第 二 季 度 工 作 报 告

（2018.04-2018.06）

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

目　　录

一、研究工作进展..... 1

主要论文.....1

主要进展.....4

二、学术交流..... 27

高分子科学系列讲座.....27

交流活动.....31

高分子物理与化学国家重点实验室（长春）

2018年8月20日

一、研究工作进展

实验室 2018 年二季度在 *ACS BIOMATER SCI ENG, ADV FUNCT MATER, ADV OPT MATER, BIOMACROMOLECULES, CHEM ENG J, EUR POLYM J, FRONT CHEM, IND ENG CHEM RES, J MATER CHEM A, J MATER CHEM C, J PHYS CHEM B, LANGMUIR, MACROMOL BIOSCI, MACROMOLECULES, NANOSCALE, POLYMER, SOFT MATTER* 等 SCI 收录杂志上发表学术论文 50 篇，其中影响因子大于 3 的 25 篇(实验室为第一单位)。

主要论文

1. Size-tunable and crystalline BODIPY nanorods for bioimaging

   Jianxu Zhang, Lei Wang, Zhigang Xie*

   ACS BIOMATER SCI ENG, 4(6), 1969-1975, 2018

2. Nanoparticles of chlorin dimer with enhanced absorbance for photoacoustic imaging and phototherapy

   Xiaohua Zheng, Lei Wang, Shi Liu, Wei Zhang, Feng Liu, Zhigang Xie*

   ADV FUNCT MATER, 28(26), 1706507, 2018

3. Improving luminescent performances of thermally activated delayed fluorescence conjugated polymer by inhibiting the intra- and interchain quenching

   Yunhui Zhu, Yike Yang, Yanjie Wang, Bing Yao, Xingdong Lin, Baohua Zhang*, Hongmei Zhan, Zhiyuan Xie, Yanxiang Cheng*

   ADV OPT MATER, 6(10), 1701320, 2018

4. The effect of molecular structure on cytotoxicity and antitumor activity of PEGylated nanomedicines

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

   BIOMACROMOLECULES, 19(5), 1625-1634, 2018

5. pH-driven preparation of small, non-aggregated micelles for ultrastretchable and tough hydrogels

   Xiaofeng Yu, Zezhao Qin, Haiyang Wu, Hongying Lv*, Xiaoniu Yang*

   CHEM ENG J, 342, 357-363, 2018

6. Polymorph selection during crystallization of random copolymers

   Yuqing Lai, Yongfeng Men*

   EUR POLYM J, 101, 218-224, 2018

7. Insight into the role of PC71BM on enhancing the photovoltaic performance of ternary organic solar cells

   Bei Wang, Yingying Fu, Chi Yan, Rui Zhang, Qingqing Yang, Yanchun Han, Zhiyuan Xie*

   FRONT CHEM, 6, 198, 2018

8. Mechanism of significant improvement of large strain elasticity in soft propylene-ethylene random copolymer via blending with hard propylene-ethylene coplymer

   Jiayi Zhao, Xiao Yang, Yingying Sun, Yongfeng Men*

   IND ENG CHEM RES, 57(14), 4967-4977, 2018

9. The balanced insulating performance and mechanical property of PP by Introducing PP-g-PS graft copolymer and sebs elastomer

   Qiyang Guo, Xiaotian Li, Wenfei Li, Zhanhai Yao*

   IND ENG CHEM RES, 57(19), 6696-6704, 2018

10. A new copolymer based on a D--A or D-A- repeat unit for polymer solar cells employing non-halogenated solvents

    Yue Xin, Guang Zeng, Jidong Zhang, Xiaoli Zhao*, Xiaoniu Yang*

    J MATER CHEM A, 6(20), 9561-9568, 2018

11. Power-efficient and solution-processed red phosphorescent organic light-emitting diodes by choosing combinations of small molecular materials to form a well-dispersed exciplex co-host

    Bing Yao, Xingdong Lin, Baohua Zhang*, Hailong Wang, Xuejing Liu, Zhiyuan Xie*

    J MATER CHEM C, 6(16), 4409-4417, 2018

12. The application of a high boiling point dissolution solvent on a poly(N-vinylcarbazole) host toward improving the performance of blue electrophosphorescent devices via a solution process

    Bing Yao, Lihui Liu, Hailong Wang, Baohua Zhang*, Qingqing Yang, Xuejing Liu, Zhiyuan Xie*

    J MATER CHEM C, 6(16), 4427-4434, 2018

13. Amino N-oxide functionalized graphene quantum dots as a cathode interlayer for inverted polymer solar cells

    Lu Zhang, Han Xu, Zicheng Ding, Junli Hu*, Jun Liu*, Yichun Liu*

    J MATER CHEM C, 6(21), 5684-5689, 2018

14. Magnetic field effects on the quenching of triplet excitons in exciplex-based organic light emitting diodes
Peisen Yuan, Xianfeng Qiao, Donghang Yan*, Dongge Ma*
J MATER CHEM C, 6(21), 5721-5726, 2018

15. Cavitation in poly(4-methyl-1-pentene) during tensile deformation
Ran Chen, Ying Lu, Zhiyong Jiang, Yongfeng Men*
J PHYS CHEM B, 122(14), 4159-4168, 2018

16. Molecular dynamics simulation of salt diffusion in polyelectrolyte assemblies
Ran Zhang*, Xiaozheng Duan, Mingming Ding, Tongfei Shi*
J PHYS CHEM B, 122(25), 6656-6665, 2018

17. Hierarchical morphology of polymer blend films induced by convection-driven solvent evaporation
Qinghua Fang, Feng Ye*, Xiaoniu Yang*
LANGMUIR, 34(19), 5551-5557, 2018

18. Composite PLA/PEG/nHA/dexamethasone scaffold prepared by 3D printing for bone regeneration
Xiaoyuan Li, Yu Wang, Zigui Wang, Yanxin Qi, Linlong Li, Peibiao Zhang*, Xuesi Chen, Yubin Huang*
MACROMOL BIOSCI, 18(6), 1800068, 2018

19. Molecular design of highly stretchable lonomers
Shilong Wu, Xiao Cao, Zhijie Zhang, Quan Chen*
MACROMOLECULES, 51(12), 4735-4746, 2018

20. Diketopyrrolopyrrole-based carbon dots for photodynamic therapy
Haozhe He, Xiaohua Zheng, Shi Liu, Min Zheng*, Zhigang Xie*, Yong Wang, Meng Yu, Xintao Shuai*
NANOSCALE, 10(23), 10991-10998, 2018

21. In-situ spectroscopic and thermal analyses of phase domains in high-impact polypropylene
Fuguang Tang, Peite Bao, Anirban Roy, Yaxian Wang, Zhaohui Su*
POLYMER, 142, 155-163, 2018

22. Temperature dependence of deformation behavior of poly(butylene terephthalate)
Wenyang Zhang, Jingqing Li*, Hongfei Li*, Shichun Jiang*, Lijia An
POLYMER, 143, 309-315, 2018

23. Unexpected foaming behavior of heterografted comb-like PS-g-(PS/PE) copolymers with high branching density at semi-solid state under CO2 batching foam
Shaofeng Zhang, Yichao Lin*, Lin Ye, Yang Gu, Jian Qiu, Tao Tang*, Minggang Li*
POLYMER,146, 304-311, 2018

24. Effects of surface roughness on the self-diffusion dynamics of a single polymer
Jiaxiang Li, Mingming Ding*, Ran Zhang*, Tongfei Shi*
SOFT MATTER,14(18), 3550-3556, 2018

25. Orientation direction dependency of cavitation in pre-oriented isotactic polypropylene at large strains
Ying Lu, Glen Thompson, Dong Lyu, Philip CatonRose, Phil Coates*, Yongfeng Men*
SOFT MATTER,14(22), 4432-4444, 2018

主要进展

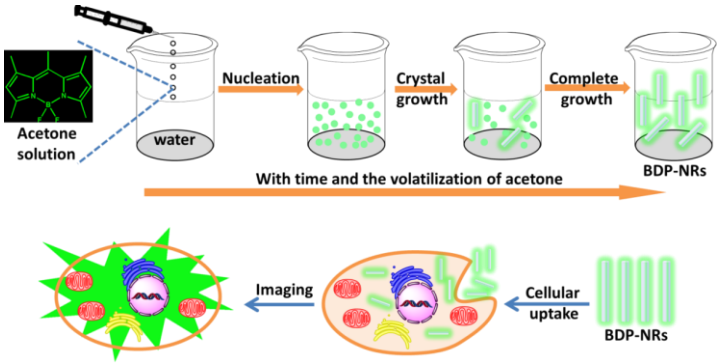
1. Size-tunable and crystalline BODIPY nanorods for bioimaging

Jianxu Zhang, Lei Wang, Zhigang Xie*

ACS BIOMATER SCI ENG, 4(6), 1969-1975, 2018

功能纳米材料在生物医疗领域具有广泛的应用前景，而纳米材料的功能表现依赖于它们自身的基本理化性质，如尺寸、形貌和表面电荷等。一些研究表明棒状纳米颗粒在细胞摄取和组织渗透等方面具有优于球状纳米颗粒的表现。但纳米颗粒的形貌非常难以控制，虽然非球形无机纳米颗粒的制备研究取得了很大的进展，但是重金属元素潜在的生物毒性限制了它们的进一步生物学应用。与无机材料相比，有机材料拥有更好的应用前景。但因为有机分子更高的柔性和变化，非球形有机纳米颗粒的研究工作少见报道。有研究人员在这方面进行了努力，但得到的颗粒尺寸通常处于微米级别，不适合于进行生物学应用。因此，构建尺寸和形貌可调节的非球形有机纳米颗粒用于生物学应用是目前的研究热点。

在这个研究工作中，谢志刚课题组选取如图所示的荧光有机小分子 BODIPY 为研究材料，通过小分子自组装成核继而晶化生长，制备得到棒状有机纳米颗粒 BDP-NRs 并对其细胞摄取和生物成像进行了研究，如下图所示。BDP-NRs 呈现棒状结构，尺寸分布均一，粒径稳定性及生物相容性都很好，并在细胞摄取和成像上具有优良表现。值得一提的是，这种方法制备的纳米粒可以通过调节制备条件获得不同尺寸的纳米粒。此外，其它的 BODIPY 分子也可以通过此策略制备得到棒状有机纳米颗粒。



ACS Biomater. Sci. Eng, 4(6), 1969−1975, 2018

实验结果表明：棒状 BODIPY 纳米颗粒在细胞摄取和成像上具有优于小分子的表现，表明棒状纳米粒具有良好的生物学行为以及功能执行。该制备策略简单易操作，并可对尺寸进行调节。此外，该策略在其它 BODIPY 有机小分子上具有广泛适用性。这个研究为构建新一代高效的生物成像以及肿瘤治疗纳米制剂奠定了研究基础并提供了新的策略。

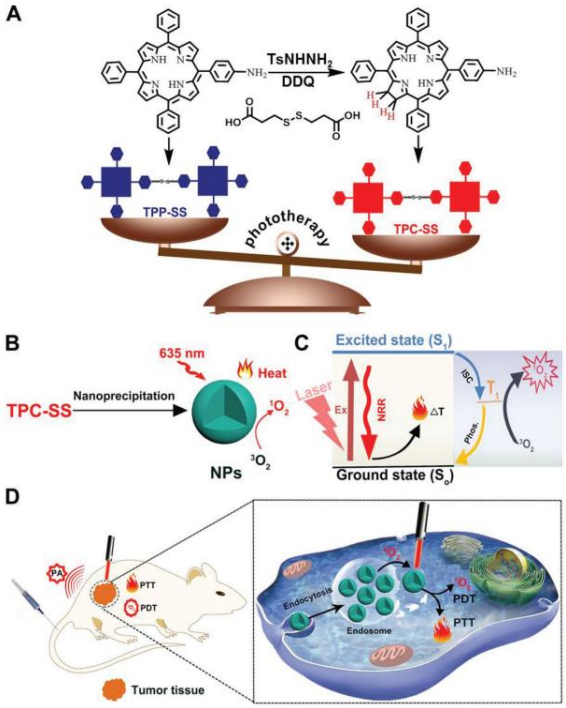
2. Nanoparticles of chlorin dimer with enhanced absorbance for photoacoustic imaging and phototherapy

Xiaohua Zheng, Lei Wang, Shi Liu, Wei Zhang, Feng Liu, Zhigang Xie*

ADV FUNCT MATER, 28(26), 1706507, 2018

光疗，包括光动力疗法（PDT）和光热疗法（PTT），该疗法在癌症治疗方面效果良好，引起了很多关注。作为局部疗法，与传统化疗对比，光疗对机体组织侵入性最小。在光照射下，光敏剂（PS）可产生具有细胞毒性的活性氧自由基（ROS），尤其为单线态氧（1O2）;或者，激发光敏剂可能导致肿瘤局部温度增加，最终导致细胞凋亡和坏死。PDT 治疗依赖于氧气，而 PTT 则与氧气浓度无关，因此可以尝试用来治疗乏氧肿瘤。最近，一种药物可以同时实现 PTT 和 PDT，被证明是实现协同抗肿瘤的有效策略。大多数体系设计采用合并两种光敏剂来实现同时的光热和光动力治疗，这类体系需要两个光源来匹配不同光敏剂的吸收，这在实际操作上较为复杂。开发可以使用单光源照射但能同时具有 PDT 和 PTT 治疗效果的 PS 非常必要。目前，被用于光疗法的光敏剂主要是卟啉及其衍生物。但是，相对较低的摩尔消光系数大大限制了卟啉的治疗效果。为了克服这种内在的限制，需要开发新型的以卟啉为基础的光疗系统。例如，林和他的同事部分还原卟啉至二氢卟酚，大大提高了卟啉的摩尔消光系数，具有更高的光动力抗癌活性。 闫和同事利用肽卟啉的自组装构建了具有光热治疗效果的纳米点。然而，报道的系统卟啉含量低，合成工艺复杂。所以必须开发简单有效的基于卟啉的

药物纳米颗粒。最近，我们组做了许多有机二聚体，它们可以在没有表面活性剂或其他助剂的情况下形成纳米颗粒。我们认为这个基于二氢卟酚的二聚体也可以水性介质中形成纳米颗粒。在这项工作中，二氢卟酚二聚体（TPC-SS）被成功合成出来，然后利用纳米沉淀法产生纳米颗粒（TPC-SS NPs）（scheme 1A，B）。 TPC-SS NPs 可以有效地产生活性氧并在照射时将光子转换成热能分别用于 PDT 和 PTT（scheme 1C）。由此产生的 NPs 也可用于光声成像。



Adv. Funct. Mater. 28, 1706507, 2018

实验结果表明：该二氢卟酚二聚体的 NP 在水性介质中较稳定，具有高效吸收光能的能力。吸收光可以转化为单线态氧和 PDT 和 PPT 的热能。 PDT 和 PPT 可有效抑制生活中肿瘤的生长。 此外，二氢卟酚二聚体 NPs 也具有 PA 成像的能力，可用于研究生物分布和指导肿瘤治疗。 这项工作为临床潜在治疗药物的有机纳米化设计提供了新的视角。

3. Improving luminescent performances of thermally activated delayed fluorescence conjugated polymer by inhibiting the intra- and interchain quenching

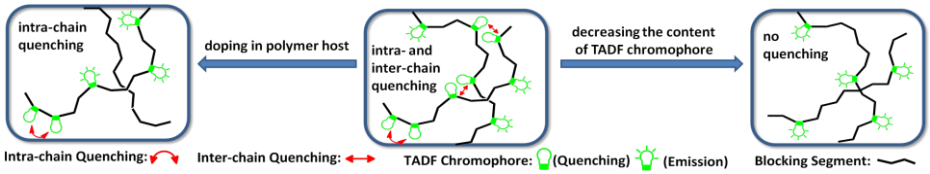
Yunhui Zhu, Yike Yang, Yanjie Wang, Bing Yao, Xingdong Lin, Baohua Zhang*, Hongmei Zhan, Zhiyuan Xie, Yanxiang Cheng*

ADV OPT MATER, 6(10), 1701320, 2018

热诱导延迟荧光(TADF)材料可以利用单重态和三重态激子，有效提高有机电致发光器件

效率，然而，与磷光配合物相似，这类发光材料在实际应用时，也存在主体材料依赖、高浓度淬灭和高电流密度或高亮度下效率滚降严重等缺陷。前期工作中，课题组采用主链给体/侧基受体策略，设计合成了具有有效 TADF 性能的交替共轭聚合物，侧基为三嗪受体时，相应聚合物器件实现了 12.6%的外量子效率(EQE)，然而，偏低的荧光量子效率(PLQY, 50%)和短至 0.23 μs 的延迟荧光寿命，预示该交替共聚物可能存在严重的浓度淬灭效应。

为了获得淬灭机制和有效抑制淬灭方法，在本工作中，调节吖啶-苯-三嗪(APT)聚合单体的进料比，与 3, 6-咔唑二溴化物和双硼酸酯共聚，制备了一系列 APT 单元含量不同的无规共聚物 PCzAPTx。光物理性质研究发现：TADF 发色团由 APT 单元与相邻的咔唑组成，淬灭来自于聚合物链间和链内发色团 T_1 之间的 Dexter 型能量转移。同时，聚咔唑片段的 T_1 能级为 2.62 eV，高于 TADF 发色团 2.52 eV 的 T_1 能级。随着 APT 单元含量降低，TADF 发色团之间的距离逐渐增加，从而有效抑制了聚合物链间与链内发色团之间的淬灭。由此，聚合物薄膜的 PLQY 从 PCzAPT50 的 50%提高到了 PCzAPT5 的 92%。以聚合物为发光层的 OLED 效率同样随 APT 单元含量降低而增加，效率滚降得到有效抑制：PCzAPT10 的器件 EQE 可达 16.9%，在亮度为 1000 cd m^{-2} 时仍保持在 15.6%；同时，得益于其合适的 HOMO 能级（5.4 eV），器件启亮电压低至 2.57 V，最大功率效率达 48.5 lm W^{-1}。



Advanced Optical Materials, 6(10), 1701320, **2018**

该工作证实了具有高三重态能级的齐聚片段可以起到抑制发色团之间的能量转移，进而降低浓度淬灭效应。同时，该工作采用的 TADF 聚合物设计合成方法简单，提出的阻挡片段思路具有普适性，有望应用于蓝光、红光或其它发光颜色聚合物的设计与合成，进而促进 TADF 聚合物研究领域扩展、改善发光器件性能。

4. The effect of molecular structure on cytotoxicity and antitumor activity of PEGylated nanomedicines

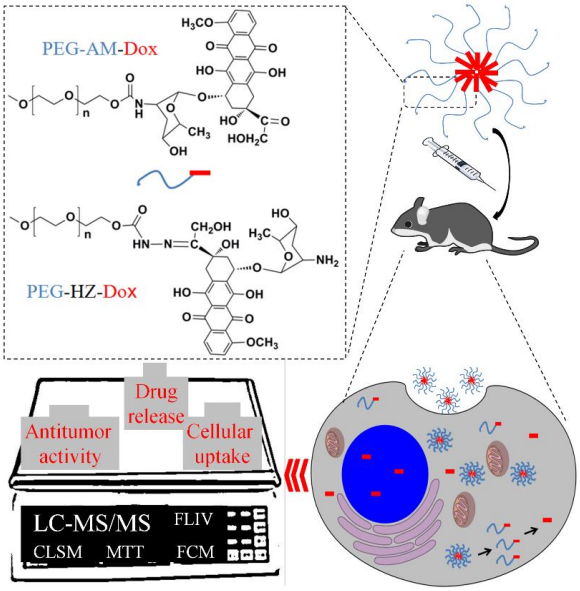
Wenhai Lin, Lei Yin, Tingting Sun, Tingting Wang, Zhigang Xie*, Jingkai Gu*, Xiabin Jing

BIOMACROMOLECULES, 19(5), 1625-1634, 2018

为了提高治疗试剂的药效以及降低他们的系统毒性，纳米药物制剂得以迅猛发展，但纳

米药物的临床转化却寥寥无几。我们认为，其中的一个重要原因就是一些基础问题还没有获得解决，比如纳米粒与细胞和器官的相互作用， 以及如何精准定量纳米粒在活体中的药物传递效率和药物释放。然而如何在没有标记的情况下精准定量体内外的 PEG 化纳米药物和游离的药物，至今还是个难题。因此，建立一个直接的方法，用于定量没有任何标记的 PEG 化纳米粒的内吞和药物释放，是非常重要的。

我们通过激光共聚焦显微镜，流式细胞术，细胞毒性实验，活体荧光成像和液相串联质谱 LC-MS/MS 等技术对 PEG 化阿霉素纳米药物的体内和体外的代谢过程进行了详细研究。这些技术手段中，只有 LC-MS/MS 可以精准地测出 PEG 化阿霉素和游离阿霉素（Dox）在体内和体外的含量。分子结构和细胞内吞，药物释放以及抗肿瘤效果之间的联系通过 LC-MS/MS 被详细阐明。具体的示意图如下：



Biomacromolecules , 19, 1625−1634, 2018

通过实验结果表明：当 PEG 的分子量低时，纳米粒具有更好的内吞能力，而酸敏感的腙键确实能加速 Dox 在生物体内的释放。通过 LC-MS/MS 技术，我们可以在没有任何标记的情况下，检测 PEG 化阿霉素纳米药物在体内的组织分布、药物释放，从而得出药物释放与抗癌活性之间的关系。与纳米粒治疗组相比，小分子 Dox 具有最强的抗瘤效果，是因为在肿瘤位置 Dox 的浓度最高。而在 PEG-AM-Dox NPs 治疗组，在整个小鼠中几乎没有 Dox 的释放，因此导致了极差的肿瘤抑制效果。通过 LC-MS/MS 技术精准定量在细胞体内的 PEG 化纳米药物和释放的药物，给我们在检测纳米药物的细胞内吞和药物释放领域提供了一个新的视角，对 PEG 化纳米药物的临床评价具有极强的指导意义。

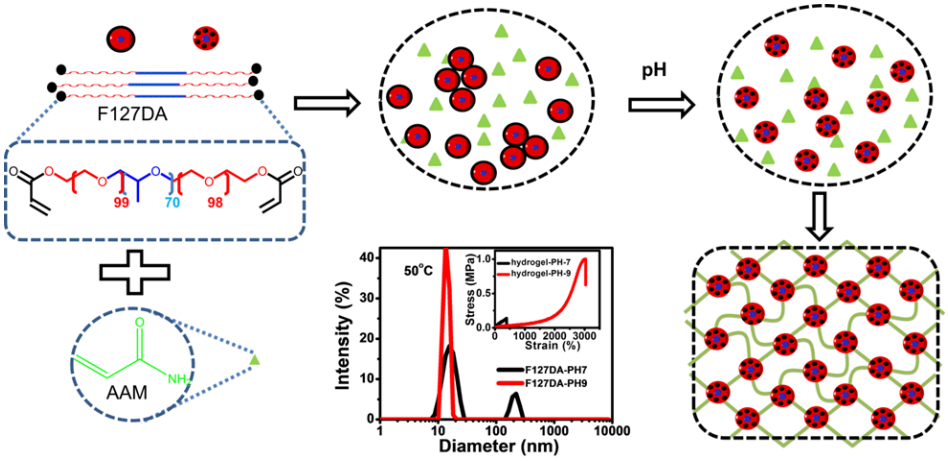
5. pH-driven preparation of small, non-aggregated micelles for ultrastretchable and tough hydrogels

Xiaofeng Yu, Zezhao Qin, Haiyang Wu, Hongying Lv*, Xiaoniu Yang*

CHEM ENG J, 342, 357-363, 2018

水凝胶是一种具有亲水性三维网状高分子交联结构的功能材料，在组织工程、药物投递、传感器、驱动等领域具有巨大的应用前景，因而获得了人们的广泛关注和研究。传统水凝胶内部网络结构不均匀，易应力集中导致力学性能较差，严重限制水凝胶的发展和应用。一般来说，均匀并且可自调节的网络结构可有效分散应力，从而避免应力集中。因此，通常采用双重网络，引入纳米粒子、滑环、胶束交联剂等方法来改善水凝胶的网络结构，提高力学性能。但是，通常的方法很难实现同时具有均匀和可自调节的网络结构。

鉴于分散均匀的纳米粒子交联剂和可滑动的滑环交联剂分别在均匀网络和自调节网络的成功应用，杨小牛课题组提出了通过可形变和均匀分散的纳米交联点构建均匀且可自调节的网络结构，即一方面利用交联点的纳米尺寸且均匀分散特点形成均匀规整的网络结构，另一方面利用交联点的可形变特点分散应力以维持网络的均匀性。由于嵌段聚合物胶束在外力作用下可发生形变，因此胶束交联剂是一类理想可形变交联点。通常所用的胶束交联剂是丙烯酸酯封端 F127(PEG_{99}-PPO_{65}-PEG_{99})，即 F127DA，其易聚集成几百纳米的团簇体，不仅严重削弱交联点的可形变性，还导致交联点分布不均匀。针对这一问题，我们通过简单调节溶液 pH 值由中性至弱碱性，从而增加疏水链段和亲水嵌段的疏水性，促进疏水端基向胶束内部移动，达到抑制胶束聚集，首次得到均匀分散且粒径低于 20 nm 的 F127DA 胶束。通过与丙烯酰胺单体发生原位聚合，这些纳米尺寸胶束交联剂的形变性和均匀分散性得以保存，从而获得了均匀且可自调节的网络结构，制备了断裂强度近 1MPa，断裂伸长率高达 3000%，断裂能为 7.2 MJ m^{-3} 的水凝胶。



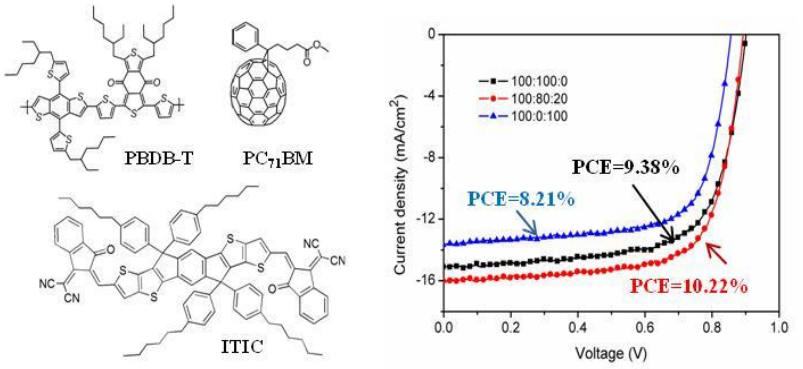
Chemical Engineering Journal, 342, 357-363, 2018

6. Insight into the role of PC71BM on enhancing the photovoltaic performance of ternary organic solar cells

Bei Wang, Yingying Fu, Chi Yan, Rui Zhang, Qingqing Yang, Yanchun Han, Zhiyuan Xie*

FRONT CHEM, 6, 198, 2018

目前通常采用 D1:A1:A2 或 D1:D2:A1 三元活性层结构提高有机薄膜太阳能电池的能量转换效率。三元体系具有容易加工、简化步骤的优势。虽然三元体系对于提高器件效率的作用比较明显，但是由于三元共混薄膜凝聚态结构的复杂性，使得三元体系有机太阳能电池的作用机制争论较多。我们采用聚合物 PBDB-T 和 ITIC 分别作为给体和受体，$PC_{71}BM$ 受体作为第三组分较系统研究了 PCBM 的引入对相应光伏电池性能的影响，并对相应 PCBM 作用机制和器件改善机理进行了探讨。通过控制给受体比例为 1:1，优化受体中 ITIC 与 $PC_{71}BM$ 的比例，我们得到了短路电流、填充因子、能量转换效率均显著提高的三元体系有机太阳能电池。三元体系光伏电池的PCE最高达到10.2%，同PBDB-T: ITIC二元体系电池(PCE=9.38%)相比提高了 9%.



通过对比吸收光谱发现，三元体系（100:80:20）对太阳光吸收弱于 PBDB-T:ITIC 二元体系，说明三元体系器件效率的增加并非活性层吸收的增加。我们采用了二维掠入射 X 射线研究了活性层添加 $PC_{71}BM$ 前后的变化。加入 20%$PC_{71}BM$ 以后 ITIC 特征峰的明显增强，说明 $PC_{71}BM$ 的加入导致 ITIC 的结晶性增加。为了进一步研究 ITIC 结晶性增加的原因，我们设计了一系列单载流子实验来探究受体分子在与聚合物混合时形成连续通道的临界阈值。实验表明，相对于 ITIC，$PC_{71}BM$ 的临界阈值更高，说明 $PC_{71}BM$ 更容易与聚合物混合，所以我们推测 $PC_{71}BM$ 进入了聚合物与 ITIC 共混相后，将一定量的 ITIC 挤出共混区，从而促进其结晶和与聚合物给体的相分离。我们进一步通过暗态电流-电压曲线得到了器件中的电子陷阱密度。我们发现电子陷阱密度随着 $PC_{71}BM$ 的增加而减少，这有利于器件短路电流和填充因子的提高。总之，我们设计并制备了包括 PBDB-T、ITIC 和 $PC_{71}BM$ 的三元体系高效太阳能

电池，在提高器件短路电流的同时并且提高了填充因子，获得了能量转换效率为 10.2%的光伏器件。并探讨了 PCBM 的主要贡献，发现引入的 PCBM 可能填充了聚合物/ITIC 混合相区，降低了聚合物与 ITIC 相互作用，从而促进了 ITIC 结晶与相分离；导致三元共混薄膜中电子陷阱密度降低，改善了激子解离和电荷收集能力。

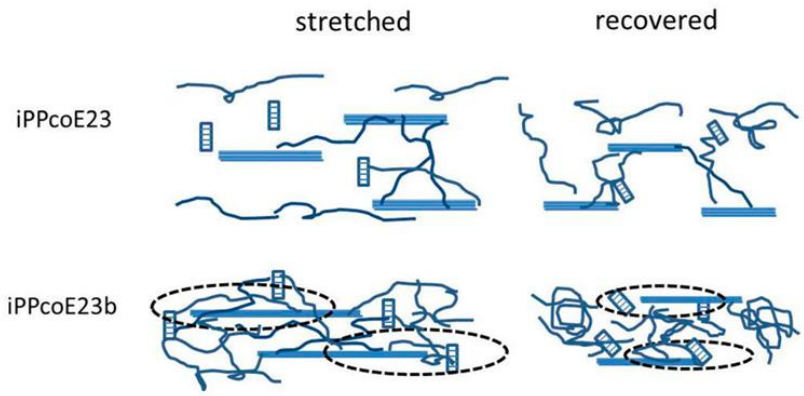
7. Mechanism of significant improvement of large strain elasticity in soft propylene-ethylene random copolymer via blending with hard propylene-ethylene coplymer

Jiayi Zhao, Xiao Yang, Yingying Sun, Yongfeng Men*

IND ENG CHEM RES, 57(14), 4967-4977, 2018

聚烯烃弹性体是一种重要的热塑性弹性体，在常温下显示橡胶弹性，并且在高温下易于加工成型，因此广泛应用于日常生活以及工业原料中。聚烯烃弹性体多由共聚物或共混物组成，拉伸行为比较复杂。研究在不同条件下弹性体自身结构对于拉伸行为尤其是弹性的影响，能够有效理解拉伸过程中发生的微观结构变化，进而指导在工业生产中的应用。

本工作主要针对乙烯含量为 23 %的聚丙烯-乙烯共聚物 iPPcoE23 以及加入 10 wt%乙烯含量为 6 %的聚丙烯-乙烯共聚物 iPPcoE6 后形成的共混物 iPPcoE23b 的力学行为进行研究。相比于共聚物 iPPcoE23，共混物 iPPcoE23b 的宏观力学行为呈现出更高的弹性和更强的应变硬化现象。实验证明，拉伸过程中 iPPcoE23 的取向模式类似于 γ 晶，而 iPPcoE23b 中晶体的取向模式类似于 α 晶。拉伸诱导结晶作用使链段排列逐渐有序，体系中缺陷的聚集区域不能融入片晶或纤维中，在 SAXS 二维图中呈现为 X 形状的条带，在更大应变处随拉伸排列进入片晶中而消失。共混物 iPPcoE23b 中应力分布不均匀，应变诱导结晶能力更弱，从而在较大的应变处仍然能保持较高的弹性。



IND ENG CHEM RES, 57(14), 4967-4977, 2018

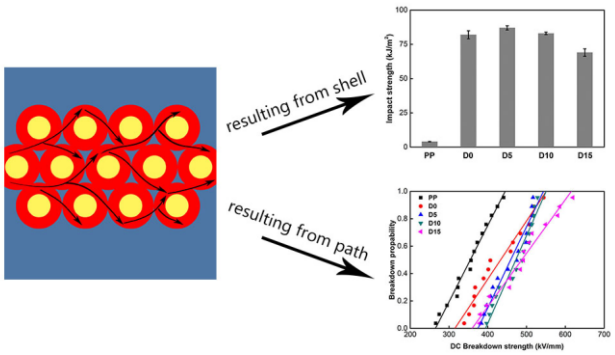
8. The balanced insulating performance and mechanical property of PP by Introducing PP-g-PS graft copolymer and sebs elastomer

Qiyang Guo, Xiaotian Li, Wenfei Li, Zhanhai Yao*

IND ENG CHEM RES, 57(19), 6696-6704, 2018

聚丙烯(Polypropylene，PP)是一种良好的电绝缘材料，广泛应用于各种电力设备及电路的绝缘。由于 PP 的熔点较高，不经交联即可在较高温度下使用，克服了交联聚乙烯(XLPE)电绝缘材料回收的难题，因此被认为是下一代环保型高压直流电缆绝缘材料。然而由于 PP 自身较低的电导率，在较高的直流电场下电绝缘材料内部会产生大量空间电荷的积累，造成局部电场的严重畸变，使得电绝缘材料出现局部放电、电树枝化等电老化现象，降低了电绝缘材料的使用寿命。通过添加无机纳米材料可以有效改善电绝缘材料的性能，但是无机纳米材料的分散性问题限制了此类电绝缘材料的大规模制备。同时，由于 PP 具有较大的脆性和较高的刚性，使其作为电缆绝缘材料的应用受到很大的限制。

为解决上述问题，姚占海课题组选择苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)共聚物作为 PP 的增韧剂，利用悬浮接枝技术合成了聚丙烯-接枝-聚苯乙烯(PP-g-PS)共聚物作为二者的增容剂，通过调控材料的微观结构，从而制备出兼具优良电绝缘性能和机械性能的新型聚烯烃电绝缘材料。接枝物的添加使材料内部出现明显的核—壳结构，作为内核的 SEBS 相保证了材料的韧性，作为壳结构的 SEBS/PP-g-PS 相形成了载流子的传输通道，降低了空间电荷积累的可能，提高了材料的电绝缘性能。原理如图所示：



测试结果表明，30 wt%的 SEBS 即可有效改善 PP 的韧性，共混物在 23 ºC 下的缺口冲击强度达到 82.0 kJ/m^2，屈服强度降低至 22.8 MPa，断裂伸长率达到 910 %。少量 PP-g-PS 的添加没有对材料的机械性能产生太大影响，但有效抑制了空间电荷的积累现象，平均体电荷密度降低至 0.39 C/m^3，直流击穿场强达到 518.4 kV/mm。

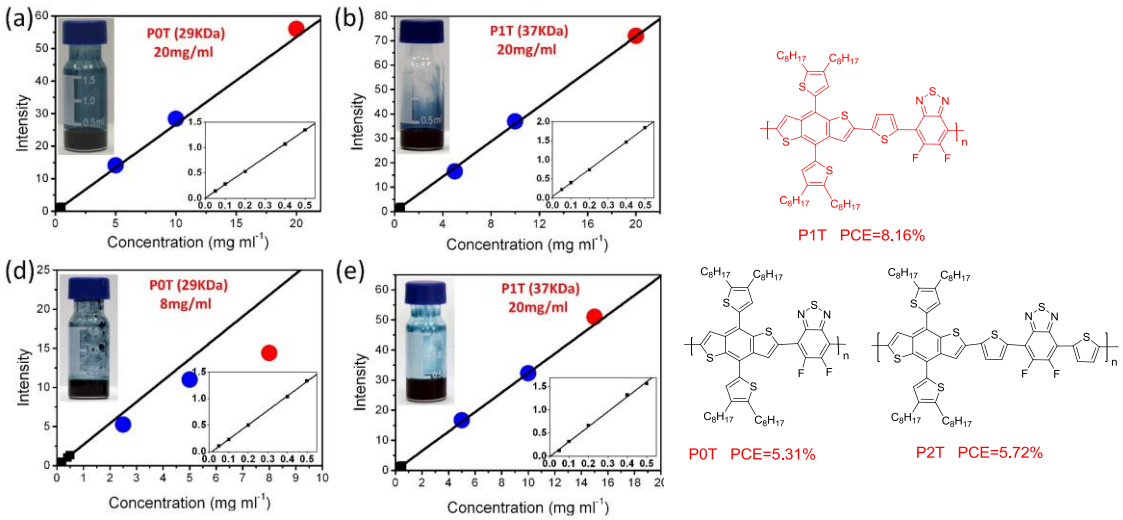
9. A new copolymer based on a D--A or D-A- repeat unit for polymer solar cells employing non-halogenated solvents

Yue Xin, Guang Zeng, Jidong Zhang, Xiaoli Zhao*, Xiaoniu Yang*

J MATER CHEM A, 6(20), 9561-9568, 2018

对于聚合物太阳电池来说，光敏层是决定电池器件性能的核心，而发展能够大规模光敏层制备工艺是实现聚合物太阳能电池产业化的关键。卤素溶剂对于有机光伏给受体材料都有着很好的溶解性，可以较好的控制光敏层的成膜过程。但是，含卤素的溶剂具有较高的毒性，污染环境，危害人体健康，不能用于大规模的工业化生产中。因此，为了满足大规模印刷的需求，发展环保和低毒的溶剂体系替代卤素溶剂来制备聚合物太阳电池器件很有必要。由于 D-A 型聚合物溶解性差，目前绝大部分有机太阳电池器件采用卤代溶剂进行加工，制约着聚合物太阳电池的进一步产业化发展。为了解决这一问题，人们已经做了许多工作，例如延长共轭聚合物的烷基侧链、在侧链上引入亲水性的官能团、无轨共聚等，但是这些方法经常会带来器件效率的损失或者合成复杂不具有通用性。

基于上面的系列问题，我们发展了一种普适性的共轭高分子，通过引入非对称性 π-A 单元，打破传统的基于 D-A 或 D-π-A-π 的有序结构，设计合成了一种以 D-π-A 或 D-A-π 为重复单元的新型无轨聚合物 P1T，该聚合物在苯甲醚等无卤溶剂中的溶解度大院 20mg/ml，而结构类似的聚合物 P0T 和 P2T 在相同的条件下的溶解度分别小于 8mg/ml 和 5mg/ml。而新设计的共轭聚合物 P1T 无论在卤素溶剂和非卤溶剂中，其器件的光电转化效率均大于 P0T 和 P2T，且具有良好的重复性。该新设计的共轭聚合物 P1T 同样成功的应用于非富勒烯体系和三元体系，为实现有机太阳电池的无卤加工提供了新的研究方向。



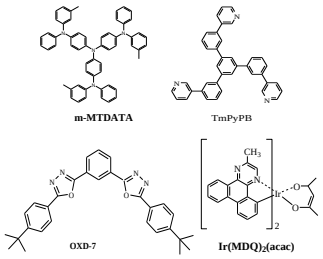
J. Mater. Chem. A, 2018, 6, 9561–9568.

10. Power-efficient and solution-processed red phosphorescent organic light-emitting diodes by choosing combinations of small molecular materials to form a well-dispersed exciplex co-host

Bing Yao, Xingdong Lin, Baohua Zhang*, Hailong Wang, Xuejing Liu, Zhiyuan Xie*

J MATER CHEM C, 6(16), 4409-4417, 2018

激基复合物（exciplex）主体作为一种新型的主体，由于其优异的光电性质（单/三线态能级差约 0.03eV，单/三线态激子能量可以有效迅速的互相传递；带隙比传统主体材料窄，能够有效降低有机发光器件的驱动电压，高亮度下（>1000cd/m^2）的效率 roll-off 很小），近几年在 OLED 的研究中得到了令人瞩目的成绩。绿光、黄光、橙光乃至白光器件的功率效率早已经突破 100 lm/W，已经达到了工业化的标准。但是红光的发展相对落后，至于溶液加工型红光器件，其性能较低。溶液加工工艺有着蒸镀工艺无可比拟的优势，在印刷型平板显示方面具有广阔的应用前景。



Materials	Surface energy parameters (mJ m^{-2})			Interfacial energy (mJ m^{-2})
	γ^d	γ^p	γ	$\Gamma_{m\text{-}MTDATA/ETM}$
m-MTDATA	45.0	5.7	50.7	-
OXD-7	28.0	4.3	32.3	4.2
TmPyPB	7.0	51.2	58.2	64.2

本工作主要分析同一个 Exciplex 主体分别以蒸镀或溶液加工的成膜工艺制备磷光发光器件，其性能有巨大差异的原因。基于 m-MTDATA：TmPyPB 体系的红光溶液加工型-PhOLED 器件表现出较差的器件性能：高启亮电压 4.6 V 和低功率效率 10.1 lm/W。研究指出，造成器件性能较差的原因不在于 m-MTDATA：TmPyPB 体系的固有性质，而是两组分相容性差，在溶液加工时各自聚集，成膜质量不理想造成的。m-MTDATA 和 OXD-7 之间优秀的相容性保障了材料分子在溶液加工过程中的均匀分散性，并获得媲美热蒸镀工艺的薄膜质量，器件拥有低驱动电压（2.4V），高功率效率 36.9 lm/W。器件评价结果表明：采用共混 Exciplex 主体结构来制备溶液加工型 PhOLED，除了需要考虑 HOMO/LUMO 能级匹配，本征的空穴和电子双极传输能力之外，共混主体两组分必须拥有良好的相容性。

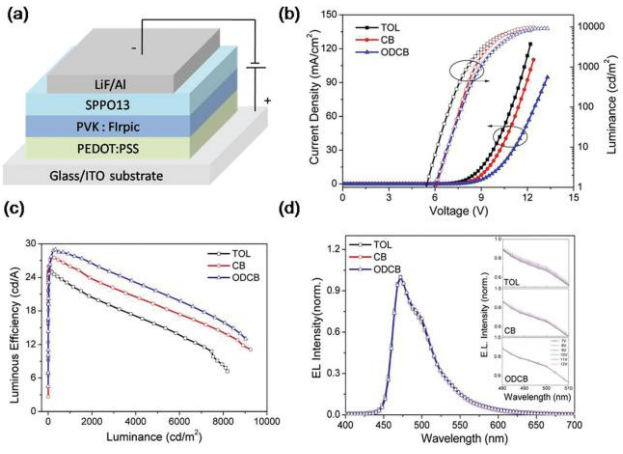
11. The application of a high boiling point dissolution solvent on a poly(N-vinylcarbazole) host toward improving the performance of blue electrophosphorescent devices via a solution process

Bing Yao, Lihui Liu, Hailong Wang, Baohua Zhang*, Qingqing Yang, Xuejing Liu, Zhiyuan Xie*

J MATER CHEM C, 6(16), 4427-4434, 2018

溶液加工型有机发光器件因为制备工艺简单、可采用喷墨打印、“roll-to-roll”大面积印刷等廉价湿法加工制备方法而受到业界重视。基于其技术特色和优势，溶液加工型 OLED 将在未来面向柔性/大面积的显示、照明和可穿戴设备方面具有重要应用价值。目前蓝光器件性能仍然较低，成为制约 OLED 实现显示和照明应用的短板。造成这一问题的主要原因之一就在于蓝光磷光器件对主体结构的选择性。

截止目前，适用于蓝光溶液加工型 OLED 的高 E_T 能级主体材料比较少，最典型的为聚乙烯基咔唑（PVK）。它的特点在于具有良好的成膜性、热稳定性，与染料分子的相容性好。基于咔唑基团的高 E_T 能级特征，PVK 具有很高的本征三线态能级 E_T（> 3.0 eV），适用于蓝光磷光器件的要求。我们以聚合物主体 PVK 掺杂磷光 Firpic 共混体系为研究对象，通过调节不同加工溶剂来改善有机薄膜的质量，同时改善主客体之间能量传递效率。当采用高沸点溶剂时，能够制备拥有更多高能量态的 PVK 发光层薄膜，我们推断：溶剂沸点升高，成膜时间更长，聚合物自身的柔性链段有较多的时间进行热运动，进而排列成较为致密的有机薄膜。致密薄膜内部空隙较小，PVK 的双咔唑基团进行重叠变化时遇到的空间位阻更大，拥有更多高能量态的 PVK，形成激基缔合物的几率也更小。我们发现使用高沸点溶剂制备的薄膜中，主客体分子之间的能量传递更加有效。



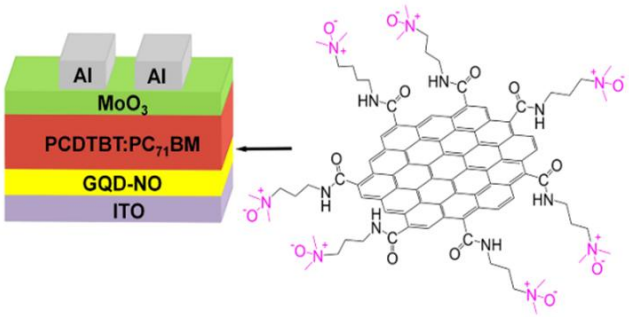
器件评价结果表明：对于不同沸点溶剂制备的 Firpic 发光器件，高沸点邻二氯苯制备的器件性能最好，最大电流效率为 29.0 cd/A，比低沸点甲苯制备的器件效率（25.5 cd/A）提高 14 %，发光器件的 roll-off 只有 2.8 %（最大效率-1000cd/m^2 下的效率）。

12. Amino N-oxide functionalized graphene quantum dots as a cathode interlayer for inverted polymer solar cells

Lu Zhang, Han Xu, Zicheng Ding, Junli Hu*, Jun Liu*, Yichun Liu*

J MATER CHEM C, 6(21), 5684-5689, 2018

可溶液加工的石墨烯衍生物，如氧化石墨烯(GO)和石墨烯量子点(GQDs)，是一类新型的高分子太阳能电池阴极界面材料。然而，这些阴极界面材料都含有可自由移动的离子，这些离子在电场作用下会发生迁移，从而破坏 PSC 器件效率和稳定性。我们通过在 GQDs 的边缘功能化上氮氧化物基团，发展了非离子型石墨烯量子点阴极界面材料(GQD-NO)。氮氧化物基团能够与铟锡氧化物(ITO)电极形成界面偶极，使 ITO 电极功函显著降低了 1.06 eV。GQD-NO 作为阴极界面层能够与 PSC 器件的活性层形成欧姆接触，提高电子传输/提取、阻挡空穴、并防止电荷在阴极复合。GQD-NO 的横向尺寸很小导致其具有很大的禁带，因而在可见/近红外区域透明。此外，GQD-NO 具有很好的水溶性，不溶于常用的低极性有机溶剂，有利于正交溶剂加工制备多层器件。我们选取 PCDTBT:PC71BM 作为活性层，制备倒置器件，结果表明，GQD-NO 的器件效率(PCE = 7.43%)，高于经典阴极界面材料 ZnO (PCE = 6.56%)。这些结果表明，非离子型 GQD-NO 是一种很有前途的阴极界面材料。



J. Mater. Chem. C, 6(21), 5684-5689, 2018.

13. Magnetic field effects on the quenching of triplet excitons in exciplex-based organic light emitting diodes

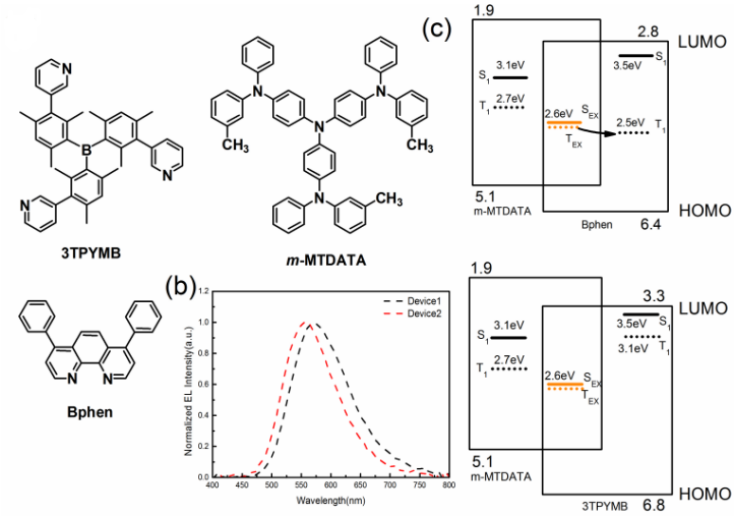
Peisen Yuan, Xianfeng Qiao, Donghang Yan*, Dongge Ma*

J MATER CHEM C, 6(21), 5721-5726, 2018

激基复合物的形成与给体材料和受体材料的选择密切相关，不同的给受体结合最终产生的激基复合物器件性能也会不同。而在形成激基复合物的过程中，给体和受体材料的三线态

能级（T_D 和 T_A）高低对形成的激基复合物激子有明显得影响。当给受体三线态能级低于它们结合形成的激基复合物的激子能级时，激基复合物将会传递能量给给体或者受体，从而产生能量损失。这一能量损失过程利用一般的光电测试方法很难区分，因此，如何有效的观察这一过程对激基复合物器件性能的影响对我们设计高效率发光器件有重要意义。

为了简单而有效的分析这一能量损失过程对激基复合物性能的影响，我们测试了这种体系与激子限制较好的激基复合物体系的磁场效应。通过对有机薄膜的光物理特性在外磁场下的不同变化，以及激基复合物器件不同的磁致发光和瞬态磁致发光曲线的变化情况，详细的研究了由于这一能量损失所造成的对器件性能的影响。所选的激基复合物器件体系及其能级图如下：



Journal of Materials Chemistry C, 6(21), 5721-5726, **2018**

器件评价结果：选取了 m-MTDATA:Bphen 和 m-MTDATA:3TPYMB 两个激基复合物体系，通过对比这两个体系外磁场作用下不同的磁致光致发光（MPL）的线型的变化，证明了这种能量损失确实可以通过外磁场明显得表现出来。通过对两个不同激基复合物体系的器件的 MEL 随注入电流的变化，发现当激基复合物体系中存在这种能量损失的时候，器件内部的三线态-三线态淬灭（TTA）将会明显加剧。瞬态 MEL 的分析也进一步表明，这种能量损失会影响激基复合物器件整个发光过程。

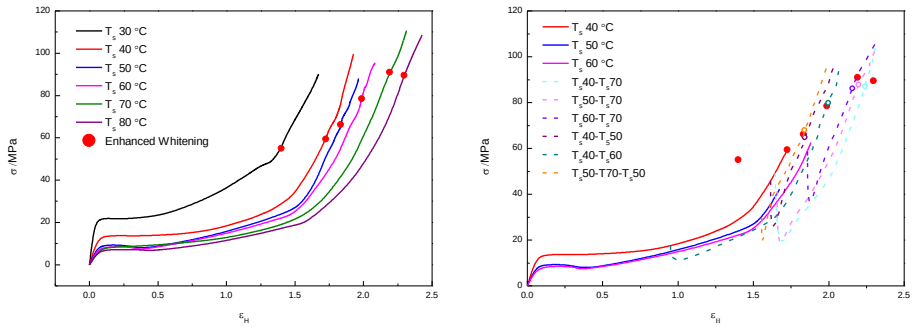
14. Cavitation in poly(4-methyl-1-pentene) during tensile deformation

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

J PHYS CHEM B, 122(14), 4159-4168, 2018

聚合物材料在形变过程中除了发生屈服形变以外，还会产生空洞化现象，宏观表现为应力发白现象。一般而言，材料的空洞化现象发生在应力屈服点前后。最近，在避免小形变应

力发白的前提下，发现等规聚丙烯拉伸至大形变时也会产生应力发白现象。为了进一步研究空洞发生机制，门永锋课题组利用在线超小角 X 射线散射技术（USAXS）跟踪了聚戊烯（poly(4-methyl-1-pentene)）样品在不同温度下拉伸的空洞化行为。发现在拉伸过程中出现了两种模式的空洞化行为：在屈服点附近产生的空洞（I）和在大形变处产生的空洞（II）。空洞 II 产生的临界应变随着拉伸温度的升高而增加，而临界应力在低温区（30-60ºC）缓慢增加，在 70ºC 达到平台，见下图。进一步的补充实验证明小形变产生的空洞 I 不会影响大形变空洞 II 的产生，这两种模式的空洞是相互独立的。空洞 I 的产生是空洞化和片晶的剪切屈服相竞争的结果，而空洞 II 是由纤维间系带分子的断裂导致高度取向的缠结网络结构的破坏造成的。在玻璃化温度区域内诱发空洞 II 的临界应力相对较小，这是因为分子链的活动新减弱，形成了局部的分子链段团簇，导致能够承载力的有效分子链的数量减少，从而破坏这些系带分子链所需的宏观应力就相应减小。最后，通过模型拟合的方法定量地分析了空洞的结构变化。在空洞 II 扩展期间，空洞的数量迅速增加，而空洞的尺寸几乎保持不变，这说明在拉伸过程中空洞能够有效的稳定。该研究进一步加深了对半晶聚合物空洞化机理的理解。



J PHYS CHEM B, 122(14), 4159-4168, **2018**

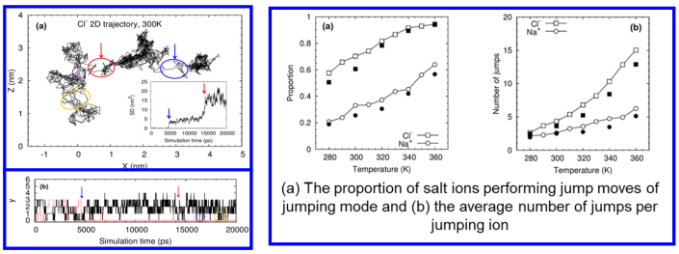
15. Molecular dynamics simulation of salt diffusion in polyelectrolyte assemblies

Ran Zhang*, Xiaozheng Duan, Mingming Ding, Tongfei Shi*

J PHYS CHEM B, 122(25), 6656-6665, 2018

聚电解质多层组装（Polyelectrolyte multilayers, 缩写为 PEM）和复合物（Polyelectrolyte complexes, 缩写为 PEC）体系作为重要的聚电解质组装体系（如薄膜）在药物输运、抗污涂料、电池、光感材料、生物活性材料、传感器等诸多领域受到广泛的研究和应用。此前，人们对聚电解质组装体系中的带电小分子如盐离子等的扩散行为的认识存在严重的偏颇，认为其扩散行为仅符合理想的电荷跃迁模式（hopping），而忽略了作为高分子介质自身的热运动带来的空穴跳跃扩散行为（jumping）。我们利用分子动力学方法，跟踪分析聚苯乙烯磺酸盐

（PSS）/聚二烯丙基二甲基氯化铵（PDAC）体系中的带电离子的扩散轨迹，首次证明盐离子不仅会进行后 hopping 扩散，还会在更大的时间尺度和空间尺度上随着聚电解质分子链的松弛进行 jumping 扩散行为，如图所示：



(a) The proportion of salt ions performing jump moves of jumping mode and (b) the average number of jumps per jumping ion

J PHYS CHEM B, 122(25), 6656-6665, ***2018***

我们的模拟显示当温度低于材料的玻璃化转变温度 320K 时，离子传输主要通过离子跳跃（ion hopping）方式进行扩散；随着温度的升高，跃迁（jump process）扩散模式出现的频率不断增加。该结果从分子层面给出了聚电解质 PEM 和 PEC 材料内部的盐离子和带电小分子输运机理，对前人提出的理想化跃迁模式做出了及时的补充和更正。

16. Hierarchical morphology of polymer blend films induced by convection-driven solvent evaporation

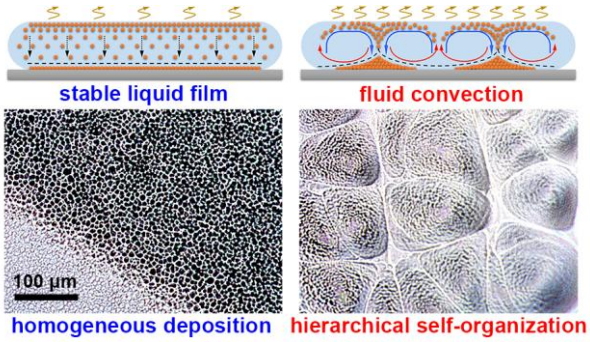
Qinghua Fang, Feng Ye*, Xiaoniu Yang*

LANGMUIR, 34(19), 5551-5557, 2018

聚合物共混薄膜微相分离的可控调节对其在有机光电子学、柔性传感器、生物医用材料等诸多领域中的功能修饰都发挥着重要作用。其中，旋涂成膜法能使聚合物薄膜在基底均匀涂覆并迅速成型，已成为重要的薄膜器件制备手段被广泛应用。随着更为复杂的混合溶剂体系被引入到薄膜挥发过程中，基于聚合物共混薄膜多样化相分离形貌所设计的功能器件也朝着更为精细的结构发展并不断刷新性能记录。然而对于旋涂成膜过程，溶剂挥发在表面气流的激励下更为剧烈，造成液膜中的浓度差异和温度不均匀性，进而导致液膜在宏观尺度下发生扰动并最终反映在薄膜的多尺度形貌中，影响宏观尺度下的成膜可控性。因此，在调控共混薄膜实现设计需求的微相形态基础上，完成薄膜制备尺寸的均匀放大仍需要克服宏观流体扰动下的溶质不均匀沉积问题，对成膜溶液中宏观扰动与微相分离的耦合效应进行深入揭示。

本研究采用聚苯乙烯：聚甲基丙烯酸甲酯（PS:PMMA）共混薄膜作为不相容模型体系。在对其进行形态演化动力学讨论中，通过温度场在液膜中引入对流扰动，进而在纳米尺度相

分离形貌外获取了宏观尺度下的二级网格形态，揭示了该体系中宏观对流场诱导的多级相分离行为（图 1）。



在此基础上，本工作通过进一步探索高分子表面形貌的多级相变行为，探究了共混聚合物溶液在成膜过程中由于对流场的扰动导致的薄膜由均质沉积到自组织多级相分离演化的形貌转变过程。该工作提出了通过温度梯度引入对流场，诱发高分子表面形成自组织 Voronoi 图案的多级形貌演化机理，揭示了相分离过程与对流场扰动的耦合作用机制，并对其演化动力学过程建立了物理模型，为聚合物表面的多级形貌构筑及其精细化调控提供了理论指导。

17. Composite PLA/PEG/nHA/dexamethasone scaffold prepared by 3D printing for bone regeneration

Xiaoyuan Li, Yu Wang, Zigui Wang, Yanxin Qi, Linlong Li, Peibiao Zhang*, Xuesi Chen, Yubin Huang*

MACROMOL BIOSCI, 18(6), 1800068, 2018

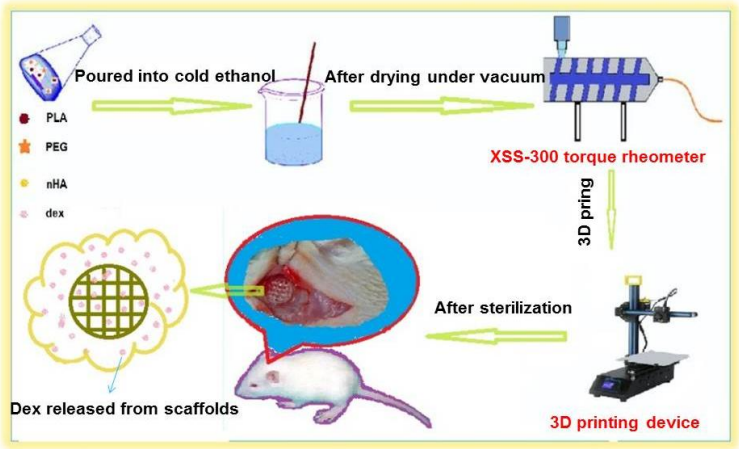
研究进展： 3D 打印技术由于可与医学成像（例如 CT 和 MRI）手段相结合，适用于制备个性化修复支架，在医疗领域实现了广泛应用。目前应用最多的熔融沉积成型（FDM）可打印多种生物相容性良好并可生物降解的聚合物产品，如聚乳酸（PLA）等。但是除了结构本身外，植入产品的生物活性等多功能性也不可忽视，如何通过简单易行的方式赋予打印支架以多种功能，实现促进骨再生的目标成为研究重点。

研究内容：我们将化学沉降技术与 3D 打印相结合，制备了含有聚乳酸（PLA）、纳米羟基磷灰石（nHA）和地塞米松（Dex）的多功能复合支架。通过前期的化学沉降使得无机组分 nHA 和药物 Dex 在聚合物基体中均匀分散，避免了团聚的问题。后期的 3D 打印在制备结构高度可控的组织工程支架的同时实现了活性药物分子长期持续的缓慢释放，避免了传统药物载体带来的早期突释问题。水接触角（WCA）、差示扫描量热法（DSC）和力学性能的测

试结果表明，复合支架中地塞米松的加入增强了支架的亲水性、结晶度，使得降解速率可调。体外培养小鼠成骨前细胞 MC3T3-E1 的实验结果表明该支架对于早期的细胞增殖影响不大，但是有利于碱性磷酸酶的分泌，促进钙化作用明显。巨噬细胞 RAW264.7 的培养结果也表明支架中释放的地塞米松可以成功地促进巨噬细胞由 M1 型向 M2 型的转变。进一步的大鼠颅骨体内实验也表明含有 Dex 的支架能够显著提高骨再生的速度。

主要科技创新与学术贡献：我们将 3D 打印与化学沉降相结合，制备了含有生物可降解聚合物、生物陶瓷和活性抗炎药物的复合多功能骨修复支架。该方法克服了复杂的修饰过程，实现了陶瓷组分 nHA 和药物 Dex 在聚合物基体中的均匀分散以及持续的药物释放。

国内外影响：本文设计并制备了具有地塞米松原位持续释放的多功能 3D 打印支架，证明了经短暂高温处理的地塞米松仍能保持良好的抗炎及促进骨修复的作用，避免了传统糖皮质激素静脉给药对患者造成的严重毒副作用。该复合支架制备过程简单，结构稳定，能够避免炎性骨溶解和无菌性松动所导致的移植手术的失败，具有潜在的应用价值。



Macromol. Biosci. 2018, **18**, 1800068.

18. Molecular design of highly stretchable Ionomers

Shilong Wu, Xiao Cao, Zhijie Zhang, Quan Chen*

MACROMOLECULES, 51(12), 4735-4746, 2018

大量研究表明，通过引入离子键、氢键等可逆相互作用，可使高分子体系具有溶胶或凝胶的物理特性。由于交联结构的可逆性，物理溶胶或凝胶可实现热塑加工和且能够循环使用。此外，通过调节缔合作用能的强弱和响应性就可以满足多种功能性材料的要求，如记忆材料，刺激响应型材料等新型材料。高分子缔合体系已经成为高分子材料发展的重要方向，其结构

以及力学行为的关系也受到越来越多的关注。

本为中，结合可逆凝胶理论模型，我们提出通过调控凝胶程度来设计具有高韧性缔合高分子的新思路。研究表明，对于凝胶程度很高（图 1 中、右）的样品，在弹性拉伸下，网络链段达到极限拉伸比时（红色虚线）即发生宏观断裂；而对于凝胶程度较低的（图 1 左）样品，弹性拉伸下，网络链段达到极限拉伸比时表现出类屈服的行为，之后可继续拉伸到 150 倍（Hencky strain 5，仪器极限）仍未发生宏观断裂，该结果远超过以往文献报道的单一离子离聚物拉伸比的最高值（Hencky strain ～2），表明该样品在弹性拉伸下具有结构重组的能力。

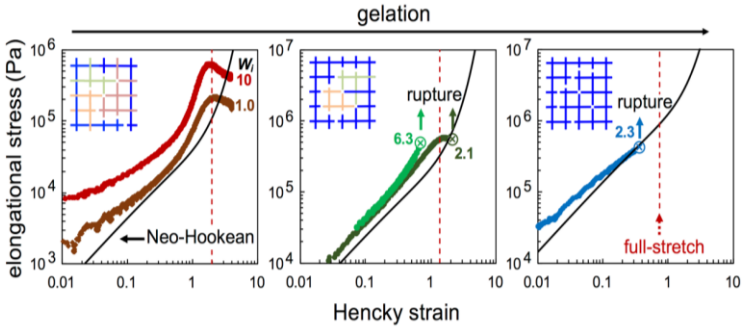


图 1：对比不同凝胶程度样品拉伸行为， 其中凝胶程度较高样品在弹性拉伸下均出现宏观断裂，而凝胶程度较低的样品由于结构重组而表现类屈服行为。

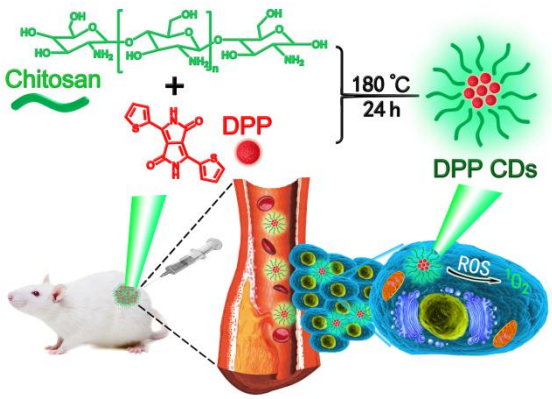
19. Diketopyrrolopyrrole-based carbon dots for photodynamic therapy

Haozhe He, Xiaohua Zheng, Shi Liu, Min Zheng*, Zhigang Xie*, Yong Wang, Meng Yu, Xintao Shuai*

NANOSCALE, 10(23), 10991-10998, 2018

与传统的癌症治疗手段相比，光动力疗法有着侵入性小以及对周围组织附带的损害低等优势，是当前研究的一个热点方向。光动力疗法的主要机理是光敏剂在光照的情况下产生活性氧自由基（尤其为单线态氧），从而诱导一系列复杂的光化学生物反应，最终导致癌细胞凋亡与坏死。

吡咯并吡咯二酮（DPP）是一种常见的小分子光伏材料，其也可以作为光敏剂在 540 nm 绿光的照射下产生单线态氧，达到光动力治疗的效果。然而其本身的疏水性限制了其在生物体内的应用。本文将 DPP 与壳聚糖结合，通过水热法制备得到了纳米级的碳点（DPP CDs），具体结构如图所示：



Nanoscale, 10, 10991–10998, 2018

相关试验表征结果表明：我们合成出一种 DPP 基的碳点，该碳点的粒径大约 10 nm 左右，在光照的情况下，该碳点能够有效地产生活型氧自由基并且杀死癌细胞，这为小分子疏水光敏剂在生物医学上的应用开辟了一条新的途径。

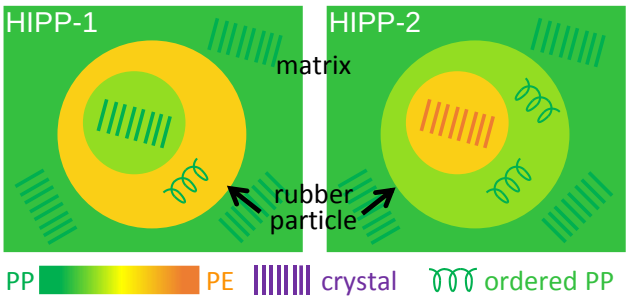
20. In-situ spectroscopic and thermal analyses of phase domains in high-impact polypropylene

Fuguang Tang, Peite Bao, Anirban Roy, Yaxian Wang, Zhaohui Su*

POLYMER, 142, 155-163, 2018

聚丙烯（PP）是目前产量最高、应用最广泛的高分子材料之一。为了解决其抗冲击性能差的问题，人们在 PP 聚合反应器中原位合成增韧成份（一般为乙烯-丙烯共聚物）与 PP 直接共混，形成的釜内合金称为高抗冲聚丙烯（HIPP），具有均衡的刚性和抗冲击性，已经广泛应用于家电、汽车零部件、家具和包装材料等领域。HIPP 具有的优良性能源于其复杂的组成和相结构。研究发现，HIPP 中除了 PP 均聚物之外还有乙丙无规共聚物（又称乙丙橡胶，EPR）及不同序列长度的乙丙嵌段共聚物（EbP），可能还会有少量的乙烯均聚物（PE）；PP/EPR 增韧体系通常会形成“核-壳”型分散相结构，能显著提高材料的抗冲性能。经过多年的研究，虽然揭示了 HIPP 相结构的复杂性，但对于不同共聚物分子的分布和作用，即使是定性的相结构模型也仍然存在争议，对“核-壳”橡胶粒子的内部结构和相区组成更是缺乏系统定量的研究，而这对于理解各个共聚物组分对相结构的形成、进而对力学性能的影响至关重要。

我们应用 AFM-IR 技术研究了乙烯含量相同而力学性能不同的两个牌号的商业 HIPP 样品，发现其中一个的硬核以 PE 为主，其橡胶相富含丙烯单元，而另一个则正好相反，其硬核的主要成分是 PP，橡胶相富含乙烯单元，而且二者的橡胶相中都存在 PP 有序结构，其含量各不相同；我们还用纳米热分析方法进一步证实了硬核的成分。



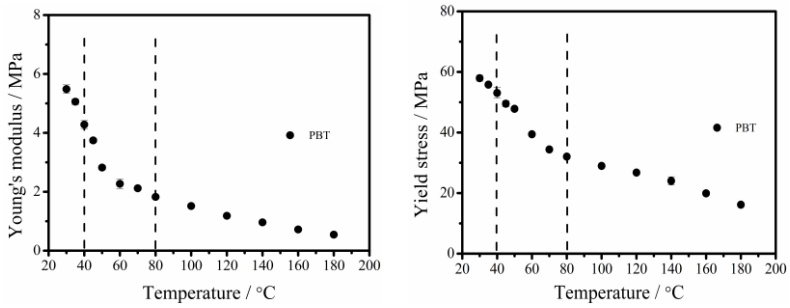
21. Temperature dependence of deformation behavior of poly(butylene terephthalate)

Wenyang Zhang, Jingqing Li*, Hongfei Li*, Shichun Jiang*, Lijia An

POLYMER, 143, 309-315, 2018

高分子材料的力学性能以及影响因素，一直是科研人员工作的重点；高分子材料的力学性能与材料结构和外力作用下的结构演变密切相关。因此，研究高分子材料在拉伸过程中结构的变化，建立高分子结构变化与力学性能之间关系，对于认识、理解和使用高分子材料具有重要意义和实际价值。

中国科学院长春应用化学研究所安立佳团队，系统研究了聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）在不同温度下的力学性能，发现力学性能随温度的变化可以分为三个区域：玻璃化转变温度以下（30-40 ºC），玻璃化转变温度附近(40-80 ºC)，以及玻璃化转变温度以上（高于 80 ºC）。随后通过 WAXS 和 SAXS 技术重点研究了 PBT 在 30 ºC, 70 ºC, 120 ºC 拉伸时的结构变化。结果表明，在弹性变形阶段，30 ºC 拉伸时会发生片晶内结晶块之间的滑移以及不完善结晶的破坏，在 70 ºC, 120 ºC 拉伸过程中，只发生了部分结晶块之间的滑移；在应变硬化阶段，应力诱导熔融-重结晶只发生在高温条件下。研究工作以 Temperature dependence of deformation behavior of poly(butylene terephthalate)为题，发表在 Polymer, 2018, 143, 309-315 上。



图为 PBT 在不同温度下的杨氏模量和屈服应力

22. Unexpected foaming behavior of heterografted comb-like PS-g-(PS/PE) copolymers with high

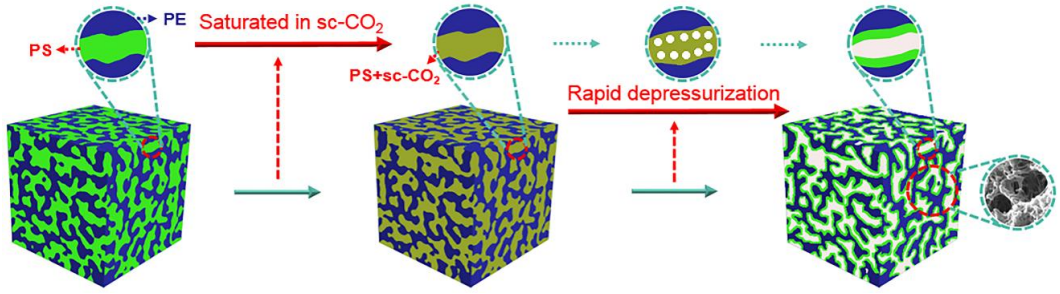
branching density at semi-solid state under CO2 batching foam

Shaofeng Zhang, Yichao Lin*, Lin Ye, Yang Gu, Jian Qiu, Tao Tang*, Minggang Li*

POLYMER, 146, 304-311, 2018

聚合物泡沫由于其质轻、比强度高等优点受到人们广泛的关注。与线性聚合物相比，具有相同化学组成和分子量的梳形聚合物由于其侧链长度和支链密度的多样性，使得材料本身能够表现独特的性能。到目前为止，关于结构明确的梳形聚合物泡沫材料的研究较少。

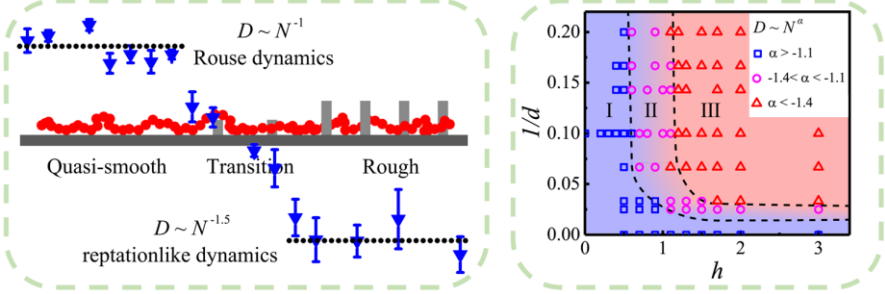
本工作利用具有混合侧链的梳形共聚物 PVSt-*g*-(PSPE)进行发泡行为的研究。在该体系中我们通过调节侧链 PS 的比例来调节聚合物的微相分离结构，PS 体积分数从 42.7%变化到 76.9%时，聚合物的微相分离结构从层状相到球状相变化。我们采用发泡压力为 13MPa、饱和时间为 5.5h、饱和温度为 60 ºC-110 ºC 对聚合物进行超临界 CO_2 发泡行为的研究。我们发现，在低温（60 ºC）发泡时，具有层状微相分离结构的聚合物呈现出了内部连通的纳米丝状结构，且形成了双峰结构，纳米丝间平均距离与层状相的相尺寸十分接近，而球状相结构聚合物则出现了闭孔双峰结构。随着温度增加，纳米丝状结构开始聚集在一起逐渐变为闭孔结构，泡孔壁逐渐变得光滑。针对上述结构转变，提出了可能的作用机理。



23. Effects of surface roughness on the self-diffusion dynamics of a single polymer

Jiaxiang Li, Mingming Ding*, Ran Zhang*, Tongfei Shi*

SOFT MATTER, 14(18), 3550-3556, 2018



我们利用分子动力学模拟研究了表面粗糙程度对吸附在表面上的单链高分子扩散动力

学的研究，系统的考察了表面对高分子链吸附强度以及表面上障碍物的密度、高度等因素对单链高分子扩散动力学的影响。

当表面的吸附强度很强时，高分子链在表面上呈现一种“薄煎饼”构象，随着障碍物高度的增加，单链高分子呈现三种不同的扩散行为。当障碍物高度比较低时（低于单体高度的二分之一），表面类似于光滑表面，高分子链的扩散呈现 Rouse 动力学（$\alpha \approx -1$）；当障碍物高度非常高时（高于一个单体的高度），高分子链无法纵向跨越障碍物而只能在障碍物点阵中爬行，因此高分子链的扩散呈现 reptationlike 动力学（$\alpha \approx -1.5$）；当障碍物的高度介于两者之间时，高分子链的扩散动力学呈现为从 Rouse 到 reptationlike 的过渡（$-1.4 < \alpha < -1.1$）。但是当障碍物密度较低时，相邻障碍物之间的间距较宽，无法形成有效的约束来限制高分子链的扩散，因此无论障碍物的高度如何增加，高分子链的扩散动力学都介于 Rouse 与 reptationlike 之间（$-1.4 < \alpha < -1.1$）。另外，随着表面对高分子链吸附强度的降低（始终高于临界吸附强度），高分子链将逐渐呈现 train-loop-tail 构象，并且可以更轻易的跨过高度更高的障碍物，因此表现出更宽的过渡区域。

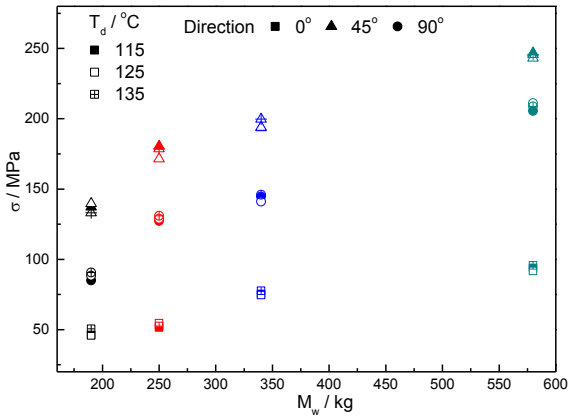
我们的模拟结果明晰了表面粗糙程度对强吸附在表面上的高分子链的扩散动力学的影响，并进一步地阐明了从 Rouse 动力学到 reptationlike 动力学的转变机理，半定量的给出了对于强吸附下的高分子稀溶液体系的粗糙表面的定义。

24. Orientation direction dependency of cavitation in pre-oriented isotactic polypropylene at large strains

Ying Lu, Glen Thompson, Dong Lyu, Philip CatonRose, Phil Coates*, Yongfeng Men*

SOFT MATTER, 14(22), 4432-4444, 2018

等规聚丙烯大形变应力发白行为除与等规聚丙烯分子量有关外，还与等规聚丙烯的初始晶型相关。源于上述两种因素能够影响拉伸过程中等规聚丙烯高度取向的非晶网络结构的形成，最终导致大形变应力发白时所需临界宏观应力随等规聚丙烯分子量及初始晶型变化。我们通过模拉制备分子链具有一定取向程度的等规聚丙烯，再分别沿 0^o，45^o 及 90^o 方向裁剪，此后在高温下拉伸等规聚丙烯，观察其大形变应力发白行为。我们发现对于分子量一定的等规聚丙烯，其大形变应力发白行为表现出分子链取向方向依赖性。0^o 样品大形变应力发白所需临界宏观应力最小，45^o 取向样品所需临界宏观应力最大，90^o 取向样品居于两者之间。具体如下图所示：



在拉伸过程中，45º 和 90º 取向样品形成的取向非晶网络结构中纤维/微纤的半径小于 0º 样品所形成的纤维/微纤的半径。相应纤维/微纤横截面积下，45º 和 90º 样品中纤维/微纤间承受应力的系带分子较多，破坏该网络结构所需的宏观临界应力相应较大。此外，45º 方向取向样品，其分子链方向沿拉伸方向完全排列，需要一部分应力来完成，最终其大形变应力发白所需宏观应力最大。此结果再次证实了大形变处的应力发白与高度取向的非晶网络结构中承受应力的纤维/微纤间的系带分子的断裂有关，有助于理解半结晶高分子材料在拉伸过程中的断裂行为。

二、学术交流

高分子科学系列讲座

➲ **PSLAB273-PS2018-03**



报告题目：高通量材料集成计算：基于材料基因工程的计算和数据方法

报 告 人：杨小渝　研究员

报告人单位：中国科学院计算机网络信息中心

报告时间：2018 年 4 月 25 日（星期三）上午 9:00

报告内容：传统以实验为主的“试错法”新材料研发模式周期长，效率低。美国提出的“材料基因组计划”，其核心就是借助计算手段和数据方法，并结合材料实验三位一体的方式，帮助把发现、开发、生产和应用新材料的周期降低一半，研发成本降低一半。“材料基因工程”目前已经纳入十三五国家重点研发计划。

量子力学和机器学习相结合的方法用于新材料发现的研究是目前业界研究的前沿和热点

（QM/ML），尤其是人工智能技术再次掀起热潮后。本报告介绍在国家自然科学基金，国家重点研发计划项目的资助下，我们在国内率先研制出的集成化、网络化，支持多通道，多任务，高并发的材料计算与数据管理的高通量材料集成计算一体化平台。在基于此自主研发平台，我们探讨如何将高通量材料集成计算，材料计算数据库和机器学习等方法和技术相结合，以加快新材料的研发。我们的研究主要体现 “应用导向”，“问题导向”，及“多学科交叉”等特点。

➲ **PSLAB274-PS2018-04**



报告题目：Energy Research & High Impact Publishing in *Joule*

报 告 人：Dr. Rose Zhu

报告人单位：Cell Press 旗下能源材料新刊 Joule

报告时间：2018 年 5 月 24 日（星期四）下午 15:00

报告内容：In this talk I will offer a unique insight into the publishing process of a high-impact energy journal, from the perspective of a recent energy researcher-turned-editor. I will first introduce *Joule*, the new high-impact energy journal from Cell Press, and our Editorial team. Next, I will motivate and demonstrate *Joule*'s strong interest in serving the energy research community in China. I will then shed light on the life of a scientific editor, the manuscript life cycle, and the peer review process. Finally, I will give additional detail describing editor considerations when evaluating manuscripts and provide advice and provide typical well-written examples to authors from an editor's point of view.

➲ **PSLAB275-PS2018-05**



报告题目：Plasmonic Vesicles of Amphiphilic Polymer Coated Gold Nanoparticles for Cancer Theranostics

报 告 人：宋继彬　教授

报告人单位：福州大学

报告时间：2018 年 6 月 6 日（星期三）上午 9:00

报告内容：围绕两亲性聚合物修饰的纳米金材料及其组装体在癌症诊疗方面的应用，主要介绍以下方面的工作，包括：（1）两亲性高分子修饰的等离激元纳米金材料及其一系列功能化自组装体，（2）等离激元纳米金球/棒囊泡用作响应性药物运输载体，（3）特异性表面增强拉曼与光

声成像探针用于生物分析与分子影像，（4）新型有机-无机自组装材料的光学探针用于单细胞分析及活体成像。

➲ **PSLAB276-PS2018-06**



报告题目：多烯烃单体的可控聚合

报 告 人：王文新　教授

报告人单位：爱尔兰都柏林大学医学院查尔斯皮肤科学研究中心

报告时间：2018 年 6 月 8 日（星期五）上午 9:00

报告内容：70 多年前由高分子科学界的先驱 P. Flory（高分子科学的奠基人之一）和 W. Stockmayer 所定义的经典凝胶理论（F-S 理论）[1] 一直被视为高分子领域的经典理论之一。该理论认为多烯烃基单体的聚合会直接导致不可溶的交联聚合物网络的形成，这一预测也确实被无数次的实验观察所证实，故多烯烃基单体的聚合一直被视为链式增长聚合中不可控制的一类反应。然而，随着近三十年间可控活性自由基聚合理论和技术的发展（包括原子转移自由基聚合-ATRP、可逆加成断裂链转移聚合-RAFT 等），一些与 F-S 理论预测相悖的实验数据接连被报道出来。尤其是近年来，我们通过将动力学控制策略应用于多种不同的可控活性聚合方法中，成功地将多烯烃基单体的可控聚合变为了可能，并得到了前所未有的两种迥异的新型高分子结构 — 高度内环化的单链高分子结构 [2] 和由极短初级链加成得到的超支化结构。[3] 这一研究成果极大地突破了 F-S 理论的限制并刷新了高分子科学领域对多乙烯基单体聚合的传统认知。目前，在前期的工作基础上，我们已成功通过控制动力学链长，调节链增长环境从而改变高分子链增长方式的策略，利用廉价易得的多烯烃单体设计开发了三维结构可以得到精确控制的多种新型单链超内环化和超支化聚合物，[4-6] 且这些新颖的聚合物材料在生物医学方面展现了不同于传统线性和支化结构聚合物的巨大应用前景。

参考文献

[1] P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1941; 63, 3083.

[2] Y. Zheng, H. Cao, B. Newland, Y. Dong, A. Pandit, W. Wang, J. Am. Chem. Soc. 2011; 133, 13130.

[3] T. Zhao, Y. Zheng, J. Poly, W. Wang, Nature Communications. 2013, 4, 1873

[4] B. Newland, Y. Zheng, Y. Jin, M. Abu-Rub, H. Cao, W. Wang, J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 4782.

[5] T. Zhao, H. Zhang, B. Newland, A. Aied, D. Zhou, W. Wang, Angewandte Chemie, 2014, 53(24), 6095.

[6] Gao, Y., Newland, B., Zhou, D., Matyjaszewski, K., Wang, W. Angewandte Chemie, 2017, 56(2), 450.

➲ **PSLAB277-PS2018-07**



报告题目：Programmable Self-Assembly of Nanocrystals

报 告 人：Dr. Alejandro Travesset Casas

报告人单位：Iowa State University, USA

报告时间：2018 年 6 月 6 日（星期三）上午 9:00

报告内容：Materials whose fundamental units are nanocrystals (NC)s, instead of atoms or molecules, are gradually emerging as major candidates to solve many of the technological challenges of our century. Those materials display unique structural, dynamical and thermodynamical properties, often reflecting deep underlying geometric, packing and topological constraints. In this talk, I will discuss the program in our group to understand and predict the rational design of NC materials by programmable self-assembly through DNA, by electrostatic phase separation of neutral polymers, by attachment of irreversible dithiol linkers and also, through hydrocarbon and polystyrene capping ligands via solvent evaporation. I will present the Orbifold Topological Model (OTM), which successfully describes the structure of crystal or quasicrystal arrangements of NCs (superlattices) by considering capping ligands as Skyrmion textures, which determine the bonding very much like atomic orbitals in lattices of simple atoms. I will show that the OTM describes “atomic orbitals” as consisting of vortices, which enable the generation of a spontaneous valence and reveal the universal tendency of these systems towards icosahedral order. I will elaborate on the success of the OTM in describing all existing experimental structural data on single component and binary superlattices.

➲ **PSLAB278-PS2018-08**



报告题目：A Vision on Imaging

报 告 人：Prof. Joachim Loos

报告人单位：DSM Materials Science Center, Netherlands

报告时间：2018 年 6 月 11 日（星期一）上午 9:00

报告内容：Establishing of so-called “structure-processing-property relations” is one of the biggest challenges in polymer sciences, and in materials sciences in general. Understanding how the macromolecular architecture of a polymer, together with the applied processing conditions forces its nanoscale organization and thus its macroscopic properties is key driver for the development of advanced materials and innovative products. Small changes of the macromolecular architecture, blending with

additives, fillers, or other polymers, solution or melt processing etc. are influencing the organization and performance of polymer materials.

In polymer sciences, information on the organization of polymer materials is gained by scattering techniques (e.g. light, wide/small angle X-ray or neutron scattering), spectroscopic techniques (e.g. optical spectroscopy or solid-state NMR), or microscopy (e.g. optical, electron, and atomic force microscopy). Scattering and spectroscopy techniques commonly provide bulk information with excellent statistical relevance. Identification of local features e.g. enrichment of additives or variation of crystallinity at interfaces, however, mainly can be provided by high resolution microscopy techniques. Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Atomic Force Microscopy (AFM), and recently so-called super-resolution fluorescence microscopy can offer local information on the organization with nanometer resolution.

On the other hand, these microscopy techniques commonly provide only morphological images of surfaces (SEM, AFM) or visualize 2D superposition of nanoscale features within the volume of an ultra-thin film or cross-sectional cut specimen (TEM). However, smart developments in advanced microscopy technologies allow for local chemical or molecular imaging as well as property imaging with nanometer resolution, in 2D films or sections and 3D volume samples. In the present study, I will demonstrate several examples where smart microscopy helps better understanding the nanoworld of materials, and thus allows for establishing of structure-property relations。

学术交流活动

➲ **埃克森美孚-长春应用化学所战略科研合作协议签约仪式**



➲ **第八届高分子化学国际学术研讨会在长春圆满召开**

第八届高分子化学国际学术研讨会(The 8th International Symposium on Polymer Chemistry, PC2018) 于 2018 年 6 月 6-9 日在长春圆满召开。高分子化学国际学术研讨会是高分子物理与化学国家重点实验室主办的系列国际学术研讨会，每两年举办一次。从 2004 年开始，已经举办了七届（长春：PC2004；大连：PC2006；合肥：PC2008；苏州：PC2010；长春：PC2012；上海：PC2014；长春：PC2016）。已经成为国内外从事高分子科学研究的科技工作者开展学术交流的重要平台。

本次会议由中国化学会高分子学科委员会前主任委员王佛松院士担任大会主席。同时聘请瑞士洛桑理工学院 Harm-Anton Klok 教授、美国麻省大学 Bryan Coughlin 教授、日本早稻田大学 Hiroyuki Nishide 教授分别担任欧洲地区、美国地区、日本地区主席。高分子物理与化学国家重点实验室副主任刘俊研究员担任大会组织委员会主席。长春应用化学研究所薛冬峰副所长代表研究所致辞。

参会代表总计 350 余人，包括来自美国、加拿大、德国、法国、英国、瑞士、意大利、荷兰、日本、韩国、俄罗斯、澳大利亚、中国等 13 个国家的 50 余位国外代表和 300 余位国内高分子学术界代表出席了大会，其中包括国际高分子主流杂志 Polymer Chemistry、Polymer Journal、ACS Macro Letters、Biomacromolecules 的主编/副主编、日本高分子学会会长等。

本次会议安排 4 个大会报告（英国华威大学 David Haddleton 教授、香港科技大学唐本忠院士、日本东京大学 Takashi Kato 教授、长春应化所杨小牛研究员）、94 个邀请报告（其中国外邀请报告 33 个、国内邀请报告 61 个）、 36 个口头报告和 86 个墙报展讲。参会人员围绕着高分子合成与表征、光电与能源高分子、生物相关与医用高分子、高分子构筑与超分子聚合物等 4 个学术主题进行了深入的研讨和交流，报道了最新学术思想和研究成果，共同探讨了相关领域的发展趋势、热点、难点及科学问题。

这次高质量的国际学术研讨会加强了我国高分子化学界与国外同行的学术交流，促进了我国高分子科学的进一步发展，同时为国内外学者之间的合作研究提供了一个良好的平台。

本次会议得到了中国科学院、长春应用化学研究所的资助和支持。同时，本次会议还得到 11 家国际公司和仪器公司的资助和支持。

The 8th International Symposium on Polymer Chemistry (PC2018)
June 6-9, 2018, Changchun, China

