第 一 季 度 工 作 报 告

（2019.01-2019.03）

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

目　　录

一、研究工作进展..... 1

主要论文.....1

主要进展.....6

二、学术交流..... 35

高分子科学系列讲座.....35

交流活动.....37

高分子物理与化学国家重点实验室（长春）

2019年5月10日

一、研究工作进展

实验室 2019 年一季度在 *ACS APPL MATER INTER, ACS BIOMATER SCI ENG, ACS CATAL, ANGEW CHEM INT ED, CARBOHYD POLYM, CHEM ENG J, CHEM SCI, CHEM-ASIAN J, CHEM-EUR J, COLLOID SURFACE B, DYES PIGMENTS, EUR POLYM J, J CHROMATOGR A, J MATER CHEM B, J MATER CHEM C, LANGMUIR, MACROMOLECULES, ORG ELECTRON, POLYM CHEM-UK, POLYMER, SOFT MATTER, WASTE MANAGE* 等 SCI 收录杂志上发表学术论文 66 篇，其中影响因子大于 3 的 36 篇(实验室为第一单位)。

主要论文

1. Photothermal-controlled generation of alkyl radical from organic nanoparticles for tumor treatment

   Rui Xia, Xiaohua Zheng, Xiuli Hu*, Shi Liu, Zhigang Xie*

   ACS APPL MATER INTER, 11(6), 5782-5790, 2019

2. Hybrid nanomaterials of conjugated polymers and albumin for precise photothermal therapy

   Wei Zhang, Wenhai Lin, Xin Wang, Chaonan Li, Shi Liu, Zhigang Xie*

   ACS APPL MATER INTER, 11(1), 278-287, 2019

3. Photostability highly improved nanoparticles based on IR-780 and negative charged copolymer for enhanced photothermal therapy

   Nannan Shao, Yanxin Qi*, Hongtong Lu, Dongyun He, Bin Li*, Yubin Huang*

   ACS BIOMATER SCI ENG, 5(2), 795-804, 2019

4. Self-activated coordination polymerization of alkoxystyrenes by a yttrium precursor: Stereocontrol and mechanism

   Dongtao Liu, Meiyan Wang, Yunjie Chai, Xinhua Wan, Dongmei Cui*

   ACS CATAL, 9(3), 2618-2625, 2019

5. Super‐bulky penta‐arylcyclopentadienyl ligands: Isolation of the full range of half‐sandwich heavy alkaline‐earth metal hydrides

   Xianghui Shi, Guorui Qin, Yang Wang, Lanxiao Zhao, Zhizhou Liu, Jianhua Cheng*

   ANGEW CHEM INT ED, 68(13), 4356-4360, 2019

6. Glycopolymers/PEI complexes as serum-tolerant vectors for enhanced gene delivery to hepatocytes
Liman Zhao, Yanchun Li, Danfeng Pei, Qingrong Huang, Hongwei Zhang, ZechuanYang*, Fan Li*, Tongfei Shi*
CARBOHYD POLYM, 205, 167-175, 2019

7. Fabrication of polylysine based antibacterial coating for catheters by facile electrostatic interaction
Huan Yu, Lin Liu, Xue Li, Rongtao Zhou, Shunjie Yana, Chunsheng Li, Shifang Luan*, JinghuaYin, HengchongShi*
CHEM ENG J, 360, 1030-1041, 2019

8. Substrate-independent polyzwitterionic coating for oil/water separation membranes
Bang Liang, Guangyu Zhang, Zhenxing Zhong, Tomoya Sato, Atsushi Hozumi*, Zhaohui Su*
CHEM ENG J, 362, 126-135, 2019

9. Selective preparation of biomass-derived porous carbon with controllable pore sizes toward highly efficient CO2 capture
Jiaxin Li, Beata Michalkiewicz, Jiakang Min, Changde Ma, Xuecheng Chen*, Jiang Gong, Ewa Mijowska, Tao Tang*
CHEM ENG J, 360, 250-259, 2019

10. Through-space charge transfer hexaarylbenzene dendrimers with thermally activated delayed fluorescence and aggregation-induced emission for efficient solution-processed OLEDs
Xingdong Wang, Shumeng Wang, Jianhong Lv, Shiyang Shao*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing and Fosong Wang
CHEM SCI, 10(10), 2915-2923, 2019

11. Effect of a pendant acceptor on thermally activated delayed fluorescence properties of conjugated polymers with backbone-donor/pendant-acceptor architecture
Yike Yang, Kuofei Li, Chenxu Wang*, Hongmei Zhan, Yanxiang Cheng*
CHEM-ASIAN J, 14(4), 574-581, 2019

12. Polar-group activated isospecific coordination polymerization of ortho-methoxystyrene: Effects of central metals and ligands
Yunjie Chai, Lingfang Wang, Dongtao Liu*, Zichuan Wang, Mingtao Run, Dongmei Cui*
CHEM-EUR J, 25(8), 2043-2050, 2019

13. Star-shaped and fused electron acceptors based on C-3h-symmetric coplanar trindeno 1, 2-b: 4, 5-b ': 7, 8-b " trithiophene core for non-fullerene solar cells
Weijie Wang, Xiaofu Wu*, Hao Hang, Hua Li, Yonghong Chen, Qian Xu, Hui Tong, Lixiang Wang*
CHEM-EUR J, 25(4), 1055-1063, 2019

14. Poly(epsilon-caprolactone) modified organic dyes nanoparticles for noninvasive long term fluorescence imaging
Li Quan*, Tingting Sun, Yanchun Wei, Yuebin Lin, Tao Gong, Changjiang Pan, Hongyan Ding, Wei Liu, ZhigangXie*
COLLOID SURFACE B, 173, 884-890, 2019

15. Star-shaped small molecule acceptors with a subphthalocyanine core for solution-processed non-fullerene solar cells
Hao Hang, Xiaofu Wu, Qian Xu, Yonghong Chen, Hua Li, Weijie Wang, Hui Tong*, Lixiang Wang*
DYES PIGMENTS, 160, 243-251, 2019

16. Regioselective ring-opening metathesis polymerization of limonene oxide substituted cyclooctene: The highly functional ethylene/vinyl ester copolymers
Chulu Zhou, Yang Wang, Lanxiao Zhao, Zhizhou Liu, Jianhua Cheng*
EUR POLYM J, 112, 60-66, 2019

17. Photoreactive benzophenone as anchor of modifier to construct durable anti-platelets polymer surface
Liguang Yuan, Baoliu Qu, Jinge Li, Hongying Lv, XiaoniuYang*
EUR POLYM J, 111, 114-122, 2019

18. Adsorption of poly(vinyl alcohol) on gel permeation chromatography columns depends on the degree of hydrolysis
Yu Kang, Xiaoxue Wu, Quan Chen, Xiangling Ji*, Shuqin Bo, Yonggang Liu*
J CHROMATOGR A, 1585, 138-143, 2019

19. Selenium-containing polyurethane with elevated catalytic stability for sustained nitric oxide release
Baoliu Qu, Liguang Yuan, Jinge Li, Jie Wang, Hongying Lv*, Xiaoniu Yang*
J MATER CHEM B, 7(1), 150-156, 2019

20. An arylphosphine oxide and phosphonate combination as a solution processable electron injection layer for power-efficient PLEDs
Xuefei Li, Keyan Bai, Shumeng Wang*, Junqiao Ding*, Lixiang Wang
J MATER CHEM C, 7(9), 2633-2639, 2019

21. An inversion of magnetic field effects in electromer-based organic light-emitting diodes
Peisen Yuan, Xianfeng Qiao, Donghang Yan*, Dongge Ma*
J MATER CHEM C, 7(4), 1035-1041, 2019

22. Effect of chain architecture on phase behavior of giant surfactant constructed from nanoparticle monotethered by single diblock copolymer chain
Yingying Wang, Jie Cui*, Yuanyuan Han, Wei Jiang*
LANGMUIR, 35(2), 468-477, 2019

23. Superhydrophilic anti-icing coatings based on polyzwitterion brushes
Bang Liang, Guangyu Zhang, Zhenxing Zhong, Yan Huang, Zhaohui Su*
LANGMUIR, 35(5), 1294-1301, 2019

24. Interplay between stereocomplexation and microphase separation in PS-b-PLLA-b-PDLA triblock copolymers
Huan Ge, Fajun Zhang , Haiying Huang*, Tianbai He*
MACROMOLECULES, 52(3), 1004-1012, 2019

25. Tuning hydrogel mechanics by kinetically dependent cross-linking
Xiaofeng Yu, Zezhao Qin, Haiyang Wu, Hongying Lv*, Xiaoniu Yang*
MACROMOLECULES, 52(3), 1249-1256, 2019

26. Combination of ethylene, 1,3-butadiene, and carbon dioxide into ester-functionalized polyethylenes via palladium-catalyzed coupling and insertion polymerization
Yixin Zhang, Jian Xia, Jiawen Song, Jianfu Zhang, Xufeng Ni*, Zhongbao Jian*
MACROMOLECULES, 52(6), 2504-2512, 2019

27. Solution processible imidazole-based iridium dendrimers with oligocarbazole for nondoped phosphorescent OLEDs
Mingming Zhang, Xuefei Li, Shumeng Wang, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*
ORG ELECTRON, 68, 193-199, 2019

28. High-performance crystalline organic light-emitting diodes based on multi-layer high-quality crystals
Xinxiao Yang, Xiao Feng, Jianhui Xin, Haibo Wang, Donghang Yan*
ORG ELECTRON, 64, 236-240, 2019

29. Wide bandgap donor-acceptor conjugated polymers with alkylthiophene as side chains for high-performance non-fullerene polymer solar cells
Mu He, Weili Li, Hongkun Tian*, Hui Tong*, Jidong Zhang, Jun Liu, Zhiyuan Xie, Yanhou Geng*, FosongWang
ORG ELECTRON, 65, 31-38, 2019

30. Sequence-controlled ethylene/styrene copolymerization catalyzed by scandium complexes
Bo Liu, Lingfang Wang, Chunji Wu, Dongmei Cui*
POLYM CHEM-UK, 10(2), 235-243, 2019

31. Sterically very bulky aliphatic/aromatic phosphine-sulfonate palladium catalysts for ethylene polymerization and copolymerization with polar monomers
Jian Xia, Yixin Zhang*, Xiaoqiang Hu, Xin Ma, Lei Cui, Jianfu Zhang, Zhongbao Jian*
POLYM CHEM-UK, 10(4), 546-554, 2019

32. Coordination–insertion polymerization of polar allylbenzene monomers
Xiaoqiang Hu, Xin Ma, Zhongbao Jian*
POLYM CHEM-UK, 10(15), 1912-1919, 2019

33. Large strain cavitation induced stress whitening in propylene-butene-1 copolymer during stretching
Dong Lyu, Yujing Tang, Li Qian, Ran Chen, Ying Lu*, Yongfeng Men*
POLYMER, 167, 146-153, 2019

34. Cp2ZrHCl induced catalytic chain scission of diene-based polymers under mild conditions: Influence of chemical environment around C = C bonds
Yang Gua, Yichao Lin, Jun Zheng, Lin Ye, Song Wang, Sanxi Li, Li Ma, Dongmei Cui*, Tao Tang*
POLYMER, 161, 181-189, 2019

35. Flow-induced translocation of vesicles through a narrow pore
Yunlong Han, Hao Lin, Mingming Ding*, Rui Li*, Tongfei Shi
SOFT MATTER, 15(16), 3307-3314, 2019

36. From polystyrene waste to porous carbon flake and potential application in supercapacitor

Jiakang Min, Shuai Zhang, Jiaxin Li, Rüdiger Klingeler, XinWen, Xuecheng Chen*, Xi Zhao*, Tao Tang*, Ewa Mijowsk

WASTE MANAGE, 85, 333-340, 2019

主要进展

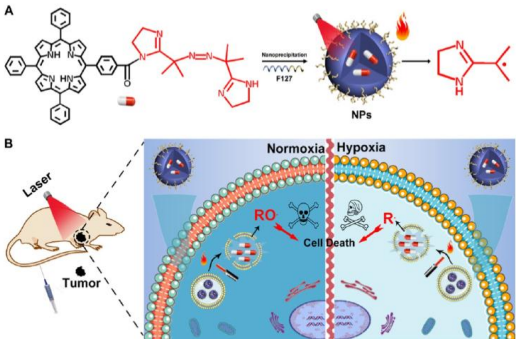
1. Photothermal-controlled generation of alkyl radical from organic nanoparticles for tumor treatment

Rui Xia, Xiaohua Zheng, Xiuli Hu*, Shi Liu, Zhigang Xie*

ACS APPL MATER INTER, 11(6), 5782-5790, 2019.

众所周知光疗包括光动力或光热疗法，它们都可能导致不可逆的光损伤肿瘤组织达到肿瘤的治疗效果。虽然光动力学治疗（PDT）已在临床上得到部分应用，但由于肿瘤复杂的微环境，其效果并不理想。在光动力治疗中，肿瘤区域的乏氧环境是它的一大障碍，因为实体瘤中的缺氧能抑制单态氧的产生，而单线态氧则在光动力治疗过程发挥着主要作用。为了解决 PDT 中的缺氧问题，许多研究利用外源物质人工载氧可以一定程度上缓解肿瘤区域乏氧问题，而我们则利用了烷基自由基这种具有氧独立性的活性物质，烷基自由基由于其较高的化学活性，在生物体内可以破坏诸多蛋白质以及 DNA 的活性从而引起肿瘤细胞的凋亡。在乏氧条件下，烷基自由基作为活性物质表现出了很好的肿瘤治疗效果。本文以卟啉和一种自由基引发剂为原料，制备了一种新型的有机纳米粒子(TPP-NN)。这种水溶性引发剂有着较低的分解温度，结合卟啉的光热能力，可以实现近红外光控制烷基自由基的释放。在 635nm 近红外光照射下，TPP-NN 纳米粒的光热升温会诱发释放烷基自由基，无论在乏氧条件下还是正常氧条件下的在正常和低氧环境下均能产生明显的细胞毒性。细胞层次的活性氧检测试验也证实了此结论。进一步的动物模型试验也证明了这种光热控制烷基自由基产生的纳米体系可以显著抑制宫颈癌的生长。材料设计和部分实验结果如图所示：

上述有机纳米粒子在近红外光激发下，无论是在乏氧和常氧条件下均有着显著的治疗效果，下图中细胞试验结果显示出其优异的癌细胞抑制效果。本文的研究也为肿瘤区域的乏氧治疗提供了新的途径。



ACS Appl. Mater. Interfaces, 11(6), 5782-5790, 2019

2. Hybrid nanomaterials of conjugated polymers and albumin for precise photothermal therapy

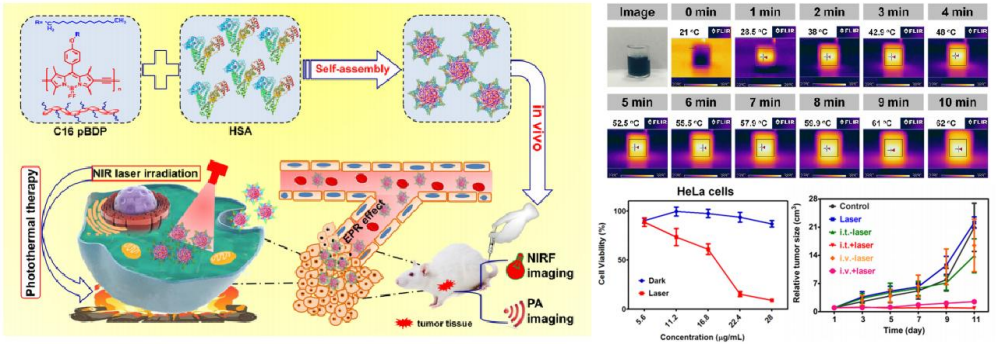
Wei Zhang, Wenhai Lin, Xin Wang, Chaonan Li, Shi Liu, Zhigang Xie*

ACS APPL MATER INTER, 11(1), 278-287, 2019.

在过去的几年，光热疗法作为一种微创且高特异性的抗肿瘤策略引起了人们的广泛关注。光热疗法的原理主要是利用光敏剂（PTA）在近红外（NIR）激光的照射下产生局部高温（在 43℃度以上）进而诱发肿瘤细胞致命的细胞膜破坏，蛋白质以及 DNA 的变性，从而来达到杀死癌细胞的目的。BODIPY（4,4-二氟-4-硼-3a，4a-二氮杂-s-并二苯）是一种非常吸引人的荧光发色团光，其具有突出的物理性质，如较高的吸收系数，可调节的发射光谱和优异的光稳定性。通常情况下，BODIPY 母核自身在约 505nm 处表现出强烈的吸收带，通过增大母核的 π 共轭程度能够有效将系统吸收/发射光谱进一步红移到经红外区域。目前关于 BODIPY 的报道大都集中于小分子的应用方面很少数量的文章涉及基于 BODIPY 的共轭聚合物。

作为一种天然产物，蛋白质由于固有的生物可降解性，非抗原性以及丰富的表面可修饰性，使得基于蛋白质的载药体系得以能够快速发展。而人血清白蛋白（HSA）是人体内一种非常重要的运输蛋白，同时也是人体内最丰富的血浆蛋白。同时，HSA 也可以通过超分子相互作用去结合多样化的外源性抗癌药物，例如已经被 FDA 批准的人血清白蛋白-抗癌药物（紫杉醇）的制剂 Abraxane。很明显，这些成功的例子激励着我们要去充分利用 HSA 去制备更加有效的纳米制剂。在本文中，首先，我们通过 Sonogashira 偶联反应合成了带有十六烷碳链的 BODIPY 自聚合的共轭聚合物（C16 pBDP），其中十六烷碳链主要是为了模拟基本生物体内的脂肪酸。随后，我们将 C16 pBDP 与 HSA 通过超分子相互作用通过共组装形成了超分子纳米结构（C16pBDP@HSA NPs）。由于 C16 pBDP 共轭聚合物中的大 π 体系的存在，因此赋予 C16 pBDP@HSA NPs 很好的光热转化能力。通过一系列的实验数据都表明，

C16pBDP@HSA NPs 在激光的照射下可以有效地导致癌细胞的光热死亡并且在小鼠中显示出令人满意的抗肿瘤效果。通过聚合后 C16 pBDP 的吸收发生红移到近红外（NIR）区域，因此同时又赋予了 C16 pBDP@HSA NP 进行活体近红外成像和光声成像的能力。这项工作为拓宽这类不溶性聚合物分子在生物医用领域的应用，特别是癌症诊断和治疗方面提供了一个策略和借鉴。



ACS Appl. Mater. Interfaces, 11(1), 278-287, 2019

3. Photostability highly improved nanoparticles based on IR-780 and negative charged copolymer for enhanced photothermal therapy

Nannan Shao, Yanxin Qi*, Hongtong Lu, Dongyun He, Bin Li*, Yubin Huang*

ACS BIOMATER SCI ENG, 5(2), 795-804, 2019.

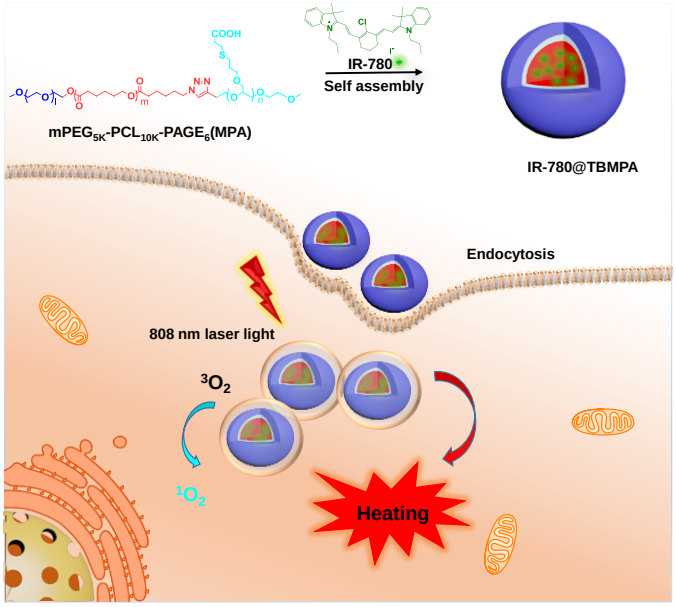
研究进展： IR-780碘化物是一种具有广阔应用前景的新型近红外染料，由于其摩尔消光系数和光热转换效率较高，目前被广泛用于光热(PTT)和光动力(PDT)治疗。IR-780小分子的最大吸收波长在780 nm处，并且其在近红外波长（808 nm）的激光照射下也能产生大量的热，因此可被作为原位热疗试剂使用。此外，它还能用于肿瘤成像，从而监测抗癌治疗效果。尽管IR-780小分子已经被证实具有比吲哚菁绿(ICG)更高的荧光强度和稳定性，其仍存在例如：光漂白，溶解性差，药物清除率高等缺点，且限制了其在临床上的应用。为提高其水溶性，目前多使用一些高分子通过亲疏水相互作用来包裹IR-780小分子，例如：脂质体，蛋白等。除此之外，在设计担载IR-780的药物传输体系时还应考虑到其他问题，如光稳定性和结构稳定性等等，从而避免药物泄露而使整个体系的光热和光动力效果减弱。因此，设计出具有高担载率，水溶性好且在包裹IR-780之后仍具有较好光热转化效率和光热稳定性的载体具有很大意义。

主要内容：本文设计了一种由亲水性PEG，PAGE (MPA)和疏水性PCL链段组成的三嵌

段共聚物mPEG− PCL-PAGE (MPA)。它不仅可以在水溶液中组装成胶束，而且通过前期的工作发现其对L929细胞和红细胞具有良好的生物性。不同于其他载体，当IR-780碘化物由于亲疏水相互作用被包埋在此聚合物中时，其侧链上的羧基与带正电荷的染料静电复合，形成IR-780负载的$mPEG_{5K}$-PCL_{10K}-$PAGE_6$ (MPA) (IR-780@TBMPA)胶束，从而提高了该系统在生理介质中的生物相容性和稳定性。体外和体内光稳定性研究证实，IR-780@ TBMPA胶束具有理想的结构稳定性且可用于光热细胞毒性试验。进一步的，通过细胞实验和建立小鼠体内宫颈癌肿瘤模型，研究了其在近红外光照射下产生的光热和光动力效果及其对癌细胞的杀伤作用。实验结果表明，与IR-780小分子相比，在相同时间内IR-780@TBMPA胶束更容易被HeLa细胞内吞，而且肿瘤部位荧光信号的延长，证实了小分子被包裹后光稳定性确实得到了提高，为该体系用于肿瘤成像提供了依据。此外, IR-780@TBMPA胶束较高的稳定性使其在近红外光的照射下能产生足够的热量和单线态氧杀灭癌细胞，达到更好的治疗效果。所以我们认为IR-780@TBMPA胶束具有被用于癌症治疗的潜力。

主要科技创新与学术贡献：本文设计了一种由亲水性PEG，PAGE (MPA)和疏水性PCL链段组成的三嵌段共聚物mPEG-PCL-PAGE (MPA)用于IR-780碘化物染料的包裹并利用其光热特性用于皮下肿瘤治疗。与一般的体系相比，该药物胶束的特点和优势如下：1) 除了通过亲疏水相互作用来担载IR-780小分子，该聚合物侧链的羧基能与染料上的正电荷结合从而使胶束具有更好的稳定性；2）被包裹后的IR-780小分子其水溶性，光稳定性，生物相容性都得到了显著提升；3）该药物体系既能产生光热也能产生光动力，其中光热占主导作用，且二者相结合的效果使其在体内和体外肿瘤杀伤实验中都呈现出较好的结果。

国内外影响：设计了一种侧链含有羧基的，由亲水性PEG，PAGE (MPA)和疏水性PCL链段组成的三嵌段共聚物mPEG-PCL-PAGE (MPA)用于IR-780碘化物染料的包裹，并深入研究了其用于体内和体外肿瘤杀伤的效果。该药物体系制备简单，光稳定好，光热转换效率高，在产生光热的同时产生单线态氧增强了对肿瘤细胞的杀伤效果，为光热试剂在肿瘤临床治疗的应用提供了实验依据和参考。



ACS Biomaterials Science and Engineering, DOI: 10.1021/acsbiomaterials.8b01558

4. Self-activated coordination polymerization of alkoxystyrenes by a yttrium precursor: stereocontrol and mechanism

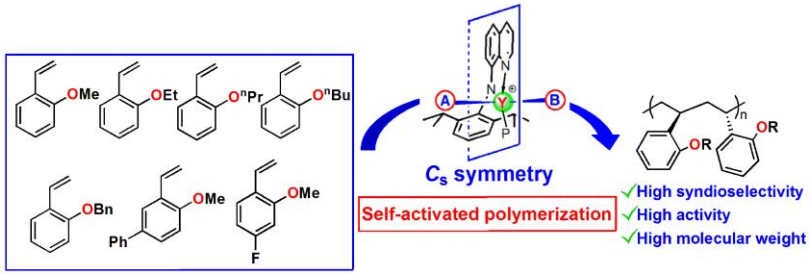
Dongtao Liu, Meiyan Wang, Yunjie Chai, Xinhua Wan, Dongmei Cui*

ACS CATAL, 9(3), 2618-2625, 2019.

由于单体极性基团对催化剂中心金属的毒化作用，极性烯烃的配位-插入聚合一直是高分子合成领域的挑战性课题。虽然通过“保护单体极性基团”或“后过渡金属催化剂”等策略可以实现极性烯烃的配位聚合，但一般存在聚合活性低、立构选择性差、所得聚合物分子量低以及“脱保护”过程复杂等缺点。2015 年，我们利用对苯乙烯没有聚合活性的、具有 C_{2v} 对称的 *β*-双亚胺稀土催化剂实现“未保护”的邻甲氧基苯乙烯的高活性、高全同聚合。基于此，首次提出了单体的极性基团通过和双键同时与催化剂中心金属配位可以活化聚合反应的概念。另一方面，聚合物的立构规整性直接决定了材料的性能和应用。如间同立构的聚苯乙烯具有结晶速率快、熔点高等优点，是一种新型工程塑料；全同立构的聚苯乙烯因其结晶速率太慢而很难实现应用。如何通过催化剂配体结构的设计来控制聚合物的立构规整度是高分子科学的重要研究方向。

本工作中，我们设计合成了具有 C_s 对称的喹啉胺基钇催化剂，它不但能够高活性地催化邻甲氧基苯乙烯“自活化”聚合，而且所得聚合物具有完美的间规立构规整度（rrrr > 99%）。DFT 理论计算表明，邻甲氧基苯乙烯单体在催化剂中心金属上采用 re-/si-交替配位插入的方

式进行聚合，因此获得了间同立构的聚合物。与 C_{2v} 对称的 β-双亚胺钇催化剂相比，该催化剂的配位空间更加开阔，因此它可以实现邻位乙氧基/丙氧基/丁氧基/苄氧基等取代的苯乙烯的“自活化”配位聚合。有意思地是，通过减小单体邻位氧取代基的位阻效应（从苄氧基到甲氧基），可以增大该氧原子与催化剂中心金属的配位作用，提高聚合反应的活性和间同选择性，进而实现了聚合物从无规立构到高间规立构的精确调控。在邻甲氧基苯乙烯单体的苯环上引入大位阻取代基或其它极性基团时，该催化体系仍然保持高间规立构选择性。



ACS Catal. 2019, 9, 2618−2625

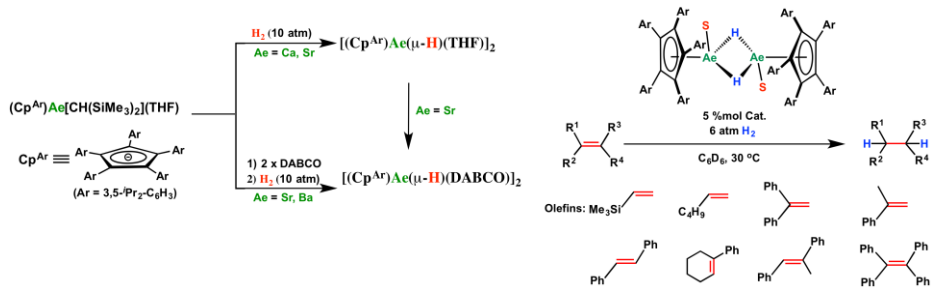
5. Super‐bulky penta‐arylcyclopentadienyl ligands: Isolation of the full range of half‐sandwich heavy alkaline‐earth metal hydrides

Xianghui Shi, Guorui Qin, Yang Wang, Lanxiao Zhao, Zhizhou Liu, Jianhua Cheng*

ANGEW CHEM INT ED, 68(13), 4356-4360, 2019

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反应中的过渡金属催化剂，并且可以作为储氢材料。与数量众多的 d-区过渡金属以及 f-区元素（镧系和锕系元素）氢化物相比，碱土金属氢化物的种类相对较少，尤其是重碱土金属(钙、锶、钡)氢化物；这是由于随着碱土金属离子半径的增大（$Mg^{2+}< Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$），碱土金属氢化物的离子性以及键长增加，键能降低，相应的金属氢化物更易发生 Schlenk 重排生成不溶无机盐$[AeH_2]_\infty$，合成与分离困难。

为了克服重排副反应的发生，程建华课题组采用大位阻五芳基环戊二烯基配体，成功合成了一系列半三明治结构的重碱土金属烷基化合物$(Cp^{Ar})Ae[CH(SiMe_3)_2](S)$ ($Cp^{Ar} = C_5Ar_5$, Ar = 3,5-$^{i}Pr_2$-C_6H_3; S = THF or DABCO)，并在正己烷溶剂、中压条件下进行氢化反应得到相应的双核重碱土金属氢化物$[(Cp^{Ar})Ae(\mu\text{-}H)(S)]_2$ (Ae = Ca, S = THF; Ae = Sr, Ba, S = DABCO)；这是首次利用同一种配体稳定结构相同的重碱土金属(钙、锶和钡)氢化物，如下图所示：



Angew. Chem. Int. Ed., 68(13), 4356-4360, 2019

重碱土金属氢化物可以在温和的条件下（30℃, 6 bar H_2, 5% Cat.）高效地催化二取代、三取代共轭烯烃以及 1-己烯加氢反应，催化剂的活性以及反应底物的适用范围随碱土金属的离子半径增大而增加(Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+})。高活性的$(Cp^{Ar})Ba(\mu\text{-}H)(DABCO)]_2$ 还可以催化四苯基乙烯的氢化反应，这是其他碱土金属氢化物所不具备的。

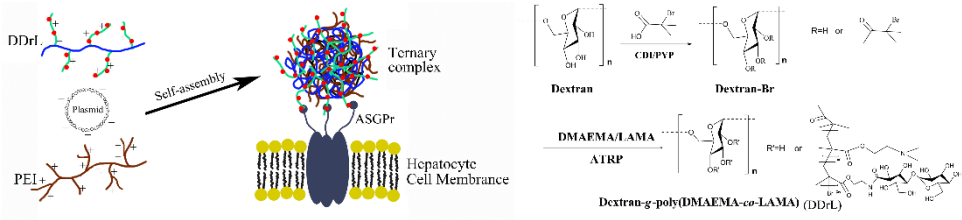
6. Glycopolymers/PEI complexes as serum-tolerant vectors for enhanced gene delivery to hepatocytes

Liman Zhao, Yanchun Li, Danfeng Pei, Qingrong Huang, Hongwei Zhang, ZechuanYang*, Fan Li*, Tongfei Shi*

CARBOHYD POLYM, 205, 167-175, 2019.

阳离子聚合物作为一种新型的非病毒基因载体，由于其低的宿主免疫原性、高的柔韧性和易于制备的优点，受到了广泛的关注。非病毒基因载体存在的主要问题:（1）在血清环境下，转染效率低。（2）缺少靶向性。为了解决这个问题，我们设计了具有可降解、毒性低、耐血清及靶向肝癌细胞的基因载体。

天然多糖是一种可再生、无毒和可生物降解的生物相容性材料，在生物材料设计中起着非常重要的作用。我们采用原子转移自由基聚合(ATRP)合成了梳型无规共聚物 dextran-g-P(DMAEMA-*co*-LAMA) (DDrL)，以具有可降解的葡聚糖(dextran)作为主链，甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)和改性的半乳糖(LAMA)无规共聚作为侧链。其中半乳糖带有大量的羟基可以降低载体毒性并防止血清中的血清蛋白吸附，同时提供肝癌细胞的靶点。为了增强基因载体的转染效率我们引入了具有高转染效率的聚醚酰亚胺(PEI，“黄金标准”之称)，但由于 PEI 毒性大和不耐血清的缺点使其应用受到了限制。为了发挥 DDrL 和 PEI 的优点，我们将 DDrL/PEI 作为质粒 DNA 的载体来发挥其协同作用，其示意图及反应流程图如下图所示：



结果表明：所合成的 DDrL/PEI，与 PEI 相比（1）毒性低（2）增强了肝癌细胞的转染效率（3）与无血清的环境相比，在有血清的环境下 DDrL/PEI 的转染效率有显著提高；在 30%血清环境下，DDrL/PEI 的转染效率比单独的 PEI 转染时高出 2 个数量级，此载体的转染效率优于迄今报道的大多数阳离子基因载体。

工作创新点主要表现在：（1）使用两种阳离子聚合物来发挥其协同作用（2）采用具有无毒的半乳糖作为侧链，既可防止载体被血清蛋白吸附又可提供了肝癌细胞的靶点。

7. Fabrication of polylysine based antibacterial coating for catheters by facile electrostatic interaction

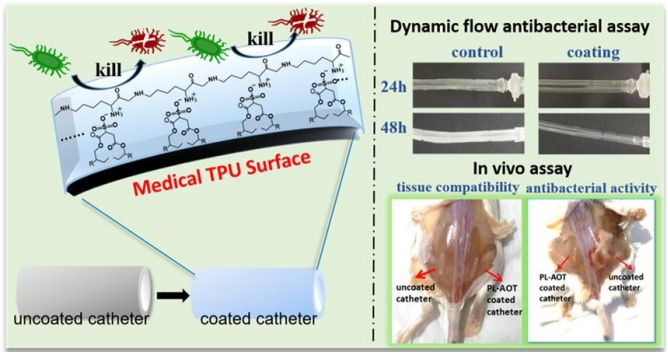
Huan Yu, Lin Liu, Xue Li, Rongtao Zhou, Shunjie Yana, Chunsheng Li, Shifang Luan*, JinghuaYin, HengchongShi*

CHEM ENG J, 360, 1030-1041, 2019.

细菌感染是引发医疗器械相关感染的重要因素之一，不仅给患者带来沉重的经济负担和精神压力，而且对整个医疗卫生领域都是巨大的挑战，因此，生物材料引发的细菌感染是当今全球亟待解决的问题。医用导管作为医疗器材的重要组成部分，有着很大的应用市场及发展空间，但大多数有机高分子材料导管表面是疏水性的，疏水性会导致表面易黏附细菌并形成生物膜，进而引发细菌感染。因此赋予导管表面优异的抗菌性能及良好的生物相容性，不仅具有重要的科学意义，而且具有巨大的实际应用价值。

目前，医用导管抗菌表面的构建主要存在以下几个问题：一是如何在赋予植/介入类医用导管抗菌性的同时，使其也具有良好的生物相容性；二是基于的导管特殊的形状，如何实现对导管外壁及内腔的同时改性；三是如何使抗菌导管在各种生理环境中维持长期的稳定性。聚电解质具有的独特性质使其在新型纳米材料、催化剂、药物传递、可控渗透膜和基因治疗等领域有着广泛的应用，其中一个重要的应用是用于构建表面抗菌涂层，但是，基于聚电解质构建的抗菌涂层方式主要存在耗时长、接枝密度低和交叉感染等问题。因此，通过简单高效的方法在导管表面构建抗菌涂层仍具有挑战性。

为了解决以上问题，栾世方课题组基于具有较好杀菌性能及良好生物相容性的抗菌剂，聚赖氨酸（PL），在导管表面构建了满足上述要求的抗菌涂层。PL 几乎不溶于所有常见的有机溶剂限制了其应用范围，特别是作为涂层，因此，我们通过将具有疏水性的磺酸根表面活性剂（AOT）引入 PL，通过静电相互作用及疏水作用制备了不溶于水但溶于有机溶剂的复合物抗菌剂。该复合物可以通过疏水相互作用及范德华力在各种材料表面形成稳定的涂层。



Chemical Engineering Journal, 360,1030–1041, 2019.

研究表明，无论是静态还是动态流动条件，抗菌涂层导管都能有效地抑制细菌粘附和随后在表面的定植及生物膜的形成，并且该涂层在各种生理环境中具有很好的稳定性；体外实验及体内实验均证明，该复合物涂层表现出较好杀菌性的同时还具有良好的生物相容性。该涂层具有很大的临床应用潜力，其构建方式有望为合理设计安全高效的抗菌材料及预防生物医用材料相关感染提供了一种思路。

8. Selective preparation of biomass-derived porous carbon with controllable pore sizes toward highly efficient CO2 capture

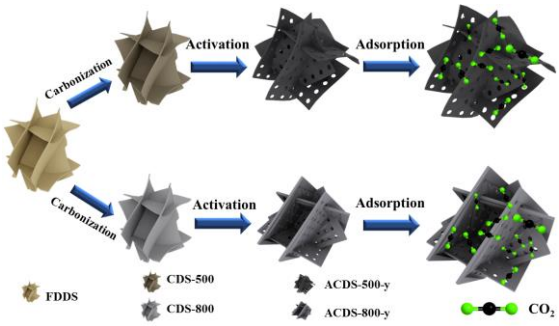
Jiaxin Li, Beata Michalkiewicz, Jiakang Min, Changde Ma, Xuecheng Chen*, Jiang Gong, Ewa Mijowska, Tao Tang*

CHEM ENG J, 360, 250-259, 2019.

化石类能源的大规模使用产生了大量的二氧化碳，其导致的温室效应使得全球气候多变，生态灾难频繁发生。因此，如何处理产生的二氧化碳气体是目前研究的热点，传统的化学处理方法已经不能满足当前的需求，因此物理吸附法被认为是一种可行性方法，但其需要开发相应的材料来吸附、储存产生的二氧化碳气体。

基于活性炭的一系列优点，如质轻、化学惰性、孔径以及比表面积可调，使得活性炭被认为是一种优异的二氧化碳储存载体。对于活性炭储存二氧化碳气体，其孔径分布决定了其

最终的吸附性能。在高压条件下，适宜的介孔/微孔比例能使二氧化碳吸附量达到最高；而低压吸附性能主要由其微孔决定。在本实验中，我们采用枣片为碳源来选择性的制备具有多孔结构的活性炭。通过控制碳化条件得到不同的多孔碳材料，低温碳化结合高温活化会产生介孔/微孔共存的多孔材料；而高温碳化结合高温活化会产生以微孔为主的活性炭，其具体结构如图所示：



Chemical Engineering Journal, *360*, 250-259, **2019**

通过上述试验，我们得到了一系列具有多孔结构的活性炭，同时我们表征了该活性炭的二氧化碳吸附性能。在常压条件下(1bar)，制备的活性炭对二氧化碳的吸附性能如下：在 25 ºC 时，二氧化碳的吸附量达到 36 mmol/g，在 0 ºC 时，二氧化碳的吸附量达到 6.4 mmol/g；在高压条件下(40 bar)，在 25ºC 时，其二氧化碳的吸附量达到 22 mmol/g。

9. Through-space charge transfer hexaarylbenzene dendrimers with thermally activated delayed fluorescence and aggregation-induced emission for efficient solution-processed OLEDs

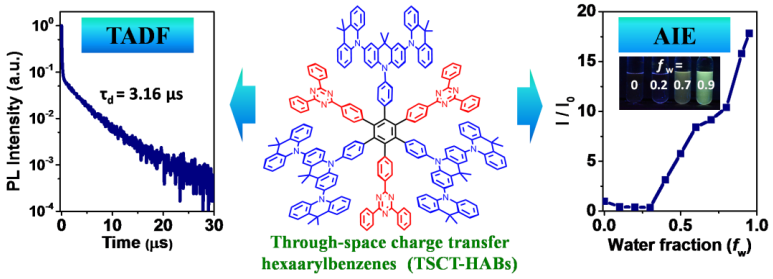
Xingdong Wang, Shumeng Wang, Jianhong Lv, Shiyang Shao*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing and Fosong Wang

CHEM SCI, 10(10), 2915-2923, 2019.

树枝状荧光材料是一类具有三维树枝状结构的发光材料，具有良好的溶液加工性能和发光性能，是发展溶液加工型 OLED 器件的典型材料体系之一。近年来，基于电荷转移态发光的树枝状荧光材料引起了国内外学者的高度关注，特别是通过精细调控电荷转移过程发展的热活化延迟荧光树枝状荧光材料，可以利用反向系间窜越(ＲISC)过程将三线态激发态转变至单线态激发态发光，从而可以实现 100%的器件内量子效率，为发展低成本、高效率的溶液加工型发光材料提供了新途径。但是，目前树枝状荧光材料的分子设计方面仍面临实现降低 ΔE_{ST} 和提高 PLQY 之间的矛盾及高效深蓝光荧光发射等诸多挑战。

本工作率先报道了基于空间电荷转移发光原理的树枝状荧光材料。通过以六苯基苯为空

间限制连接单元，以一代吖啶树枝或二代吖啶树枝为电子给体，以三苯基三嗪为电子受体，利用给体到受体的空间电荷转移发光，发展了具有 TADF 效应的一代和二代空间电荷转移树枝状荧光材料 Ac3TRZ3 和 TAc3TRZ3。磷光光谱测量结果表明，树枝状荧光材料 Ac3TRZ3 和 TAc3TRZ3 均具有非常小的 ΔE_{ST}，分别为 0.08 eV 和 0.04 eV，因而表现出较强的 TADF 发射，延迟荧光寿命分别达到 3.54 μs 和 3.16 μs。树枝状荧光材料 Ac3TRZ3 和 TAc3TRZ3 表现出较强的聚集诱导发光增强作用（AIE），TAc3TRZ3 聚集态的发光强度是稀溶液的 17 倍。基于二代吖啶树枝的荧光材料 TAc3TRZ3 的溶液加工器件表现出了优异的电致发光性能，其最大电流效率和外量子效率分布达到了 40.6 cd/A 和 14.2%，是目前已报道的几种高效的树枝状荧光材料之一。



10. Effect of a pendant acceptor on thermally activated delayed fluorescence properties of conjugated polymers with backbone-donor/pendant-acceptor architecture

Yike Yang, Kuofei Li, Chenxu Wang*, Hongmei Zhan, Yanxiang Cheng*

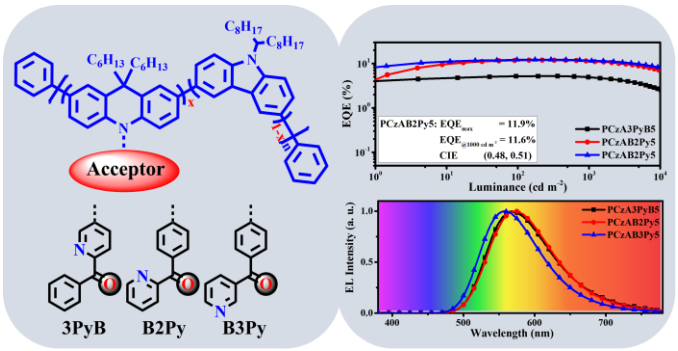
CHEM-ASIAN J, 14(4), 574-581, 2019.

前期工作中，我们课题组根据热诱导延迟荧光(TADF)材料多含有扭曲给/受体结构单元的基本要求，采用“主链给体/侧基受体”策略，成功实现了共轭聚合物 TADF 发射，并发现侧基受体是影响 TADF 性质的关键因素之一，如当侧基受体为二苯甲酮时，相应聚合物发光器件获得了高达 18.1%的 EQE，这些器件同样具有低的启亮电压及缓慢的效率滚降，但发射波长发生了位移。基于这些实验结果，进一步更换侧基受体应该可以获得其他发光颜色的 TADF 共轭聚合物材料。

本工作中，为了获得长波长发射，以吸电子能力更强的苯甲酰基吡啶为侧基受体、替换前期工作中的二苯甲酮侧基，以增强受体拉电子能力，制备了三组共轭聚合物 PCzA3PyBx、PCzAB2Pyx 和 PCzAB3Pyx，三个侧基受体是同分异构体，分别为 6-苯甲酰基吡啶-3-基、4-(吡啶-2-基羰基)苯基和 4-(吡啶-3-基羰基)苯基。通过对比分析结构、光物理及电致发光性能，考

察了受体吸电子能力对 TADF 材料性能的影响。

聚合物结构和发光性能如图所示：



受体强度增加使聚合物发光红移、延迟荧光寿命缩短；吡啶基位置不同引起受体强度变化，作为给/受体连接基团时，聚合物发光红移程度最大但 PLQY 较低；当吡啶以邻位与羰基相连并位于受体远端时，由于存在分子内氢键，聚合物 PCzAB2Pyx 同时实现了较大的红移发射和高的 PLQY。聚合物非掺杂器件发射黄光至橙红光，PCzAB2Py5 非掺杂器件 3.0 V 启亮，最大发射峰 573 nm，最大 EQE 为 11.9%，在亮度 1000 cd m^{-2} 时，EQE 保持在 11.6%，驱动电压为 5.5 V。

11. Polar-group activated isospecific coordination polymerization of ortho-methoxystyrene: Effects of central metals and ligands

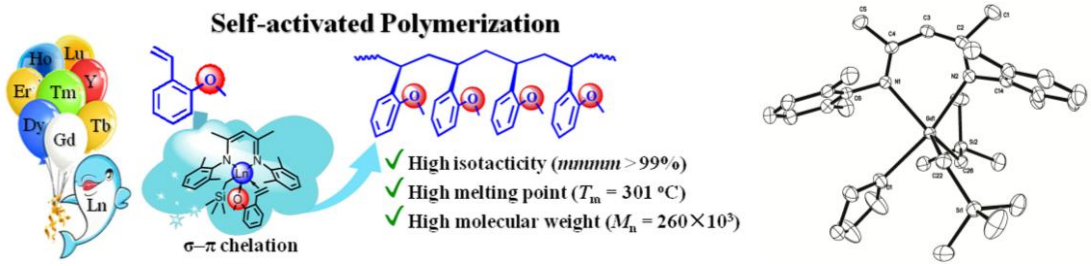
Yunjie Chai, Lingfang Wang, Dongtao Liu*, Zichuan Wang, Mingtao Run, Dongmei Cui*

CHEM-EUR J, 25(8), 2043-2050, 2019.

在聚烯烃中引入极性基团可以提高材料的粘结性、可染性以及与其他材料的相容性，拓展聚烯烃的应用领域。与传统的自由基聚合和聚合物后功能化方法相比，极性烯烃的配位聚合不仅反应条件温和，而且能够控制共聚物的组成和立构规整性，是制备功能化聚烯烃最直接的方法。然而，极性烯烃中路易斯碱性的氧、氮等杂原子极易与路易斯酸性的催化剂中心金属配位，并形成稳定的络合物，从而导致催化剂中毒失活。因此开发极性烯烃的高活性、高立构选择性配位聚合催化剂是一个既非常重要又富有挑战性的研究课题。最近，我们利用对苯乙烯没有聚合活性的 *β*-双亚胺钇配合物催化邻甲氧基苯乙烯聚合发现，单体的极性基团通过与双键同时与中心金属配位可以活化而非毒化烯烃聚合催化剂。

在本工作中，我们详细研究了 β-双亚胺稀土催化体系的配体结构与中心金属种类对邻甲氧基苯乙烯自活化聚合的影响规律。我们利用酸碱反应制备了一系列具有不同配体结构和中

心金属（Gd~Sc）的 β-双亚胺稀土配合物。在助催化剂的活化下，这些配合物对苯乙烯均没有聚合活性，但是可以催化邻位甲氧基苯乙烯聚合，所得聚合物的分子量高达 26 万。在催化剂配体上引入强配位的氧原子，会减弱单体的甲氧基与催化剂中心金属配位，从而降低聚合反应的活性，直至失活；增加配体的位阻效应，将不利于单体在中心金属上的配位插入，从而同时降低催化体系的活性和选择性。增加中心金属的离子半径，将提高聚合反应的活性，如离子半径较大的 Gd 催化剂具有最高的聚合活性但全同选择性较低（*mmmm* = 92%），离子半径适中的 Tb~Tm 催化剂对聚合反应同时具有较高的聚合活性和全同选择性（*mmmm* = 95~99%）；离子半径最小的钪催化剂只能与单体的甲氧基配位从而不能催化邻甲氧基苯乙烯聚合。



Chem. Eur. J. 2019, 25, 2043-2050

12. Star-shaped and fused electron acceptors based on C-3h-symmetric coplanar trindeno 1, 2-b: 4, 5-b ': 7, 8-b '' trithiophene core for non-fullerene solar cells

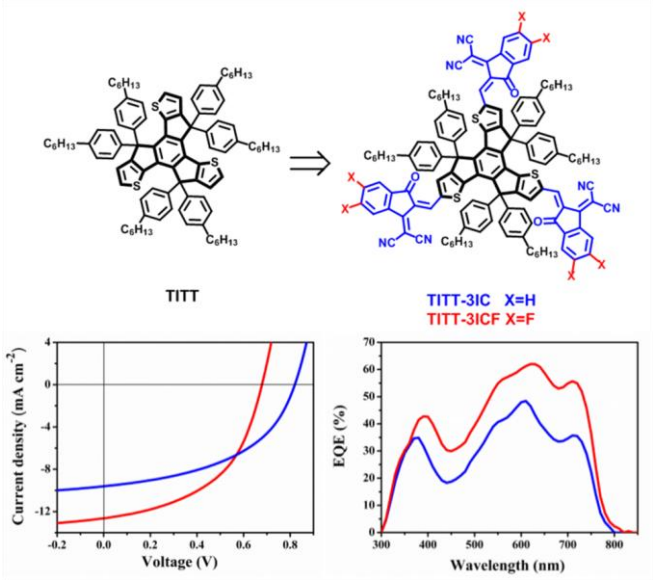
Weijie Wang, Xiaofu Wu*, Hao Hang, Hua Li, Yonghong Chen, Qian Xu, Hui Tong, Lixiang Wang*

CHEM-EUR J, 25(4), 1055-1063, 2019.

近年来随着“稠环电子受体”材料的快速发展，非富勒烯有机太阳能电池的能量转换效率（PCE）得以迅速提升。目前绝大多数稠环电子受体具有受体-给体-受体（A-D-A）的线性分子结构，而与线型分子相比，星型分子由于具有拓展的二维或三维共轭，从而可以增强各向同性的电子传输和光学性能，因此星型电子受体也一直被研究人员广泛关注和探索。目前，相比于线型的稠环电子受体，星型电子受体总体上能量转化效率偏低。主要原因有以下几点：星型稠环电子受体结构设计、合成及其光电性能的研究较少，尤其可用于构建电子受体的平面型稠环核心结构种类较少；星型稠环电子受体光学带隙多为宽带隙，限制了太阳光的有效捕获和光电流的生成。因此，如何开发新型的星型稠环核心，以及进一步有效拓展星型稠环电子受体的吸收光谱，降低其光学带隙，是提升星型电子受体光伏性能亟待解决的问题。

基于经典的引达省并二噻吩(IDT)单元，我们利用其星型类似物—三茚[1, 2- b: 4, 5-b’: 7,

8-b”]并三噻吩作为稠环核心，以强拉电子的二氰基乙烯基茚酮(IC)以及氟代 IC 为端基，构建了 D-A 型的星型稠环电子受体。与线型 A-D-A 型稠环电子受体结构类似，TITT 基受体具有推拉电子结构、平面的 π 共轭骨架和位于 sp^2 杂化碳原子的大位阻侧链，可以诱导分子内电荷转移(ICT)、拓展吸收以及抑制分子聚集；相比于星型的三聚茚核心，TITT 核心给电子能力更强，可以产生更为有效的 ICT 作用，从而进一步拓展吸收，减小带隙。



我们合成了 TITT 基小分子受体 TITT-3IC 和 TITT-3ICF，两个分子在 500-650 nm 之间具有较强的吸收，光学带隙在 1.90 eV 左右，LUMO 能级位于 3.9 eV~4.0 eV。进一步通过器件表征，两个分子与聚合物给体 PTB7-Th 共混所制备的有机太阳能电池的 PCE 分别达到了 3.87%和 4.26%。这一结果验证了 TITT 作为稠环核心可以用于构建星型电子受体。

13. Regioselective ring-opening metathesis polymerization of limonene oxide substituted cyclooctene: The highly functional ethylene/vinyl ester copolymers

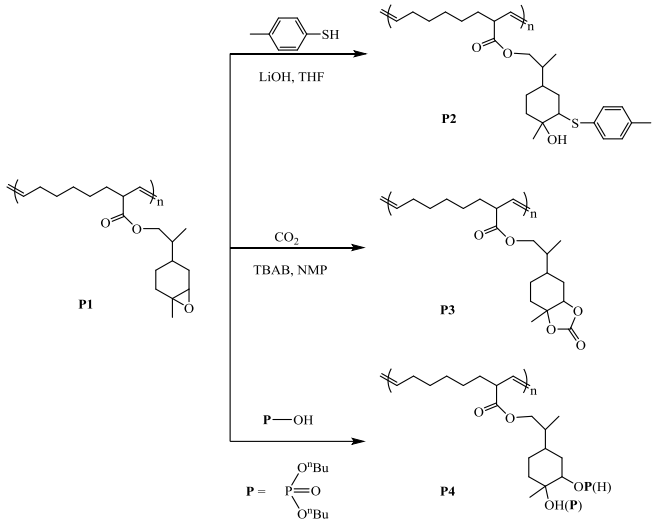
Chulu Zhou, Yang Wang, Lanxiao Zhao, Zhizhou Liu, Jianhua Cheng*

EUR POLYM J, 112, 60-66, 2019.

以石油为原料的塑料行业目前面临着石油资源和自然环境的限制以及石油材料造成严重污染的两大挑战，因此，利用可再生资源合成绿色新型材料的要求日益迫切。柠檬烯是一种丰富的非食用、可再生的脂肪环生物质单体，存在于许多柑橘类水果的果皮中，年产量超过 520,000 吨。基于柠檬烯单体合成的柠檬烯氧化物含有烯烃和环氧两种官能团，使其具有更多的可修饰性。

程建华课题组通过简单的酯化反应首先合成了一种柠檬烯环氧化物作为侧基的环辛烯

单体。通过用二代 Hoveyda-Grubbs（H2）作为催化剂的开环易位聚合（ROMP），得到具有非常高区域规整性（头尾相接）和高立构规整性（反式）的聚合物，以及在主链上每八个碳上精确放置一个侧链酯基团。由于在柠檬烯氧化物侧链中存在易于反应的环氧乙烷，可以用硫醇对聚合物有效改性，引入可以进行二次改性的仲羟基，使聚合物具有更多的潜在修饰特征；或者用磷酸二丁酯改性使聚合物具有阻燃性；甚至可以通过四丁基溴化铵催化 CO_2 插入使聚合物带有环状碳酸酯基团，从而增加聚合物的刚性。如下图所示：



Eur. Polym. J., 112, 60–66, **2019**

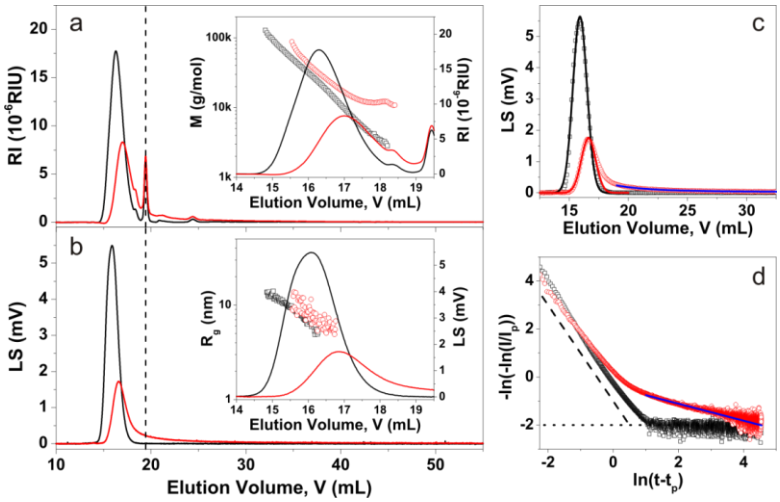
14. Adsorption of poly(vinyl alcohol) on gel permeation chromatography columns depends on the degree of hydrolysis

Yu Kang, Xiaoxue Wu, Quan Chen, Xiangling Ji*, Shuqin Bo, Yonggang Liu*

J CHROMATOGR A, 1585, 138-143, 2019.

聚乙烯醇是一种重要的水溶性合成高分子，通常由聚醋酸乙烯酯在碱催化剂下醇解得到，其性质受聚合物分子量和醇解度控制。聚乙烯醇的分子量常用水相凝胶渗透色谱（GPC）测定，然而醇解度可能会影响聚乙烯醇的 GPC 行为，需要用其他方法如非对称流场流分离（AF4）进行验证。

我们分别利用 GPC 和 AF4 与光散射联用，表征了两种不同醇解度（88%和 98%）的聚乙烯醇。发现：（1）部分醇解聚乙烯醇在 GPC 色谱柱中发生吸附，而完全醇解聚乙烯醇没有吸附；（2）被色谱柱多孔填料吸附的部分醇解聚乙烯醇分子链从色谱柱中解吸附的过程是非指数衰减的，符合指数为 0.36 的拉伸指数衰减模式；（3）AF4 可以成功表征不同醇解度聚乙烯醇的分子量，不受聚乙烯醇醇解度的影响。



J. Chromatogr. A 1585, 138-143, 2019

结果表明：AF4 无需色谱柱填料，对于与 GPC 色谱柱填料存在相互作用聚合物的分子量表征，提供了一种新的解决方案。

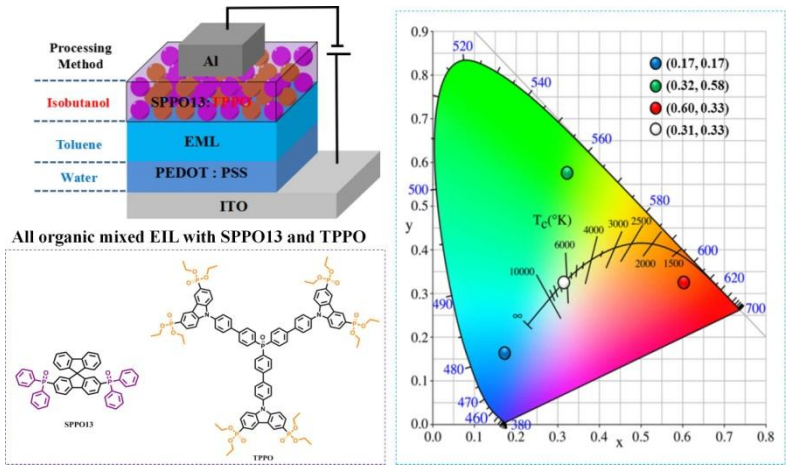
15. An arylphosphine oxide and phosphonate combination as a solution processable electron injection layer for power-efficient PLEDs

Xuefei Li, Keyan Bai, Shumeng Wang*, Junqiao Ding*, Lixiang Wang

J MATER CHEM C, 7(9), 2633-2639, 2019.

电子注入层在有机发光二极管中发挥着重要的作用，可以促进电子从金属阴极注入到电子传输材料或发光材料中，降低驱动电压，提高功率效率。考虑到真空蒸镀法制备带来的高成本问题，溶液加工型电子注入层已被用于组装除电极外的全溶液加工多层器件，如碳酸铯或铯的硬脂酸盐等。但它们由于电荷传输能力较差，器件性能对膜厚极为敏感，通常要求膜厚小于 2 nm，这使得采用溶液法大批量生产大面积器件时难以获得均匀的，可重复的薄膜。使用水/醇溶性的离子或非离子聚合物和小分子，或无机/有机混合材料可以获得较厚的电子注入层（大于 10 nm），但也引入了如离子迁移导致激子淬灭，无机盐吸湿性导致缺陷生成等问题。

为获得相对较厚的薄膜，溶液加工型电子注入层需要同时具有良好的电子传输能力和电子注入能力，同时为了避免以上诸类问题，王利祥课题组通过结合芳基膦氧（来自 SPPO13）的电子传输性能和膦酸酯（来自 TPPO）的电子注入性能，发展了一种 SPPO13:TPPO 全有机混合的溶液加工型电子注入层，使其适合在 50 nm 左右的厚膜下工作。利用两材料良好的醇溶性，采用正交溶液法实现了除电极外的全溶液加工多层器件的组装（如下图）。



J. Mater. Chem. C, 2019, 7, 2633-2639

使用这种全有机混合电子注入层的全溶液加工多层器件中，蓝光、绿光、红光和白光的功率效率分别为 5.3、17.6、3.4 和 9.0 lm W^{-1} 左右，优于单一组分电子注入层的器件性能。这一结果清楚地表明，芳基膦氧化合物（SPPO13）和膦酸酯化合物（TPPO）的结合创造了一个有希望的可溶液加工的电子注入层，可用于实现高功率效率的聚合物有机发光二极管。

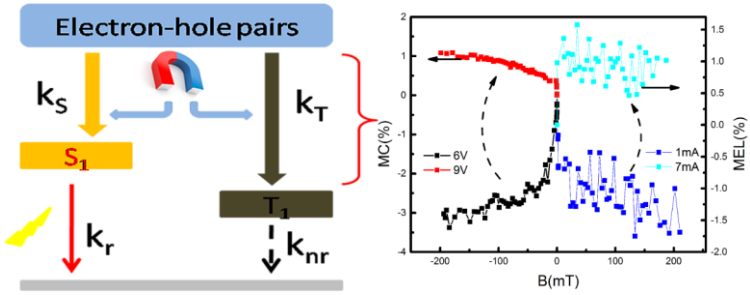
16. An inversion of magnetic field effects in electromer-based organic light-emitting diodes

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

J MATER CHEM C, 7(4), 1035-1041, 2019.

有机磁场效应（OMFEs）由于其简单的操作方式以及具有“指纹”性的曲线线型成为探测 OLEDs 器件内部物理过程的一个重要手段。尽管 OMFEs 发展到现在已有很多物理模型可以解释一定的实验现象，比如电子-空穴对模型、双极化子模型和激子-激子或激子-载流子相互作用模型等，但是并没有完全统一的模型出现。因此，对 OLEDs 的磁场效应仍然需要进一步深入分析，尤其是对一些特殊的磁场效应曲线的解释和分析。这不仅有助于我们完善 OMFEs 的理论模型，同样对新型自旋 OLEDs 器件的制备有重要意义。

对于激基复合物 OLEDs 磁场效应中出现的特殊的“W”线型，我们详细的探讨了其来源，发现是由于空穴传输层 TAPC 产生的电致激基缔合物的影响。通过建立了陷阱存在的空间电荷限制电流（SCLC）模型，分析了由电致激基缔合物导致的正负磁场效应的变化过程与单线态和三线态激子的形成速率比 k_S/k_T 相关，而且这一速率随外加电场变化而改变，从而导致磁效应的翻转。具体的实验结果如图所示：



Journal of Materials Chemistry C, 7(4), 1035-1041, **2019**.

器件评价结果：以纯层 TAPC 为研究对象，对其出现的符号变化的磁场效应提出了合理的解释，发现 TAPC 中电致激基缔合物的出现会产生负磁场效应。通过建立模型，以单线态-三线态形成速率之比 k_S/k_T 决定了磁场效应的符号为突破点，深入分析了 OMFEs 中负磁场效应的来源，进一步完善了对 OMFEs 的认识。

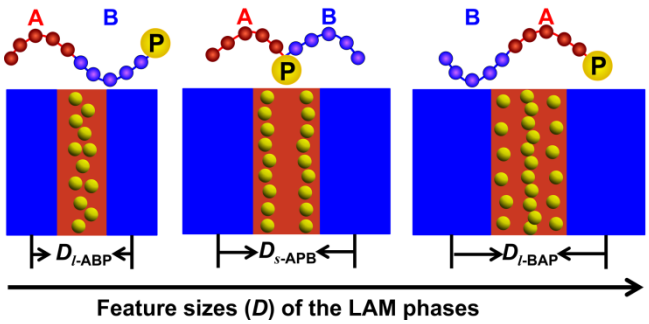
17. Effect of chain architecture on phase behavior of giant surfactant constructed from nanoparticle monotethered by single diblock copolymer chain

Yingying Wang, Jie Cui*, Yuanyuan Han, Wei Jiang*

LANGMUIR, 35(2), 468-477, 2019.

单链聚合物接枝纳米粒子巨型表面活性剂作为一类新型大分子近年来受到人们越来越多的关注。该类大分子的自组装为新型功能化聚合物/纳米粒子杂化材料的设计与制备提供了新的思路与方法。全面深入认识该类分子的自组装行为是实现材料设计与制备的前提。目前该领域的研究主要集中在纳米粒子表面接枝一条均聚物链的分子体系，对于组装结构更丰富也更具应用前景的纳米粒子表面接枝一条嵌段共聚物链的分子体系还少有报道，人们对于该类巨型表面活性剂组装行为的认识还十分有限。

针对这一问题，姜伟课题组采用自洽场理论（SCFT）与密度泛函（DFT）相结合的计算机模拟方法系统研究了选择性纳米粒子表面接枝一条 AB 型两嵌段共聚物链所形成的巨型表面活性剂的组装行为，通过改变纳米粒子在嵌段共聚物链上的连接位置，构造了如图所示三种巨型表面活性剂体系，详细考察了纳米粒子在共聚物链上的连接位置、A 嵌段的体积分数以及粒子与 A 嵌段间的相互作用对体系有序结构、有序结构特征尺寸以及纳米粒子分布的影响规律并揭示了影响机理。



模拟结果表明选择性纳米粒子的引入能够诱导原本不分相的纯 AB 两嵌段共聚物体系发生相分离。模拟给出了三种巨型表面活性剂的自组装结构随 A 嵌段的体积分数和 A 嵌段与纳米粒子之间的相互作用变化的相图。研究发现，随着纳米粒子在嵌段共聚物链上的连接位置从 B 嵌段末端变化到 A、B 嵌段的连接点再到 A 嵌段的末端，体系的构象熵逐渐减少，相行为发生显著变化。模拟结果还表明该类巨型表面活性剂自组装有序结构的特征尺寸（如图中所示层状结构的平衡周期）不仅可以通过改变链结构进行离散化的粗调，还可进一步通过改变链段比例进行细致的连续调控。该工作为精确粒子分布的聚合物纳米粒子杂化材料的制备提供了理论依据。

18. Combination of ethylene, 1,3-butadiene, and carbon dioxide into ester-functionalized polyethylenes via palladium-catalyzed coupling and insertion polymerization

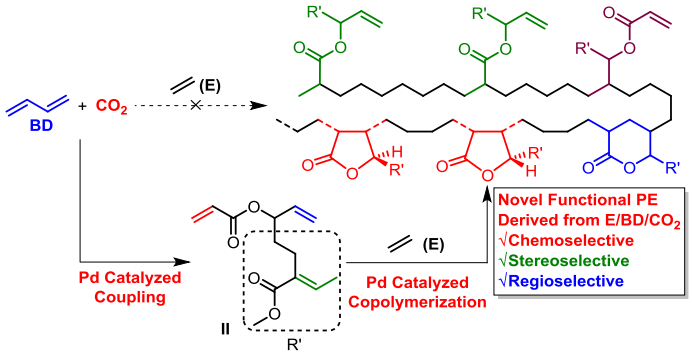
Yixin Zhang, Jian Xia, Jiawen Song, Jianfu Zhang, Xufeng Ni*, Zhongbao Jian*

MACROMOLECULES, 52(6), 2504-2512, 2019

乙烯、丁二烯和二氧化碳作为三种用途广泛的基础化工原料，在聚烯烃工业中是极其重要的商业化单体，其共聚合具有重要的学术研究和工业应用意义。然而，由于单体配位插入机理的不匹配（比如乙烯与丁二烯）以及热力学和动力学的能垒问题（比如乙烯与二氧化碳、丁二烯与二氧化碳），导致其中任意两种的共聚合反应都极具难度，而三者的共聚合反应更是难以实现。因此，如何实现乙烯、丁二烯和二氧化碳的共聚合从而制备具有独特微观结构的新型聚烯烃材料极具研究价值。

针对乙烯、丁二烯和二氧化碳共聚合难的问题，简忠保课题组提出了“间接聚合”的新思路，利用钯催化剂通过偶联和配位插入两步反应达到实现乙烯、丁二烯和二氧化碳共聚合的目的。如图所示，首先利用钯催化剂催化丁二烯与二氧化碳偶联生成可共聚的丙烯酸烯丙酯型极性单体，再通过钯催化剂催化该丙烯酸烯丙酯型极性单体与乙烯的共聚合反应从而生成酯官能化的聚乙烯。该共聚合反应生成的聚乙烯具有新型的微观结构，聚合物链骨架上插入

了不同化学选择性、立体选择性和区域选择性的非环状酯基和环状酯基，且酯基上带有可修饰的双键。



该工作首次实现了乙烯、丁二烯与二氧化碳三者的共聚合。虽然乙烯、丁二烯和二氧化碳的共聚合通过间接聚合的方法得以实现，但是这为制备具有独特微观结构的新型聚烯烃材料提供了一种新的有效途径，同时也展示出一种有效利用乙烯、丁二烯和二氧化碳这三种重要的商业化化工原料的方式。

19. Solution processible imidazole-based iridium dendrimers with oligocarbazole for nondoped phosphorescent OLEDs

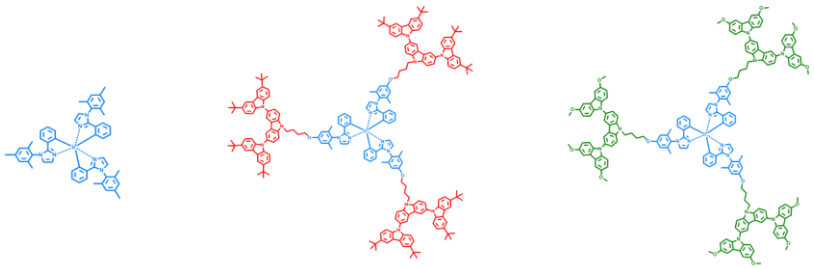
Mingming Zhang, Xuefei Li, Shumeng Wang, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*

ORG ELECTRON, 68, 193-199, 2019.

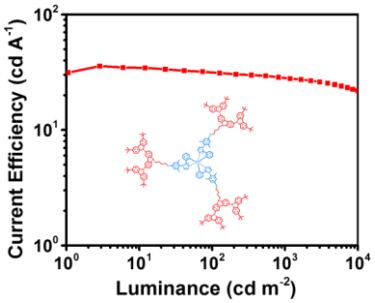
溶液加工型磷光有机发光二极管（PhOLEDs）因其低加工成本、易于大面积加工等优势受到了广泛关注。而磷光树枝状材料兼具小分子结构明确以及聚合物溶液加工性能优异等优点，从而具有广阔的应用前景。2014 年，王利祥课题组报道了以 $Ir(dfppy)_3$ 为中心核，以齐聚咔唑为外围树枝的蓝光树枝状磷光材料 B-G2 （Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 1048）。基于 B-G2 的溶液加工型非掺杂器件实现了最大 15.3%的外量子效率（电流效率 31.3 cd/A，功率效率 28.9 lm/W）。随后，以 B-G2 作为主体和蓝光发光单元的溶液加工型双色白光器件实现了 58.8 lm/W 的功率效率（Adv. Optical Mater. 2017, 5, 1700514）。

尽管 B-G2 取得了不错的器件效果，但其采用的含氟原子的中心核，会发生碳-氟键断裂，氟原子脱落等现象，会严重缩短器件寿命。因此，王利祥组选用咪唑基蓝光铱配合物 $Ir(mpim)_3$ 为中心核，进一步开发了无氟树枝状蓝磷光材料。基于咪唑配体的 $Ir(mpim)_3$ 相比于含氟的苯基吡啶类蓝光铱配合物具有更好的稳定性，此外，蓝绿光的发光颜色更有利于制备高功率效率、低驱动电压的白光器件。基于以上考虑，我们在 $Ir(mpim)_3$ 外围分别引入含叔丁基和甲氧

基的咔唑树枝，开发出了两种蓝光树枝状材料 tBu-D2-Ir (mpim)$_3$ 和 MeO-D2-Ir (mpim)$_3$。如图所示：



我们通过光物理表征发现，叔丁基咔唑树枝相比甲氧基咔唑树枝具有更高的三线态能级和更好的抑制聚集能力从而使 tBu-D2-Ir (mpim)$_3$ 相比 MeO-D2-Ir (mpim)$_3$ 在纯膜态下具有更高光致发光量子效率和更长的发光寿命。同时，器件结果表明，基于 tBu-D2-Ir (mpim)$_3$ 的溶液加工非掺杂器件实现了更高的器件效率，其最大外量子效率可达到 13.2%，最大电流效率 35.7 cd/A，最大功率效率 37.4 lm/W，同时实现了较低的效率滚降。



20. High-performance crystalline organic light-emitting diodes based on multi-layer high-quality crystals

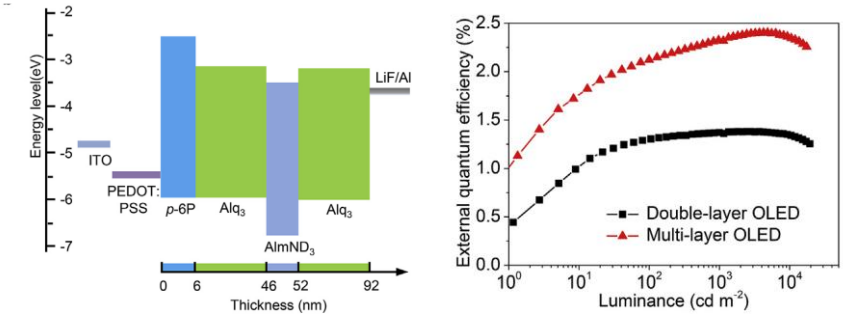
Xinxiao Yang, Xiao Feng, Jianhui Xin, Haibo Wang, Donghang Yan*

ORG ELECTRON, 64, 236-240, 2019.

有机电致发光二极管（OLED）在许多领域，如平板显示，固体照明和电泵浦激光等展现出潜在的优势。目前的OLED器件，大多基于无定形（非晶）有机半导体多层膜结构。相比非晶薄膜，有机半导体多晶膜由于其内部有机半导体分子的有序排列，薄膜表现出更高的载流子迁移率以及更好的热稳定性，这有利于提高OLED器件性能，降低器件功耗以及提升器件寿命。但是目前对多层晶态薄膜结构的OLED器件的研究报道较少。

本文中，我们制备了基于Alq3和AlmND3多层晶态薄膜的OLED器件。AFM和面外XRD结果显示Alq3和AlmND3可以交替生长，形成条状晶体构成的晶态薄膜。相比于6P/Alq3双层

晶态薄膜器件，6P/Alq3/AlmND3/Alq3多层晶态薄膜器件表现出更好的性能，在5000cd/m^{2}的亮度下，器件的外量子效率（EQE）达到了2.41%，几乎接近Alq3多晶薄膜量子效率的极限值，同样条件下的双层晶态薄膜器件的EQE仅为1.37%。此外，多层晶态薄膜器件的电流效率和功率效率较双层晶态薄膜器件也有大幅提高，分别从4.32cd/A和1.47lm/W提高至7.49cd/A和2.5lm/W。近一步实验结果表明，由于AlmND3更深的HOMO能级，限制了与6P接触的Alq3中空穴的迁移，使得电子-空穴形成的激子更多的集中在与6P接触的Alq3层中，避免其在阴极附近的淬灭，从而提高了器件性能。



Org. Electron 64, 236-240, 2019

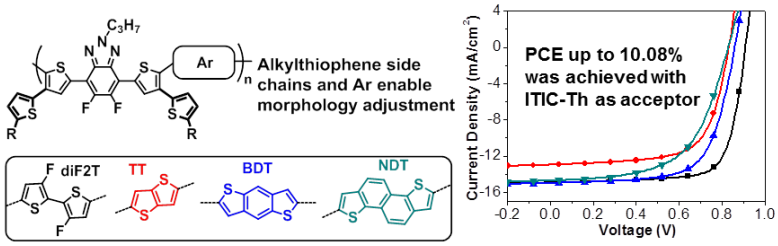
由于使用晶态薄膜，避免器件在大电流条件下焦耳热导致薄膜重结晶等问题，为今后制备大工作电流，高发光亮度 OLED 器件和有机固体激光器提供了一种新的选择。

21. Wide bandgap donor-acceptor conjugated polymers with alkylthiophene as side chains for high-performance non-fullerene polymer solar cells

Mu He, Weili Li, Hongkun Tian*, Hui Tong*, Jidong Zhang, Jun Liu, Zhiyuan Xie, Yanhou Geng*, FosongWang

ORG ELECTRON, 65, 31-38, 2019.

近年来，非富勒烯类 n-型半导体材料被广泛用作有机太阳能电池的受体材料，例如稠环单元茚并噻吩类受体材料（ITIC，ITIC-Th，IT-4F 等）。鉴于 ITIC 类受体具有相对较窄的带隙（$E_g^{opt} \leq 1.60$ eV），在 600-800 nm 波长范围内具有强吸收，具有宽带隙（$E_g^{opt} \geq 1.80$ eV）的给体聚合物能够与之更好地形成光谱匹配。其中，二氟苯并三唑（ffTAZ）是一种很好的构建宽带隙给体聚合物的受体单元。我们将烷基噻吩作为侧链引入二噻吩取代的 ffTAZ 中，并与不同的给电子单元 3,3′-二氟-2,2′-联噻吩（diF2T）、TT、苯并[1,2-*b*:4,5-*b*']二噻吩（BDT）和萘并[1,2-*b*:5,6-*b*']二噻吩（NDT）共聚，合成了四种聚合物 PffTAZ-diF2T、PffTAZ-TT、PffTAZ-BDT 和 PffTAZ-NDT。



Org. Electron., 65, 31–38, **2019**

这四种聚合物都具有较宽的光学带隙，在溶液中的聚集行为存在温度依赖，聚集能力 PffTAZ-NDT> PffTAZ-BDT> PffTAZ-TT≈PffTAZ-diF2T。以它们为给体材料、ITIC-Th 为非富勒烯受体材料制备了太阳能电池器件，在优化条件下，四个聚合物的能量转化效率均>7%。PffTAZ-diF2T 具有较低的最高被占据分子轨道（HOMO）能级，其共混薄膜具有理想的纳米尺度相分离和 face-on 为主的共轭骨架堆积结构，因此，基于 PffTAZ-diF2T 的器件性能最好，填充因子（FF）高达 0.741，效率达到 10.08%。

22. Sequence-controlled ethylene/styrene copolymerization catalyzed by scandium complexes

Bo Liu, Lingfang Wang, Chunji Wu, Dongmei Cui*

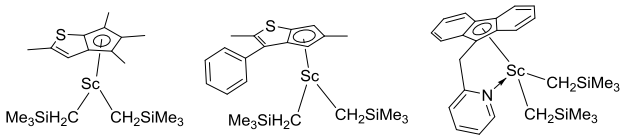
POLYM CHEM-UK, 10(2), 235-243, 2019.

乙烯/苯乙烯共聚物因其优异的机械性能、粘弹行为及与多数材料良好的相容性引起了人们的广泛关注。采用钛金属配合物催化乙烯苯乙烯共聚合时，由于苯乙烯插入到活性中心的活化能远大于乙烯插入的活化能，因此只能得到苯乙烯结构单元离散分布的共聚物（类无规共聚物）。而文献已报到了一系列半茂钪金属配合物催化乙烯/苯乙烯共聚合无一例外地得到含有结晶间规聚苯乙烯系列的乙烯/苯乙烯多嵌段共聚物。因此，如何调控乙烯、苯乙烯两种结构单元在共聚物中的序列分布仍是一个具有挑战性的课题。

我们选用催化乙烯/苯乙烯共聚合得到含有结晶间规聚苯乙烯序列共聚物的噻吩稠合的半茂钪金属配合物 **1** 作为催化剂作为切入点，通过向体系中加入不同给电子能力的路易斯碱详细研究了催化剂中心金属电子性质的变化及其周围空间位阻的改变对共聚物中两种单体序列分布的影响。结果表明，中心金属的亲电性降低，相应催化剂催化乙烯、苯乙烯聚合的活性均降低；中心金属周围的空间位阻增大，相应催化剂催化乙烯聚合的活性略有降低，而其催化苯乙烯聚合的活性大幅降低。基于上述发现，我们筛选出空间位阻较大的含有苯基的噻吩稠合茂钪金属配合物 **2** 作为催化剂。其中心金属周围较大的空间位阻，抑制了苯乙烯的

连续插入，因此得到了苯乙烯结构单元离散分布的“类无规共聚物”。进一步选用限制几何构型吡啶-芴钪金属配合物 **3** 为催化剂。吡啶侧臂产生的空间位阻抑制了苯乙烯的连续插入，而芴、吡啶及中心金属产生的共轭效应增强了中心金属的亲电性，因而大幅提高了苯乙烯插入的竞争力抑制了乙烯的连续插入，因此 **3** 催化乙烯/苯乙烯共聚合得到了以交替序列为主的共聚物。

该工作阐明了催化剂中心金属的电子性质及其周围的空间位阻在其催化乙烯/苯乙烯共聚时，可有效调控共聚物中的结构单元的分布，提供了一种开发新型乙烯/苯乙烯共聚物的策略。



1 **2** **3**

23. Sterically very bulky aliphatic/aromatic phosphine-sulfonate palladium catalysts for ethylene polymerization and copolymerization with polar monomers

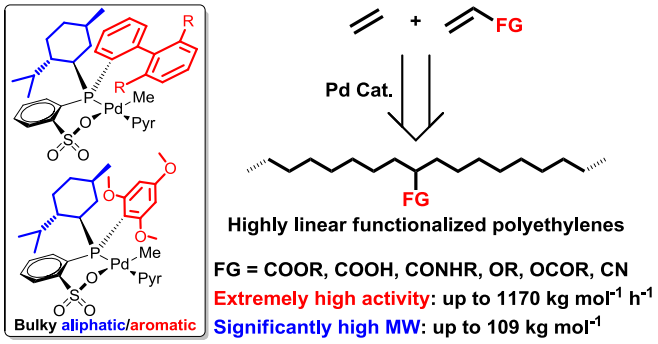
Jian Xia, Yixin Zhang*, Xiaoqiang Hu, Xin Ma, Lei Cui, Jianfu Zhang, Zhongbao Jian*

POLYM CHEM-UK, 10(4), 546-554, 2019.

极性单体与烯烃配位共聚是直接实现聚烯烃材料功能化、高性能化的重要途径。亲氧性更弱和极性基团容忍度更高的后过渡金属钯配合物催化该类共聚反应具有前途。由于烯烃聚合反应中存在 β-H 消除反应、极性基团与中心金属螯合作用等限制性因素，导致后过渡金属催化剂体系存在两个关键的科学问题：低共聚合活性和低共聚合物分子量。如何提高聚合活性与共聚物分子量、制备单体插入率可调的高性能功能化聚烯烃是该领域长期存在的难题。

膦磺酸钯催化剂具有合成简单、产率高、单体普适性强等特点，且催化烯烃聚合反应时通常无需添加任何助催化剂和（或）活化剂，极大的节约了催化剂成本。为了进一步提高膦磺酸钯催化剂体系的催化性能，针对其中存在的聚合活性低、聚合物分子量低以及极性单体插入率低的问题，简忠保课题组提出了“刚柔并济、软硬兼施、兼具大位阻”的催化剂合成策略。如图所示，通过将刚性的大位阻芳基或联苯基与柔性的大位阻脂肪族基团结合，赋予膦磺酸钯催化剂优异的聚合性能。该催化剂体系不仅能够高活性（高达 3.3×10^6 g mol^{-1} h^{-1}）的催化生成高分子量（高达 19.4×10^4 g mol^{-1}）的高度线性聚乙烯，还能催化乙烯与极性乙烯基单体（如丙烯酸酯、丙烯酸、丙烯酰胺、乙烯基醚、乙酸乙烯酯、丙烯腈）共聚生成高度线性的功能化聚乙烯，且生成的共聚物分子量高。值得注意的是，具有均三甲氧基/薄荷基组

合的膦磺酸钯催化剂催化乙烯与丙烯酸酯共聚合的活性高达 10^6 g mol^{-1} h^{-1}，共聚物的分子量达到 10^5 g mol^{-1}，这一结果与乙烯均聚的结果数量级相当。



相比于已有报道的刚性和柔性大位阻膦磺酸钯催化剂，该催化剂体系通过结合大位阻刚性和柔性配体使得自身具有适宜的位阻和电子效应，在聚合反应中能够更有效的控制链增长和链转移反应。

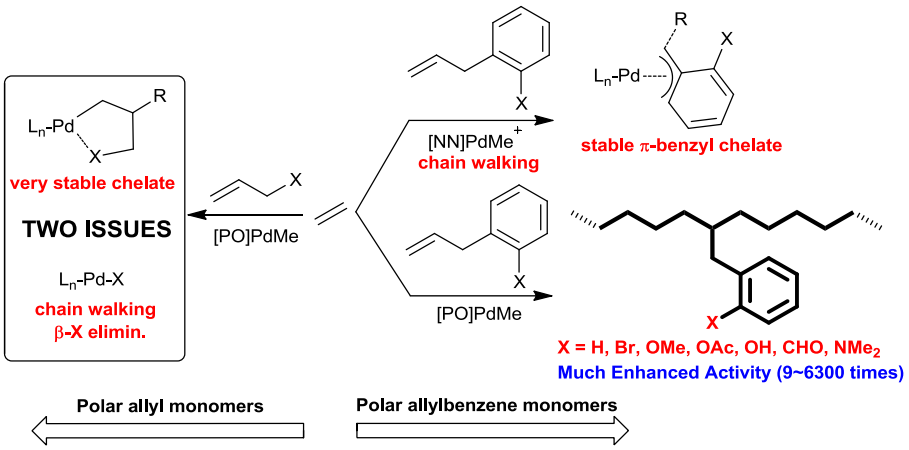
24. Coordination–insertion polymerization of polar allylbenzene monomers

Xiaoqiang Hu, Xin Ma, Zhongbao Jian*

POLYM CHEM-UK, 10(15), 1912-1919, 2019

功能化聚烯烃可以弥补聚烯烃在黏合力、韧性、印染以及相容性等方面的不足，而配位-插入聚合是制备功能化聚烯烃最直接有效的方法。由于配位-插入聚合的核心是金属催化剂，因此高效金属催化剂的研发是烯烃聚合领域的重点。后过渡金属催化剂具有亲氧性弱、极性基团容忍度高的特点，但是存在极性基团螯合作用、链增长慢以及 β-H 消除反应等问题。针对这些限制性问题，除了改进催化剂，还可以从极性单体设计着手，进而实现聚合反应活性的提高以及高分子量功能化聚烯烃的制备。

在极性烯丙基单体与乙烯的共聚合反应中，由于五元环螯合物的生成以及 β-X 消除反应的存在，导致聚合活性低。针对这一问题，简忠保课题组从极性单体结构设计入手提出极性烯丙基苯单体概念。如图所示，采用经典膦磺酸钯催化剂催化共聚乙烯与一系列挑战性的极性烯丙基苯单体，比如烯丙基苯、2-甲氧基烯丙基苯、2-乙酰氧基烯丙基苯、2-烯丙基苯酚、2-烯丙基苯甲醛、2-烯丙基溴苯以及 2-*N*,*N*-二甲基胺烯丙基苯。与极性烯丙基单体相比，采用极性烯丙基苯单体与乙烯共聚合，聚合活性显著提高 9 ~ 6300 倍（高达 252 kg mol^{-1}），有效的解决了极性烯丙基单体活性低的问题。



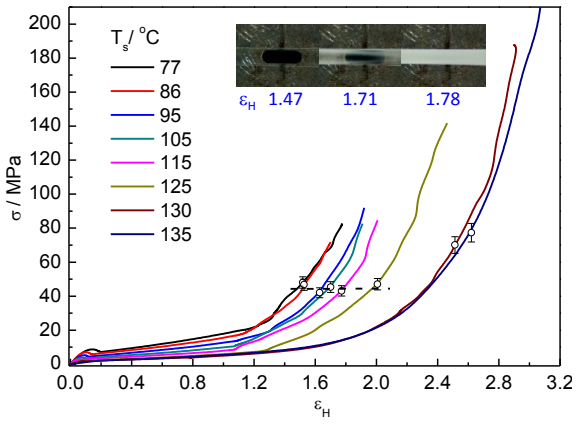
通过刚性苯环的引入，能够有效抑制五元环螯合物的生成以及 β-X 消除反应，实现乙烯与极性单体共聚合活性的大幅度提高。值得注意的是，部分极性烯丙基苯单体的活性高于非极性的烯丙基苯，展现出少见的极性基团对聚合活性的正效应。

25. Large strain cavitation induced stress whitening in propylene-butene-1 copolymer during stretching

Dong Lyu, Yujing Tang, Li Qian, Ran Chen, Ying Lu*, Yongfeng Men*

POLYMER, 167, 146-153, 2019.

均聚等规聚丙烯在拉伸过程中，当其形成的高度取向的纤维网络结构中纤维/微纤间承受应力的系带分子发生断裂，会引发体系内的空洞化行为，宏观表现为应力发白。此应力发白所需要的临界应力与拉伸温度无关，但随等规聚丙烯分子量的增加而变大。最近，我们通过拉伸丙烯-丁烯共聚物，发现此样品也有大形变应力发白行为，但是该行为却表现出温度依赖性。即 125ºC 以下拉伸，共聚物发生大形变应力发白行为的临界应力不变，但 125ºC 以上，此发白所需要的临界应力随拉伸温度升高而增加。具体如下图所示：



通过对其微观结构检测，发现共聚物体系内有部分片晶在高温下不稳定，在拉伸前已经

熔化，这些片晶认为是由较短的分子链和有共聚单体的分子链组成。125ºC 以下，这些熔化的片晶在大形变应力发白行为产生前能够重结晶生成新的取向片晶，但是 125ºC 以上，这些熔化的片晶仍旧处于熔体状态。通过对比线性结晶度及质量结晶度，发现这些熔化片晶形成的非晶分子链大部分分布在纤维/微纤间，而不是在片晶间。这一结果造成 125ºC 以上形成的纤维网络结构中，纤维/微纤间的系带分子数量比 125ºC 以下形成的纤维网络结构中的含量要多。鉴于此种情况，不难理解 125ºC 以上样品形成的取向纤维网络结构中，每根系带分子承受的平均应力相对较小，要破坏该取向的纤维网络结构，宏观上则需要更大的力。因此，125ºC 以上拉伸丙烯-丁烯共聚物，其发生大形变应力发白行为的临界应力更大。

此研究再次表明，材料的大形变应力发白行为由高度取向的纤维网络结构中纤维/微纤间承受应力的系带分子断裂所引发。同时，材料的宏观断裂紧随大形变应力发白行为，125ºC 以上拉伸共聚物，其断裂的应力也相对较大。该结果可为进一步了解材料的断裂行为提供新的研究方向。

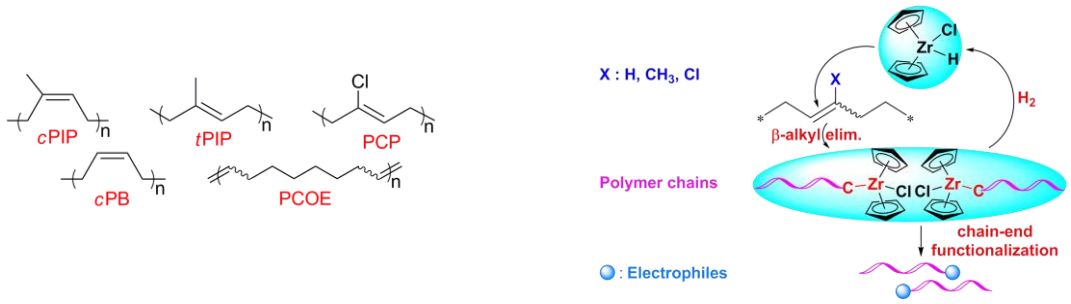
26. Cp2ZrHCl induced catalytic chain scission of diene-based polymers under mild conditions: Influence of chemical environment around C = C bonds

Yang Gua, Yichao Lin, Jun Zheng, Lin Ye, Song Wang, Sanxi Li, Li Ma, Dongmei Cui*, Tao Tang*

POLYMER, 161, 181-189, 2019.

二烯烃橡胶，由于其优异的性能，已成为轮胎和其他橡胶制品不可或缺的组成部分，例如，顺丁橡胶（*c*PB）、丁苯橡胶、天然橡胶和顺异戊橡胶（*c*PIP）等已被广泛应用于汽车轮胎、密封圈、橡胶手套等各行各业中。与此同时，不可避免地会产生大量的废旧橡胶，若随意丢弃，不仅造成严重的环境污染，也是对日益枯竭的石油资源的一种浪费，因此，对废旧橡胶的高效回收利用势在必行。

2013 年，唐涛课题组发现 Schwartz 试剂（双环戊二烯基氢氯化锆，Cp_2ZrHCl）能高效地链裁剪 *c*PB 成为液态的低聚物，且链裁剪产物通过亲电试剂的淬灭能有效进行末端官能化，从而使得链裁剪产物以高价值的形式被再次利用成为可能。然而，Cp_2ZrHCl 对 *c*PIP 的链裁剪效率却远不如 *c*PB 高效，这引起了我们探索其背后科学本质的兴趣，就分子结构来说，*c*PB 和 *c*PIP 的主要区别仅在于双键上是否有甲基取代基，据此，我们猜想是否是链结构的不同导致链裁剪效率的差异性，于是，我们选取了 5 种不同链结构的聚合物来进行探索，具体链结构如下图所示：



Polymer, 161, 181-189, **2019**

考察不同的链结构对链裁剪行为会产生怎样的影响，借此进一步阐释 Cp_2ZrHCl 诱导二烯烃聚合物发生链裁剪的本质。

实验结果表明，锆氢试剂对于主链含双键的聚合物（如二烯烃聚合物）都具有链裁剪作用，且链裁剪机理都为β-烷基消除机理。双键周围位阻效应和给电子效应的存在都会阻碍链裁剪的进行，原因在于，位阻效应和给电子效应会破坏 Cp_2ZrHCl 和二烯烃聚合物锆氢化反应生成的烷基锆中间体（IAI）的稳定性，其结果就是，双键位阻效应和给电子效应的存在都会使得 IAI 氢化副反应增加，锆氢试剂消耗增加，从而导致链裁剪效率降低。双键上的吸电子效应则不会导致氢化副反应。有趣的是，虽然，双键周围化学环境会影响链裁剪的效率，但却对于链裁剪产物的末端官能化影响不大。更为重要的是，在氢气（H_2）氛围下，成功实现了高效的催化链裁剪，对于链裁剪效率最低的 *c*PIP，锆氢试剂的加入量能减少至 0.0005 mol [ZrH]，链裁剪产物的分子量最低能降至 1.0 kg mol^{-1} 左右；此外，对于交联的 *c*PIP，也能在氢气的作用下成功催化链裁剪为可溶的低聚物，通过 SEC-MALLS 证实，交联 *c*PIP 链裁剪产物为异形拓扑结构，即星型、环形或支化的产物，这可能也为制备复杂拓扑结构聚合物提供了一种新的思路。

27. Flow-induced translocation of vesicles through a narrow pore

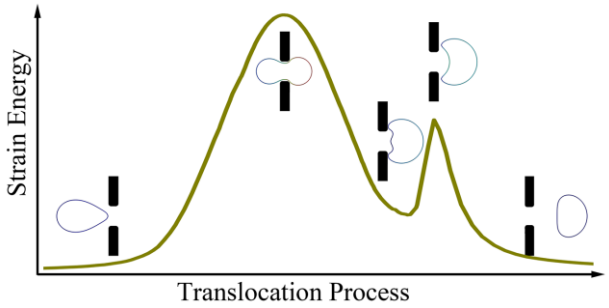
Yunlong Han, Hao Lin, Mingming Ding*, Rui Li*, Tongfei Shi

SOFT MATTER, 15(16), 3307-3314, 2019.

高分子囊泡在药物传递、药物缓释、微反应器等方面具有广泛的应用前景，其在流场作用下通过狭窄小孔时呈现复杂的动力学现象。

我们建立了流场下高分子囊泡穿过狭窄小孔的有限元模型，通过计算发现，囊泡穿过狭窄小孔的过程中呈现复杂的形状变化，而囊泡半径，囊泡膜的厚度、模量，以及流体流动的速度都对囊泡的变形有影响，尤其是囊泡尺寸的影响最为显著。当囊泡尺寸小于狭窄孔的尺

寸时，囊泡通过狭窄小孔过程中的变形仅仅呈现在过孔前囊泡横向拉伸变形以及过孔之后囊泡纵向膨胀两种主要形状；但是当囊泡尺寸大于狭窄孔的尺寸时，囊泡在进入孔之前由初始球状呈现子弹状，在通过小孔时转变哑铃状，在囊泡大部分通过小孔时呈现灯泡状，之后囊泡在流场作用下在狭窄孔的出口处转变为降落伞状，随着囊泡远离小孔，其逐渐恢复初始形状。囊泡在通过小孔过程中应变能呈现一高一低的双峰分布，第一个峰所对应的形状为哑铃状，第二个峰所对应形状为降落伞状，且哑铃状大于降落伞状。



Soft Matter., 15(16), 3307-3314, 2019

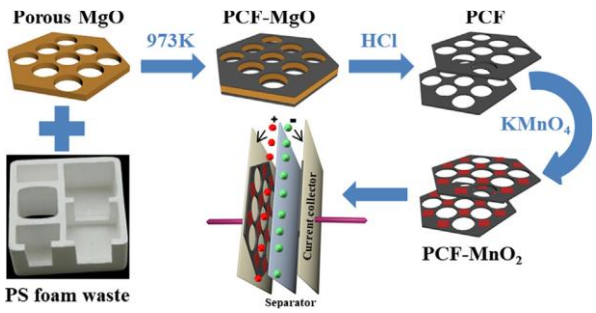
28. From polystyrene waste to porous carbon flake and potential application in supercapacitor

Jiakang Min, Shuai Zhang, Jiaxin Li, Rüdiger Klingeler, XinWen, Xuecheng Chen*, Xi Zhao*, Tao Tang*, Ewa Mijowsk

WASTE MANAGE, 85, 333-340, 2019.

塑料制品在人们生活中的广泛应用给我们带来极大便利的同时也不可避免的带来诸多问题，其中一个最主要的问题就是如何处理废旧塑料。传统的填埋和焚烧处理方法已经远远不能满足日益增长的环保要求，因此迫切需要开发一种高效、环保的方法来处理废旧聚合物，从而进一步实现废旧聚合物的重复利用与高值化。

基于以上需求，我们尝试利用模板法来催化碳化废旧聚苯乙烯，如聚苯乙烯泡沫。具体实验中，我们采用片状氧化镁为模板，通过高温碳化的办法实现了聚苯乙烯的可控碳化，成功的把聚苯乙烯转变为多孔碳片，其比表面积高达 1100 m^2/g。以制备的碳片作为超级电容器的电极材料，其比容量为 119F/g。为了进一步提高其电化学储能性能，我们把 MnO_2 负载于碳片上，以制备的复合材料作为超级电容器电极材料。在两电极系统测试中，其比容量为 247F/g，同时其保持了较高的循环稳定性和倍率性能。具体结构如图所示：



Waste Management, 85, 333-340, **2019**

该试验为处理废旧高分子造成的白色污染以及废旧聚合物的回收再利用提供了潜在的方法。

二、学术交流

高分子科学系列讲座

➲ **PSL LAB286-PS2019-01**



报告题目：铂金属基体系的可控超分子聚合

报 告 人：汪峰　教授

报告人单位：中国科学技术大学

报告时间：2019 年 1 月 9 日（星期三）上午 10:00

报告内容：通过仿生途径构建新型有序且功能化的自组装体系是当前跨学科的前沿研究热点。超分子聚合物是将自组装和高分子科学进行交叉结合所衍生出的新概念，它在具有传统聚合物特征的同时，还能呈现出易加工性、环境响应性和自修复性等新颖的特性。因此，发展新型的超分子聚合体系和可控聚合策略，探索非共价键驱动力的协同性对于超分子聚合物性质的影响规律，有助于拓展超分子聚合体系的功能材料应用。在本课题组近期的研究工作中，通过以铂(II)金属基分子作为基本构筑基元，驱使氢键、π-π 堆积、金属-金属键等非共价键产生加合，实现超分子聚合体系的高效构建，并拓展其在光波导传输、荧光防伪、光催化等领域的应用价值。

代表性论文：

1. Han, Y.; Tian, Y.; Li, Z.; Wang, F.* Chem. Soc. Rev. 2018, 47, 5165.

2. Gao, Z.; Han, Y.; Gao, Z.C.; Wang, F.* Acc. Chem. Res. 2018, 51, 2719.

3. Gao, Z.; Han, Y.; Wang, F.* Nat. Commun. 2018, 9, 3977.

4. Wang, X.; Han, Y.; Liu, Y.; Zou, G.;* Gao, Z.; Wang, F.* Angew. Chem., Int. Ed. 2017, 56, 12466.

5. Li, Z.; Han, Y.; Gao, Z.; Wang, F.* ACS Catal. 2017, 7, 4676.

6. Tian, Y.-K.; Shi, Y; Yang, Z.; Wang, F.* Angew. Chem., Int. Ed. 2014, 53, 6090。

➲ **PSLA B287-PS2019-02**



报告题目：仿生控冰材料

报 告 人：王健君　研究员

报告人单位：中国科学院化学研究所

报告时间：2019 年 1 月 10 日（星期四）上午 9:30

报告内容：结冰现象普遍存在,有时给生产与生活带来极大的不便：降低设备运行效率，造成能源浪费，导致安全隐患甚至灾难性事故等。虽然冰晶的形成与人们日常生活密切相关,但是人们对冰晶形成的分子机制所知甚少。我们从研究沙漠甲虫体内抗冻蛋白的控冰机制出发：1）揭示了抗冻蛋白的对冰晶形成的两面性机制，并提出界面水是控制冰晶形成的关键因素；2）制备了界面水可调的控制冰晶成核、生长及重结晶的材料，进一步证实了界面水对冰晶形成的重要作用；3）将控冰材料应用于防覆冰、深低温细胞保存等领域。

➲ **PSLA B288- PS2019-03**



报告题目：基于类淀粉样蛋白质聚集的表界面化学设计

报 告 人：杨鹏　教授

报告人单位：陕西师范大学

报告时间：2019 年 1 月 15 日（星期二）上午 9:30

报告内容：调控材料表界面化学和物理结构是实现材料高新技术用途的一个关键环节。特别是对于高分子材料，其由大量 C-H 键所形成的低表面能导致聚烯烃的表面极性和功能化难题。从实际应用的角度考虑，一套适合于各类制品的表面反应，其最理想的情况应该是在制品表面涂覆界面材料层，并要求所形成的涂层可与原制品形成牢固的附着力，且能够提供所需要的后续化学反应和功能化位点，同时需要合成方法简单、温和及材料成本低。满足上述条件的界面改性体系事实上目前进展不大。本次报告将汇报基于蛋白质淀粉样积聚体的材料表界面改性，以发展简单、

温和、高效、多功能的适合于各种材料种类和形态的普适性表界面功能化体系。该体系有望解决材料表界面改性和功能化的关键难题：第一，突破高分子链很难实现长程有序性排列的传统认知，利用核壳纳米晶介观自组装构建了大尺寸生物大分子单晶（介晶过程）；第二，提出超快速类淀粉样蛋白质积聚的新策略，实现了低成本、快速和批量制备相转变溶菌酶积聚体，证实该材料具有优异的无色透明性、界面粘附稳定性和生物相容性，建立了有望代替聚多巴胺等经典仿生表面化学的普适性材料表界面改性新体系；第三，系统研究了相转变溶菌酶积聚体/核酸的界面活性和反应性，发展了其在生物医用涂层如体内和体外抗菌、以及从金矿/电子垃圾中绿色高效提取金等方面的特色应用。

➲ **PSLA B289-PS2019-04**

报告题目：相容高分子共混物的动力学行为

报 告 人：Prof. Hiroshi Watanabe

报告人单位：Kyoto University，Japan

报告时间：2019 年 3 月 28 日（星期四）上午 9:00

学术交流活动

➲ 第四届“高分子学科国家重点实验室青年学者学术交流会”在四川大学顺利召开

2019 年 1 月 4-6 日，第四届“高分子学科国家重点实验室青年学者学术交流会”在我校成功召开。会议由高分子物理与化学国家重点实验室（中国科学院长春应用化学研究所）、高分子材料工程国家重点实验室（四川大学）、纤维材料改性国家重点实验室（东华大学）、超分子结构与材料国家重点实验室（吉林大学）、发光材料与器件国家重点实验室（华南理工大学）、聚合物分子工程国家重点实验室（复旦大学）等六个高分子学科国家重点实验室共同发起，四川大学高分子材料工程国家重点实验室承办。本次会议的主题为：高分子材料与工程，分为两个阶段：（一）六个国家重点实验室青年学者报告交流会；（二）特邀著名专家、特邀优秀青年学者报告及交流，总共设立 2 个大会报告、8 个特邀报告，17 个邀请报告和 43 个墙报。

四川大学高分子材料工程国家重点实验室主任李光宪教授主持会议开幕式致欢迎辞，并介绍了会议的历史和会议的组织和筹备情况。四川大学党委副书记李旭锋教授出席会议并致辞，对本次学术交流会的召开表示祝贺，他指出六个高分子学科国家重点实验室青年学术骨干的学术会议，有利于高分子学科的交叉融合与发展，将进一步促进四川大学高分子学科与国内同行的合作与交流。北京化工大学杨万泰院士、中科院长春应化所殷敬华研究员出席会议并做大会报告，倡议青年学者重视问题导向的研究工作，解决国家重大战略需求；基金委有机高分子材料学科处马劲处长出席会议并致辞，高分子材料工程国家重点实验室（四川大学）王玉忠院士、王琪院士出席会

议。各高分子学科国家重点实验室负责人、资深教授及优秀青年人才近百人与会。会议组织有序，交流效果好，气氛活跃，得到参会代表的高度评价。

高分子学科国家重点实验室青年学者学术交流会于 2016 年在中科院长春应化所首次举办，至今已举办 4 届。该会议由高分子学科六个国家重点实验室，即高分子物理与化学国家重点实验室（中国科学院长春应用化学研究所）、高分子材料工程国家重点实验室（四川大学）、纤维材料改性国家重点实验室（东华大学）、超分子结构与材料国家重点实验室（吉林大学）、发光材料与器件国家重点实验室（华南理工大学）、聚合物分子工程国家重点实验室（复旦大学）共同发起，定期举办，旨在促进学科交叉与合作，扶持青年人才成长，分享重点实验室管理经验，充分体现国家重点实验室“开放”与“合作”的运行机制。

会议期间，与会青年学者讨论气氛热烈。通过此次会议，一方面促进了高分子学科国家重点实验室之间的相互学习和交流，分享国家重点实验室的管理经验，促进国内高分子学科的发展；另一方面，促进了青年人才的成长，激发学术思想碰撞，积极提出和争取联合承担国家重大需求和学科发展前沿的重要研究项目等。



中科院长春应化所殷敬华研究员做大会报告



我室参加会议人员合影



➲ **2019 中国晶体学会小角散射专业委员会(筹)年会暨小角散射论坛**

由中科院长春应化所高分子物理与化学国家重点实验室主办的“2019 中国晶体学会小角散射专业委员会(筹)年会暨小角散射论坛”，2019 年 1 月 13-15 日在长春举行。



➲ **2019 年度实验室青年骨干学术交流报告会**

由中科院长春应化所高分子物理与化学国家重点实验室主办、中石油吉林石化研究院承办的 2018 年度青年骨干学术交流报告会于 2019 年 1 月 18-19 日在中石油吉林石化研究院成功举办。

会议邀请到杨小牛研究员、门永锋研究员、刘俊研究员、殷敬华研究员、姜伟研究员、唐涛研究员、程延祥研究员、韩艳春研究员等 18 名研究员，以及 30 余位从事高分子物理、化学、加工技术等研究领域的青年科研人员，旨在加强青年学者之间的交流学习，拓宽学术视野，提高自身学术水平与个人科学素养。

会议伊始，中科院长春应化所高分子物理与化学国家重点实验室副主任门永锋研究员对实验室的基本情况进行了介绍。随后，中石油吉林石化研究院的刘长清副院长对吉林石化研究院的发展历史和现状做了简单的讲解，同时详细介绍了吉林石化研究院的产业技术需求，并表示期待双方今后的信任与合作。

会上，来自我室的刘俊研究员、谢志刚研究员和王保力研究员就各自的研究领域以及未来工作展望做了精彩的报告。同时，与会的青年学者也分别对自己的科研成果进行了介绍，并展开了广泛深入的问题探讨。杨小牛研究员、门永锋研究员、刘俊研究员、殷敬华研究员、姜伟研究员、唐涛研究员、程延祥研究员、韩艳春研究员等对所有报告进行了指导，给出了积极可行的建议，对青年科研人员取得的成果表示了肯定，同时提出了针对性问题进行交流讨论。

会议期间，全体与会人员参观了中石油吉林石化研究院的展览室以及工厂车间等区域，并与吉林石化的科研工作人员进行了深入交流，希望通过与吉林石化研究院的交流研讨，寻求合作机会，谋求共同发展，实现共赢。此次交流报告会为青年学者提供了良好的学术交流平台，也为我所与吉林石化的合作奠定了良好的基础。后续的合作洽谈正在有条不紊地进行中。

