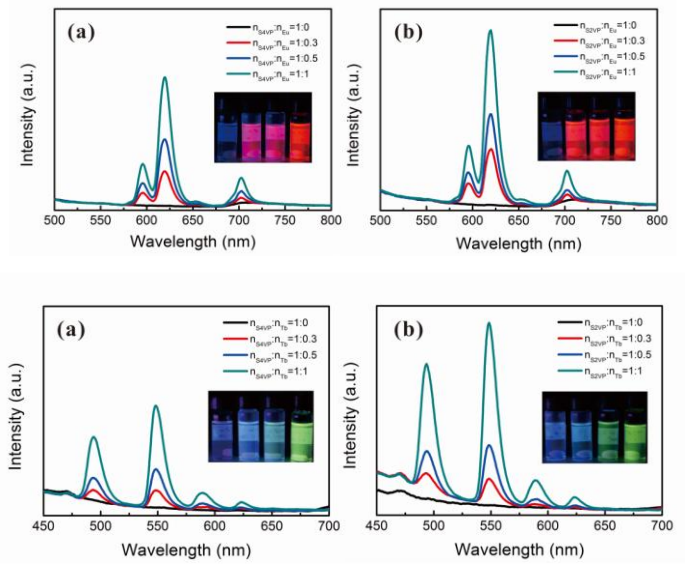
Polymer Chemistry. 2017, 8, 6964 - 6971.

32. Intra- and intermolecular-interaction-controlled reversible core-shell structures and photoluminescent properties of lanthanide ion-doped diblock copolymers

Feifei Xue, Hongfei Li*, Shichun Jiang*

RSC ADV, 7(53), 33355-33363, 2017

稀土元素的应用随着科技的发展，从最初的打火石、碳壶棒、玻璃着色等到今天在石油、化工、冶金、纺织、陶瓷、玻璃、永磁材料等领域的广泛应用。然而，稀土离子自身对激发光的吸收较弱，需要与高吸光系数的有机配体形成有机配合物，有机配体吸收光能后将能量传递给稀土离子使其发射特征荧光，即所谓的“天线效应”（Antenna effect）。多年来，科学家们致力于开发各种不同的有机配体，从小分子到溶胶-凝胶前驱体再到高分子。其中稀土/高分子复合材料表现出优异的性能，其既保留了稀土离子发光强度高、发射峰窄、Stokes 位移大、荧光寿命长等特点，又获得了高分子电学性能、热稳定性、化学稳定性、生物相容性及质轻、抗冲击和易于加工等优异的机械性能。同时，高分子的网络结构有利于稀土离子的稳定，从而延长其使用寿命。稀土/高分子复合材料的优异特性使其在新型荧光材料方面具有良好的前景，可以用于制备环境友好型、集成化、小型化的多功能荧光器件。



RSC ADV., 7(53), 33355-33363, 2017

本文重点讨论了稀土离子 Ln3+在胶束中分布位置对配合物荧光特性的影响。Ln3+在胶束中的分布对配合物的胶束尺寸、稳定性和发光效率的影响很大。随着 Ln3+浓度的增加，S2VP[Ln(x)]胶束收缩，并且由于 Ln3+与 S2VP 胶束核心段的相互作用，使其发生自旋去湿。相反，随着 Ln3+和胶束电晕链的配合，S4VP[ln(X)]胶束尺寸增大，薄膜保持完整。含有 Eu3+和 Tb3+的配合物具有典型的红色和绿色发光性能，这是镧系离子中 f-f 跃迁的特征。嵌段共聚物与 Ln3+的配合提高了发光效率，防止了它们的猝灭。特别是当 Ln3+位于胶束核内时，外部 PS 壳屏蔽了激发 Ln3+的猝灭作用，显著地提高了配合物的发光强度。此外，混合 Eu–Tb 离子配合物的发射光谱给出了两个分离的配合物的加成光谱，铕的发射强度的增加导致配合物发射橙色光。本研究的意义在于可提高对离子配位的认识，为稀土离子/前段聚合物配合物的应用奠定基础。

二、学术交流

高分子科学系列讲座

➲ **PSLAB263-PS2017-20**



报告题目：In situ nanostructure studies of polyurethane materials under load. Transformation mechanisms of the hard-domain morphology as a link between chemical structure and materials properties

报 告 人：Prof. Almut Stribeck

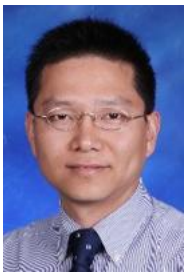
报告人单位：Inst. TMC, Department of Chemistry, University Hamburg, Germany

报告时间：2017 年 10 月 16 日（星期一）上午 10:00

报告内容：Thermoplastic polyurethanes (TPUs) are random block copolymer materials whose properties can be adapted to an extremely wide range of applications. This is the consequence of the fact that the materials consist of 3 chemical components which are chosen from extensive classes. Essential for the material properties of TPUs is a morphology consisting of hard domains in a soft matrix phase. Today, powerful X - ray systems allow to register the variation of the morphology in situ. This serves to fundamentally understand the relationship between the chemical structure and the properties of the material.

TPU materials have been prepared from proven formulations of chemical components. The TPUs are monitored by small-angle X-ray scattering (SAXS) during either straining or melting and solidification. The morphology evolution under load is recorded. Corresponding mechanisms are identified and quantified. The strengths of these mechanisms relate both to the chemical formulation and to the material properties. The elucidation of these relationships serves to predict the properties of polyurethanes.

➲ **PSLAB264-PS2017-21**



报告题目：动物丝蛋白的仿生纺丝、结构调控及生物医用研究

报 告 人：张耀鹏教授

报告人单位：东华大学材料科学与工程学院

报告时间：2017 年 10 月 16 日（星期一）下午 14:30

报告内容：蜘蛛丝和蚕丝等天然动物丝的力学性能优异、成丝机理巧妙，是理想的生物质纤维研究模型。动物丝蛋白凝聚态结构的研究对开发其他生物质材料具有重要的借鉴意义。基于同步辐射等技术，本课题在研究蚕的天然纺丝液和纺丝器的基础上，以蚕丝为原料，从纺丝液、纺丝方法、纺丝器、纤维组成和结构等方面，开展蜘蛛丝和蚕丝的仿生纺丝研究。通过研究动物丝蛋白纤维的仿生成型新方法，构筑丝蛋白材料的凝聚态结构，提高人造动物丝材料的综合性能，并探索了其在尿道修复、骨组织工程、神经再生、肝脏修复等生物医用领域的应用。

➲ **PSLAB265-PS2017-22**



报告题目：Multifunctional Nanocomposites

报 告 人：Dr. Zhanhu Guo

报告人单位：University of Tennessee Knoxville, USA

报告时间：2017 年 11 月 6 日（星期一）上午 9:00

报告内容：With the required miniaturization, the materials combining different functionalities have become interesting. In this topic, a variety of advanced polymer nanocomposites will be introduced. Methodologies to prepare nanocomposites and their effects on the produced nanocomposites will be introduced. Unique properties including mechanical, electrical, magnetoresistance etc. and the applications for environmental remediation, energy storage/saving and electronic devices (Sensors and Electrochromic Display Windows) will be presented.

➲ **PSLAB266-PS2017-23**



报告题目：基于半刚性链的高分子结晶理论--局域跳迁模型

报 告 人：严大东 教授

报告人单位：北京师范大学

报告时间：2017 年 11 月 29 日（星期三）下午 15:00

报告内容：众所周知，在高分子结晶之前分子链的刚性会大大增强，但是迄今为止大多数理论依旧停留在柔性链的模型上。我们以半刚性链模型为出发点，研究了高分子片晶-无定形区的界

面自由能。这一界面自由能的主要贡献来自于高分子链形成的圈（loop）的构象贡献，是 Gibbs-Thomason 关系中以及结晶问题中的关键参数。我们采用单链平均场方法，得到了片晶-无定形区界面高分子链构象的统计特性；进而采用改进后的王-朗道算法，得到圈构象关于接入点间距 D 的态密度曲线 g(D)；对一系列固定的接入点间距，结合单链平均场方法给出的场能，考虑链内及链间的各项能量，采用王-朗道算法，得到给定接入点间距的圈构象的能态密度 gD(E)；最后，我们得到随接入点间距变化的自由能曲线 F(D)。据此我们提出了局域调迁模型，该模型支持了高分子结晶中分子链的近邻折叠模型。

➲ **PSLAB267-PS2017-24**



报告题目：Nanoparticles in directing the compatibilization behavior and the morphological transition of immiscible polymer blends under shear flow

报 告 人：郭洪霞 研究员

报告人单位：中国科学院化学研究所

报告时间：2017 年 11 月 29 日（星期三）下午 16:00

报告内容：With the recent development in particle synthesis a large variety of nanoparticles, characterized by different surface properties and shapes, can be generated. Now, besides copolymers, adding nanoparticles is taken to be an effective and economic alternative to the conventional method of compatibilizing polymer blends by copolymers. Particularly, the surface properties of nanoparticles manipulate their positional distribution inside the polymer blends, and hence offer a high control for engineering polymer nanocomposite with desired structures and properties. Although recent studies have shed more light onto the close relation between surface chemistry of NPs and their compatibilizing capability in polymer blends, the understanding of how NPs control the miscibility behavior and the morphology of polymer blends is far from complete. Additionally, in many polymer-processing operations, shear flow is usually involved. Shear flow can affect the phase transitions and induce mixing or demixing by shifting the phase boundaries, which improves or weakens the component compatibility and also changes the morphology as well as stability of the domain, due to the complex coupling between kinetics, thermodynamics, hydrodynamics, and viscoelasticity. In comparisons to researches in the area of the traditional ternary blends (two immiscible homopolymers and one copolymer), investigations on the effect of shear flow on the behaviour of phase-separating homopolymers containing nonoparticles are rather scarce. Considering the differences between copolymers and nanoparticles, introducing

nanoparticles into an immiscible polymer blend could make the phase behaviour under flow more complex as these particles can be selectively located in the homopolymer phases or at the interface depending on their surface chemistry. Therefore, the ternary blends containing nanoparticles with different surface chemistry or shapes are highly interesting systems to study. Knowledge of the response of these systems to shear flows opens up possibilities for the rational design and fabrication of ordered nanostructures and advanced nanocomposites.

➲ **PSLAB268-PS2017-25**



报告题目：碳点及其催化性质

报 告 人： 康振辉 教授

报告人单位：苏州大学

报告时间：2017 年 12 月 2 日（星期六）下午 14:00

报告内容：纳米碳点（C-dots），是一类尺寸小于 10 nm 的新型碳纳米材料。制备碳点的原材料资源丰富和廉价，碳点还具有优异的光化学特性、低毒性、易官能团化等一些列有点。目前碳点已逐渐成为碳纳米材料家族中的重要成员。在近几年里，关于碳点的制备，性质和应用等方面的研究已经取得了很大的进展。基于其强烈而可调的荧光特点，碳点被发现在能源和催化领域具有很广泛的应用前景。这里将主要向大家汇报一下关于碳点用于光电催化剂方面的一些研究进展，包括：（1）碳点的光电化学性质；（2）碳点的光催化应用；（3）碳点的电催化应用。

➲ **PSLAB269-PS2017-26**



报告题目：Self-Assembly of Multi-Layered Metallo-Supramolecules with Increasing Complexity

报 告 人：Dr. Xiaopeng Li

报告人单位：University of South Florida, USA

报告时间：2017 年 9 月 29 日（星期五）下午 13:30

报告内容：Self-assembly as a powerful bottom-up approach has been extensively used by nature to create complex biological systems. Synthetic supramolecular chemistry aims to use the principles of biological self-assembly to construct artificial nanostructures using molecular building blocks with desired functions and properties. The corresponding abiological assemblies, however, still suffered from

a lack of complexity and thus were unable to reach the high degrees of functionality found in natural systems. With the goal of increasing the complexity of metallo-supramolecules, we designed and assembled a series of concentric, multi-layered architectures. With direct self-assembly strategy, we initiated our study through building different generations of 2D structures using terpyridine ligand. In the ligand preparation, pyrylium and pyridinium salts chemistry significantly facilitated the synthesis of multitopic ligands. Such ligand with multiple binding sites provided high geometric constraints to induce the formation of discrete structures. Replacing terpyridine by pyridine, we were able to assemble 3D sphere-in-sphere supramolecules with increasing complexity and stability. Finally, step-wise self-assembly was applied to advance terpyridine-based supramolecular chemistry into a new level of sophistication through constructing different generation of supramolecular fractals.

➲ **PSLAB270-PS2017-27**



报告题目：动态纳米受限空间化学

报 告 人：赵辉 教授

报告人单位：电子科技大学基础与前沿研究院

报告时间：2017 年 12 月 07 日（星期四）上午 9:00

报告内容：自然界的化学反应通常反应条件温和并且速率快，比如 CO2 变为碳酸，反应速率在碳酸酶催化下比在无酶催化下快六个数量级。自然界的化学反应与传统化学反应过程有本质的不同：传统的化学反应一般是在均相溶液中进行，化学反应物在反应体系中可以自由运动。然而，自然界中化学反应通常是在纳米或分子尺度的受限的空间内进行的，在这个空间内分子运动的自由度被极大限制，分子的反应活性得到大幅提高。受到自然界受限空间化学的启发，化学家们合成出来一些可用于有效催化的纳米受限空间体系，比如分子筛，分子笼子以及一些超分子自组装得到的多孔结构。但现有的合成受限空间体系都存在共同的问题：“产物抑制”-得到的产物会被困在反应受限空间内或者非常缓慢的从受限空间内释放，不能及时把反应位点空出来，从而使反应底物不能有效的进入催化循环。基于对“产物抑制”的考虑，报告人构筑的基于光敏纳米粒子的动态纳米受限空间（动态纳米“烧瓶”），通过调节光的波长来控制受限空间的形成和消失，有效的解决产物抑制问题。实验证实，这种动态受限空间不仅可以有效加速化学反应，并且在引入手性配体后，这种手性纳米空间有效的用于手性异构体的拆分，单次循环 ee 值达到 90%.

学术交流活动

➲ **International Symposium on Organic and Polymerice Optoelectronics (ISOPO2017)**

机高分子光电功能材料与器件的研究涉及材料、化学、物理、微电子、界面工程等多个交叉学科，是学术界和产业界关注的热点，在电致发光、光伏、激光等方面具有广泛的应用前景。为了进一步加强我国有机高分子光电材料领域科学家与国外同行的研究合作与学术交流，促进我国有机高分子光电功能材料与器件科学的进一步发展，长春应用化学研究所于 2017 年 6 月 28-30 日（28 日报到；30 日结束）在长春召开有机聚合物光电子国际学术研讨会，特别邀请日本九州大学教授，有机光电子研究中心（OPERA）主任，高效热活化延迟荧光材料的开发者 Chihaya Adachi 教授和日本九州大学教授，在有机激光领域做出重要贡献的 Atula S. D. Sandanayaka 教授以及长春应用化学研究所研究员，国家杰出青年基金获得者韩艳春和刘俊研究员等专家学者集于一堂，围绕有机高分子电致发光材料与器件、有机高分子光伏材料与器件、有机高分子激光材料与器件这 3 个学术主题，报道本领域的最新研究成果，发展趋势，热点难点及科学问题，共同研讨最新学术思想和学术进展。有机聚合物光电子国际学术研讨会将成为国内外从事有机高分子光电功能材料研究的科技工作者开展学术交流的重要平台。本届学术讨论会的成功举办对我国的有机高分子光电功能材料与器件研究起到积极的促进作用，并进一步加强我国科学界与国外同行的学术交流与合作。



➲ **13th China-Korea Bilateral Symposium on Polymer Materials**

8 月 13 日至 17 日，由中科院长春应用化学研究所主办，陕西省化学会和西北大学化学与材料科学学院承办的第十三届中韩双边高分子材料研讨会在西安举行。

会议期间，来自浙江大学、兰州大学、上海交通大学、华中科技大学、南开大学、吉林大学、中科院长春应用化学研究所等国内 20 余个高校、研究所和韩国 Korea Advanced Institute of Science & Technology（KAIST）、Sungkyunkwan University（SKKU）、Seoul National University （SNU）等高校的百余名专家，围绕高分子材料开展的高分子复杂体系、环境友好高分子和生物医学高分子、有机光电材料与器件、高分子材料结构性能与表征以及新能源高分子材料等内容，展开了激烈讨论，共进行口头报告 28 场次，墙报展 68 个。

本次会议进一步加强了中韩两国在高分子研究领域的交流与合作，也为国内相关领域的专家学者提供了一个高水平的交流平台。

