第 二 季 度 工 作 报 告

（2019.04-2019.06）

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.....6

二、学术交流..... 46

高分子科学系列讲座.....46

交流活动.....50

高分子物理与化学国家重点实验室（长春）

2019年9月20日

一、研究工作进展

实验室 2019 年二季度在 *ACS APPL MATER INTER, ACS NANO, ADV OPT MATER, ANGEW CHEM INT EDIT, CHEM COMMUN, COORDIN CHEM REV, CURR OPIN COLLOID IN, DALTON T, FRONT CHEM, IND ENG CHEM RES, INT J HYDROGEN ENERG, J MATER CHEM C, LANGMUIR, MACROMOL RAPID COMM, MACROMOLECULES, MAT SCI ENG C-MATER, NANO RES, ORG CHEM FRONT, ORGANOMETALLICS, POLYM CHEM-UK, POLYMER, SOFT MATTER, TRIBOL INT* 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 39 篇(实验室为第一单位)。

主要论文

1. Recent advances in delivery of photosensitive metal-based drugs

   Yingjie Yu, Quan Xu, Shasha He, Hejian Xiong, Qingfei Zhang, Weiguo Xu, Vincent Ricotta, Lei Bai, Qi Zhang, Zhiqiang Yu, Jianxun Ding*, Haihua Xiao*, Dongfang Zhou*

   COORDIN CHEM REV, 387, 154-179, 2019.

2. Well-ordered inorganic nanoparticle arrays directed by block copolymer nanosheets

   Nan Yan, Xuejie Liu, Jintao Zhu*, Yutian Zhu*, Wei Jiang

   ACS NANO, 13(6), 6638-6646, 2019.

3. Tailor-made semiconducting polymers for second near-infrared photothermal therapy of orthotopic liver cancer

   Tingting Sun, Jinfeng Han, Shi Liu, Xin Wang, Zhi Yuan Wang*, Zhigang Xie*

   ACS NANO, 13(6), 7345-7354, 2019.

4. Developing through-space charge transfer polymers as a general approach to realize full-color and white emission with thermally activated delayed fluorescence

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

   ANGEW CHEM INT EDIT, 58(25), 8405-8409, 2019.

5. Efficient red phosphorescent polymers with trap-assisted charge balance: molecular design, synthesis, and electroluminescent properties

   Zhihua Ma, Jianhong Lu, Wenyue Dong, Junqiao Ding*, Lixiang Wang

   ACS APPL MATER INTER, 11(20), 18730-18738, 2019.

6. Biomimicking dual-responsive extracellular matrix restoring extracellular balance through the Na/K-ATPase pathway
   Xingkun Luan, Haozheng Wang, Zehong Xiang, Zhifang Ma, Jiruo Zhao, Ying Feng*, Qiang Shi*, Jinghua Yin
   ACS APPL MATER INTER, 11(23), 21258-21267, 2019.
7. Albumin-bound paclitaxel dimeric prodrug nanoparticles with tumor redox heterogeneity-triggered drug release for synergistic photothermal/chemotherapy
   Qing Pei, Xiuli Hu*, Xiaohua Zheng, Rui Xia, Shi Liu, Zhigang Xie*, Xiabin Jing
   NANO RES, 12(4), 877-887, 2019.
8. Aggregation-induced emission of highly planar enaminone derivatives: Unexpected fluorescence enhancement by bromine substitution
   Hua Li, Haiyang Shu, Yang Liu, Xiaofu Wu, Hongkun Tian, Hui Tong*, Lixiang Wang*
   ADV OPT MATER, 7(8), 1801719, 2019.
9. Improvement of the electroluminescence performance of exciplex-based OLEDs by effective utilization of long-range coupled electron-hole pairs
   Peisen Yuan, Xiaomin Guo, Xianfeng Qiao, Donghang Yan*, Dongge Ma*
   ADV OPT MATER, 7(9), 1801648, 2019.
10. A disk-type polyarene containing four B <- N units
    Yang Min, Chuandong Dou*, Hongkun Tian, Jun Liu*, Lixiang Wang
    CHEM COMMUN, 55(25), 3638-3641, 2019.
11. Five-ring-fused asymmetric thienoacenes for high mobility organic thin-film transistors: the influence of the position of the S atom in the terminal thiophene ring
    Keqiang He, Shujun Zhou, Weili Li, Hongkun Tian*, Qingxin Tang*, Jidong Zhang, Donghang Yan, Yanhou Geng*, Fosong Wang
    J MATER CHEM C, 7(12), 3656-3664, 2019.
12. Blue perovskite light-emitting diodes based on RbX-doped polycrystalline CsPbBr3 perovskite films
    Hailong Wang, Xiaofei Zhao, Baohua Zhang*, Zhiyuan Xie*
    J MATER CHEM C, 7(19), 5596-5603, 2019.

13. A p-π* conjugated triarylborane as an alcohol-processable n-type semiconductor for organic optoelectronic devices

    Yingjian Yu, Changshuai Dong, Abdullah F. Alahmadi, Bin Meng*, Jun Liu*, Frieder Jakle*, Lixiang Wang

    J MATER CHEM C, 7(24), 7427-7432, 2019.

14. Dynamics of telechelic lonomers with distribution of number of ionic stickers at chain ends

    Shilong Wu, Shuang Liu, Zhijie Zhang, Quan Chen*

    MACROMOLECULES, 52(6), 2265-2276, 2019.

15. Bipolar poly(arylene phosphine oxide) hosts with widely tunable triplet energy levels for high-efficiency blue, green, and red thermally activated delayed fluorescence polymer light-emitting diodes

    Shiyang Shao, Shumeng Wang, Xiushang Xu, Yun Yang, Jianhong Lv, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang

    MACROMOLECULES, 52(9), 3394-3403, 2019.

16. Improving active layer morphology of all-polymer solar cells by dissolving the two polymers individually

    Ning Wang, Xiaojing Long*, Zicheng Ding, Jirui Feng, Baojun Lin, Wei Ma*, Chuandong Dou, Jun Liu*, Lixiang Wang*

    MACROMOLECULES, 52(6), 2402-2410, 2019.

17. Nonlinear rheological behaviors in polymer melts after step shear

    Yongjin Ruan, Yuyuan Lu*, Lijia An*, Zhen-Gang Wang*

    MACROMOLECULES, 52(11), 4103-4110, 2019.

18. Probing the polymer anomalous dynamics at solid/liquid interfaces at the single-molecule level

    Quan Niu, Dapeng Wang*

    CURR OPIN COLLOID IN, 39, 162-172, 2019.

19. Effect of fluorine substitution in organoboron electron acceptors for photovoltaic application

    Fangbin Liu, Jun Liu*, Lixiang Wang*

    ORG CHEM FRONT, 6(12), 1996-2003, 2019.

20. Mechanical and slow-released property of poly(acrylamide) hydrogel reinforced by diatomite
Jianhua Lv, Bin Sun, Jing Jin*, Wei Jiang*
MAT SCI ENG C-MATER, 99, 315-321, 2019.

21. Preparation and in situ chain-end-functionalization of branched ethylene oligomers by monosubstituted alpha-diimine nickel catalysts
Xin Ma, Xiaoqiang Hu, Yixin Zhang*, Hongliang Mu, Lei Cui, Zhongbao Jian*
POLYM CHEM-UK, 10(20), 2596-2607, 2019.

22. Syndioselective polymerization of vinylnaphthalene
Shihui Li, Fangbing Yan, Zhen Zhang, Yanli Dou, Wanxi Zhang, Dongmei Cui*
MACROMOL RAPID COMM, 40(12), 1900061, 2019.

23. Formation of ultra-small Mn3O4 nanoparticles trapped in nanochannels of hollow carbon spheres by nanoconfinement with excellent supercapacitor performance
Xiaoze Shi, Shuai Zhang, Xuecheng Chen*, Paul K. Chu*, Tao Tang*, Ewa Mijowska
INT J HYDROGEN ENERG, 44(26), 13675-13683, 2019.

24. Giant vesicles encapsulating aqueous two-phase systems: From phase diagrams to membrane shape transformations
Yonggang Liu*, Reinhard Lipowsky, Rumiana Dimova*
FRONT CHEM, 7, 213, 2019.

25. Reversible addition and hydrogenation of 1,1-diphenylethylene with a barium complex
Xianghui Shi*, Jianhua Cheng*
DALTON T, 48(24), 8565-8568, 2019.

26. Pentiptycenyl substituents in insertion polymerization with alpha-diimine nickel and palladium species
Yudan Liao, Yixin Zhang, Lei Cui, Hongliang Mu, Zhongbao Jian*
ORGANOMETALLICS, 38(9), 2075-2083, 2019.

27. Role of the hydrophilic latex particle surface in water diffusion into films from waterborne polymer colloids
Iuliia Konko, Svetlana Guriyanova, Volodymyr Boyko, Lichao Sun, Dong Liu, Bernd Reck*, Yongfeng Men*
LANGMUIR, 35(18), 6075-6088, 2019.

28. Structural and physicochemical properties and biocompatibility of linear and looped polymer-capped gold nanoparticles
Yanqiu Du, Jing Jin*, Haojun Liang, Wei Jiang*
LANGMUIR, 35(25), 8316-8324, 2019.

29. Effect of the self-assembled structures of hydrated polyzwitterionic and polyanionic brushes on their self-cleaning capabilities
Youliang Zhu, Zhongyuan Lu, Zhanwei Li, Zhaoyan Sun*, Xiaokong Liu*
LANGMUIR, 35(20), 6669-6675, 2019.

30. Coupling and decoupling between translational and rotational dynamics in supercooled monodisperse soft Janus particles
Qingzhi Zou, Zhanwei Li, Youliang Zhu, Zhaoyan Sun *
SOFT MATTER, 15(16), 3343-3352, 2019.

31. Managing intramolecular energy transfer in well-defined polyfluorenes grafting one/two orange emissive groups on central or terminal fluorene unit
Bing Yao, Shuren Zhang, Hongmei Zhan*, Zhiyuan Xie, Yanxiang Cheng
POLYMER, 168, 36-43, 2019.

32. Design of high impact thermal plastic polymer composites with balanced toughness and rigidity: Toughening with one phase modifier
Fushi Li, Yunbao Gao, Wei Jiang*
POLYMER, 170, 101-106, 2019.

33. The catalytic cleavage of carbon-carbon double bond in polychloroprene induced by Schwartz's reagent via chlorine self-assisted beta-alkyl elimination mechanism
Yang Gu, Lin Ye, Fei Lin, Yichao Lin, Tao Tang*, Li Ma*
POLYMER, 170, 24-30, 2019.

34. Competitive growth of crystalline form II and form I in isotactic Polybutene-1
Xingxing Zhang, Zhaoyan Sun*
POLYMER, 171, 133-139, 2019.

35. Effects of molecular weight on polybutene-1 cold crystallization from polybutene-1/polypropylene blend
Zhenxing Zhong, Zhaohui Su*
POLYMER, 174, 52-60, 2019.

36. Microstructure determination of ethylene-styrene-1-hexene terpolymers with fast 2D NMR by nonuniform sampling
Yingyun Long*, Yongxia Wang, Baixiang Li, Yanguo Li, Yuesheng Li*
POLYMER, 169, 185-194, 2019.

37. Influence of hydrolysis of polyvinyl alcohol on its lubrication for styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer
Qinghua Fang, Feng Ye*, Xiaoniu Yang*
TRIBOL INT, 134, 408-416, 2019.

38. Melt memory effect beyond the equilibrium melting point in commercial isotactic polybutene-1
Peiru Liu, Yanhu Xue, Yongfeng Men*
IND ENG CHEM RES, 58(14), 5472-5478, 2019.

39. Effective strategy for improving the dielectric strength and insulation lifetime of LLDPE
Xiaotian Li, Qiyang Guo*, Xiaopeng Sun, Fanghong Yang, Wenfei Li, Zhanhai Yao*
IND ENG CHEM RES, 58(22), 9372-9379, 2019

主要进展

1. Recent advances in delivery of photosensitive metal-based drugs
Yingjie Yu, Quan Xu, Shasha He, Hejian Xiong, Qingfei Zhang, Weiguo Xu, Vincent Ricotta, Lei Bai, Qi Zhang, Zhiqiang Yu, Jianxun Ding*, Haihua Xiao*, Dongfang Zhou*
COORDIN CHEM REV, 387, 154-179, 2019.

概述：金属基药物由于其在生物医学治疗和诊断系统中展现出的特性和优点，在过去几十年被广泛关注。其中，利用光敏金属基药物进行光疗是研究人员特别感兴趣的，因为将光与金属基药物结合使用，可以控制、光激活抗疾病药物的释放，具有广阔的应用前景，特别是在癌症治疗方面，许多药物载体，包括聚合物纳米颗粒、固体脂质纳米颗粒和无机纳米颗粒，被开发出来用于递送光敏金属基药物。本文综述了近年来光敏金属基药物控制给药的研究进展，对新型聚合物的光敏金属给药系统的制备方法、作用机理、在肿瘤治疗中的应用以及未来的发展前景进行了详细的讨论。

内容：金属基药物的使用具有悠久的历史，可被应用于治疗最具挑战性的疾病，包括癌症和艾滋病等。由于光的治疗功能，它的使用在人类疾病治疗的历史上也发挥了至关重要的作用。近年来，由于能产生光活化的治疗疾病药物及改善药物的释放行为，光与药物结合的临床治疗得到广泛的研究。此外，由于金属元素通常被认为是抗癌成分，金属基药物的光化学治疗受到研究人员广泛关注，开发利用光敏金属药物用于治疗疾病，特别是癌症的治疗具有重要意义。

根据抗肿瘤活性机制，光敏金属基药物被应用于光动力疗法(PDT)、光激活化疗(PACT)和光热疗法(PTT)三种不同的体系。在许多应用中，光敏金属基药物为靶向癌细胞或组织提供了精确的空间和时间可控制的生物活性官能团释放。然而，需要注意的是，许多金属配合物都有很大的缺点，如水溶性差，有一定的毒性，以及肿瘤的非特异性传递，这些缺点都极大的限制了 PDT、PACT 及 PTT 的疗效，临床转化及应用。纳米载体可以帮助减少药物在体内的降解，可将药物对健康细胞的负面影响降到最低，并最终将药物送到目标部位。值得注意的是，纳米载体与金属配合物的结合正成为治疗或诊断病变的一种高效策略，这种结合也被认为是未来金属基光敏药物的主要研究方向。本文详细列举了各种光敏金属基药物用于 PDT、PACT 及 PTT 的癌症治疗，并利用纳米载体如无机纳米颗粒、脂质体、聚合物纳米颗粒、树枝状大分子和蛋白质纳米颗粒等来提高相应药物的稳定性和有效性，对于光敏金属基药物在临床中的应用及转化具有重要的意义。

总结与展望：本文综述了近年来光敏金属基药物的研究进展，通过纳米药物递送系统的辅助，光敏金属基药物的应用范围已大大扩展到各种人类疾病的治疗。为了充分发挥光敏金属基药物的治疗潜力，人们在提高药物稳定性、降低药物毒性、增加近红外区激活波长等方面做出了巨大的努力。随着靶向治疗、基因治疗和免疫治疗的快速发展，以光敏金属基药物的药物传递系统的未来发展方向有望涉及这些新疗法的联合应用，对新一代临床和转化药物的发展具有巨大的临床意义。

2. Well-ordered inorganic nanoparticle arrays directed by block copolymer nanosheets

Nan Yan, Xuejie Liu, Jintao Zhu*, Yutian Zhu*, Wei Jiang

ACS NANO, 13(6), 6638-6646, 2019.

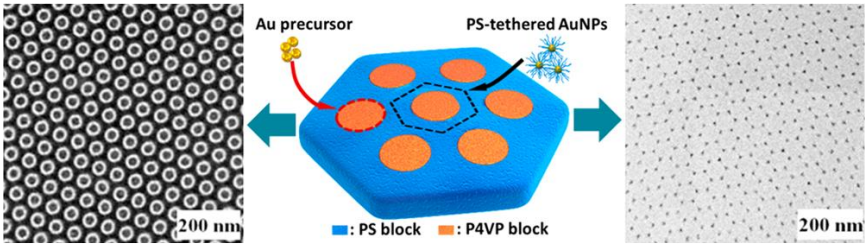
无机纳米粒子（NPs）的可控分布与排列为制备多功能先进材料与器件的提供了机遇，在功能材料及器件应用等领域具有重要的意义。目前，实现大规模有序的纳米粒子图案化的

方法主要是光刻技术（lithographic technique），然而这种自上而下的方法由于技术分辨率的问题，很难获得纳米级别有序模板。因此，通过嵌段共聚物自下而上组装的方法，制备长程有序的纳米周期结构，为无机纳米粒子图案化提供了有效模板。

我们提出了利用乳液超低界面张力，使球形的乳液液滴自发变形压扁，待液滴挥发后获得具有均一厚度的聚合物（聚苯乙烯-*b*-聚四乙烯基吡啶，PS-*b*-P4VP）纳米片。其中，少数相 P4VP 呈六角垂直柱相分布在连续的 PS 相中。原位还原金属纳米粒子是获得纳米粒子有序结构的一种简便方法。目前，通过金属前驱物与聚合物链段相互作用，能够制备得到条带状的金纳米粒子阵列。然而，对于其它一些阵列结构很难获得。我们利用 P4VP 与金的前驱体溶液络合，表层的 P4VP 链质子化后有一定的亲水性，在干燥过程中静电排斥与聚合物链收缩作用，使其络合物分布在 PS 与 P4VP 相界面，再通过电子束还原得到尺寸分布窄、具有周期结构的金环阵列。金环的内径与外径分别为 27.0±0.5 nm 与 42.1±0.5 nm，其周期结构与 P4VP 的相周期结构一致。

除了原位还原的方法，聚合物与无机纳米粒子的共组装为制备无机纳米粒子有序结构提供了“自下而上”的策略。纳米粒子进入聚合物基体后，与聚合物有熵与焓相互作用，两种作用协同，共同调控纳米粒子的最终分布位置。通过调控熵/焓作用，能够有效调节吉布斯自由能，从而精确调控纳米粒子的分布与排列。在我们工作中，使用 PS 修饰无机纳米粒子与聚合物共组装，无机纳米粒子精确分布在 PS 相区中、并且是 PS 链末端汇集的位置。从焓角度，纳米粒子倾向于分布在亲和性较强的相区中；从熵角度，无机纳米粒子分布的点位，正好是 P4VP 相区形成三角形的中心，即 PS 链段末端，降低体系与引入纳米粒子之间的熵排斥作用，从而获得大范围内高度有序六角点阵结构。

综上，我们利用超低界面张力，促使乳液液滴自发变形与塌缩，制备了扁平的乳液液滴与具有均一厚度、大范围有序的片状聚合物结构。以聚合物片层结构为模板，制备得到了大规模高度有序的金纳米粒子环状阵列与六角点阵结构，为制备高性能聚合物/无机纳米粒子杂化结构提供了新途径。



ACS Nano, 13(6),6638-6646, **2019**

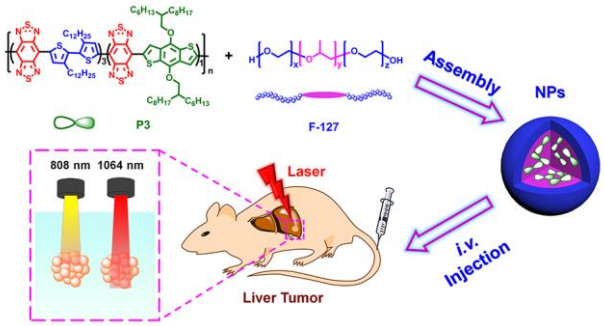
3. Tailor-made semiconducting polymers for second near-infrared photothermal therapy of orthotopic liver cancer

Tingting Sun, Jinfeng Han, Shi Liu, Xin Wang, Zhi Yuan Wang*, Zhigang Xie*

ACS NANO, 13(6), 7345-7354, 2019.

肝细胞癌（HCC）是最常见的原发性肝癌，并且是癌症相关死亡的第二大常见原因。由于其无症状发作和易于转移等特点，HCC 的预后极差。近年来，HCC 的发病率持续增加，但各种治疗方法效果有限，因此肝癌患者的总体五年生存率仍然令人沮丧。为了改善肝癌患者的治疗状况，除了要提倡定期检查，做到早发现早治疗外，更重要的是探索更为有效的治疗方法，以实现对肝内癌症病灶的有效治疗。最近，光疗法，如光动力治疗（PDT）和光热治疗（PTT），在对肿瘤组织的精确和时空可控治疗方面已显示出其优势，不会对正常组织有明显的伤害，并且其耐药性可忽略不计。其中，不具有氧依赖性 PTT 使用具有深层穿透能力的近红外（NIR）激光照射可以有效地热消融肿瘤。为了缓解 PTT 中的光衰减问题，将 808 nm 激光改为 1064 nm 激光应该是肿瘤治疗更好的选择，因为活体组织在 1064 nm 附近更加透明，而且 1064 nm 的最大允许照射功率（1 W cm^{-2}）比 808 nm 激光（0.33 W cm^{-2}）高三倍。近期，Liu 课题组报道了将近红外二区（NIR-II）光热试剂用于可穿过头皮和头盖骨的深层脑肿瘤的 PTT。然而将 NIR-II 光热材料用于原位肝癌的治疗未见报道。

在本工作中，我们首先以 2,2’-联噻吩和苯并二噻吩作为供体，苯并双噻二唑作为受体，合成了一系列不同供受体比例的共轭高分子，最后选取 P3（2,2’-联噻吩和苯并二噻吩的摩尔比为 3:1）作为近红外光热材料。P3 在近红外一区（NIR-I）和 NIR-II 都有吸收。我们选取 F-127 作为载体，制备了 P3 纳米粒（NPs）并将其应用于原位肝癌的光热治疗。我们对 NPs 在 NIR-I（808 nm）和 NIR-II（1064 nm）激光照射下的光热行为和对原位肝癌的光热治疗效果进行了比较，示意图如下：



ACS Nano, 13 (6), 7345-7354, **2019**

实验结果表明：NPs 在 1064 nm（NIR-II）激光照射下的光热转换效率（46.0%）要高于 808 nm（NIR-I）激光照射（31.1%）。NPs 具有较好的物理稳定性和光热稳定性，并且具有极好的生物相容性，可以作为有效的光热试剂被应用于肿瘤的光热治疗。由于 1064 nm 激光比 808 nm 激光具有更强的组织穿透能力，所以 1064 nm 激光照射可以在较低的给药剂量下实现更好的光热治疗效果。这一研究作为 NIR-II 有机光热试剂在原位肝癌治疗方面的探索性工作，对开发更有效的肝癌治疗方法有重要意义。

4. Developing through-space charge transfer polymers as a general approach to realize full-color and white emission with thermally activated delayed fluorescence

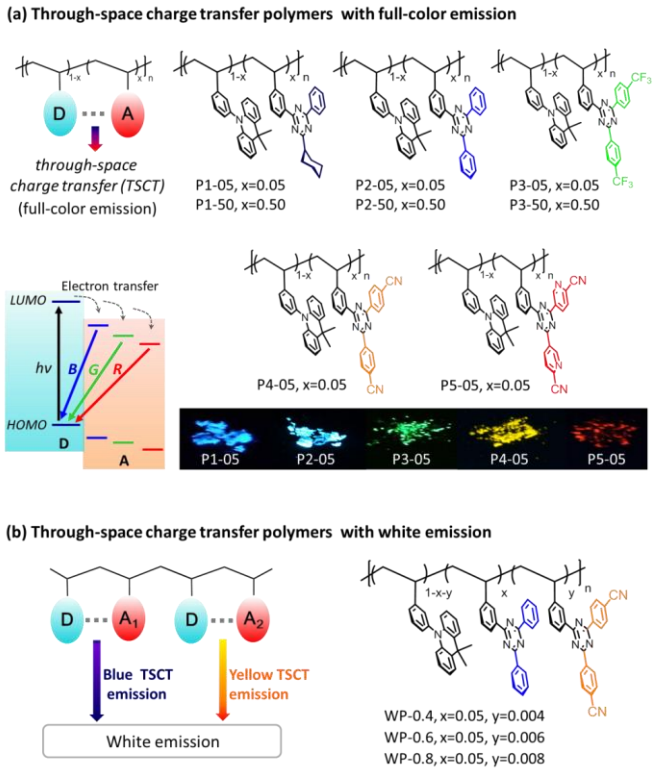
Jun Hu, Qiang Li, Xingdong Wang, Shiyang Shao*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang

ANGEW CHEM INT EDIT, 58(25), 8405-8409, 2019.

目前具有电荷转移发射的高分子发光材料主要采用电子给体和电子受体的共轭结构连接，其发光本质来源于给体和受体之间的化学键电荷转移（through-bond charge transfer, TBCT）跃迁。但是，采用共轭结构连接的给-受体之间的电子云重叠程度较大，其单三线态能级（$\triangle E_{st}$）差较大，不利于 RISC 过程的发生和 TADF 效应的实现。在前期工作中，我们突破经典高分子荧光材料以共轭主链结构特点、以化学键电荷转移为发光本质的设计思路，提出“空间电荷转移高分子荧光材料”的设计概念，开拓出同时具有空间电荷转移（through-space charge transfer, TSCT）效应、热活化延迟荧光效应的蓝光高分子荧光材料体系，实现了化学结构从共轭高分子到非共轭高分子的转变、发光本质从化学键电荷转移到空间电荷转移的转变。

在此基础上，通过采用具有空间限制作用的非共轭聚苯乙烯为主链，将电子给体和电子受体以化学键连接到高分子侧链，利用给体和受体之间的空间电荷转移发光，并通过电子受体的取代基效应调控给体和受体之间的电荷转移强度，发展了一种适用于全彩色TADF高分子和白光TADF高分子的通用设计策略。一方面，通过引入不同拉电子能力的取代基调节给体和受体之间的电荷转移强度，实现了覆盖深蓝光（455 nm）到红光（616 nm）区域的全彩色发光的空间电荷转移高分子荧光材料。另一方面，通过在一个高分子主链中同时引入一种给体单元和两种受体单元（不含氰基的弱受体和含氰基的强受体），形成两种不同的给体/受体配对（吖啶/三嗪对和吖啶/氰基三嗪对），构建了双重空间电荷转移荧光发射通道，使得高分子同时产生蓝光和黄光发射进而实现白光，获得了具有空间电荷转移效应的单一高分子白

光材料。研究表明，由于HOMO和LUMO发生有效分离，这类空间电荷转移高分子均表现出很小的ΔE_{ST}（0.02-0.05 eV），显示出典型的TADF效应。值得强调指出的是，这类高分子还表现出很强的聚集诱导发光（AIE）效应，从溶液态到聚集态其发光强度能够提高117倍。基于深蓝光、绿光和红光空间电荷转移高分子发光材料制备的溶液加工型OLED器件显示出良好的电致发光性能，最大外量子效率（EQE）分别为7.1%，16.2%和1.0%，而白光空间电荷转移高分子的最大EQE达到14.1%，为目前报道的TADF白光高分子的最高效率。



Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 8405 –8409

5. Efficient red phosphorescent polymers with trap-assisted charge balance: molecular design, synthesis, and electroluminescent properties

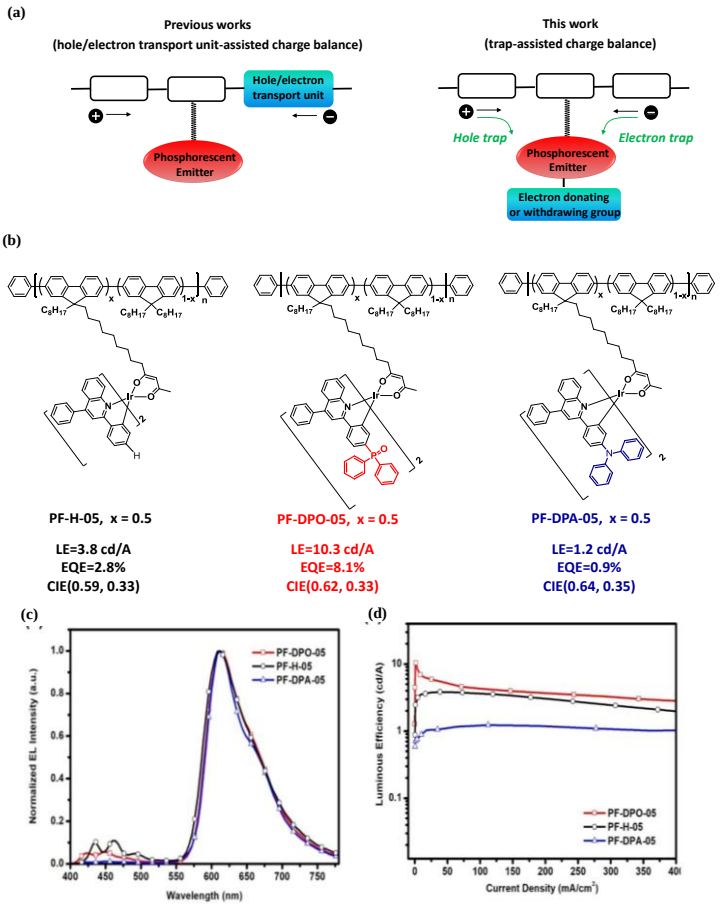
Zhihua Ma, Jianhong Lu, Wenyue Dong, Junqiao Ding*, Lixiang Wang

ACS APPL MATER INTER, 11(20), 18730-18738, 2019.

聚合物磷光材料同时具有磷光小分子高发光效率和聚合物材料可溶液加工的优势，是一类重要的聚合物发光材料体系。聚合物磷光材料的器件性能受多种因素的影响，其中，载流子传输平衡性是决定其器件效率的重要因素之一。目前，提升聚合物磷光材料载流子传输平衡性的主要途径是在聚合物主链引入空穴或电子传输单元，并通过对其含量进行调节实现空穴和电子传输平衡。但是，空穴或电子传输单元的引入往往会改变聚合物主链的光物理特性

或能级结构，导致发光光谱红移，或三线态能级降低等问题。

不同于在聚合物主链引入空穴或电子传输单元的经典设计思路，本项目通过在聚合物侧链的磷光配合物上引入空穴或电子传输单元，发展了一种通过调控磷光配合物HOMO/LUMO能级来调节空穴或电子陷阱深度，进而实现载流子传输平衡，提高器件效率的设计策略。采用聚芴为主链，以 2,4-二苯基喹啉基铱配合物为侧链，通过在铱配合物的配体上引入具有推/拉电子作用的取代基，如：二苯基膦氧（-PO），氢（-H）或二苯胺（-DPA），设计合成了含有不同磷光配合物的聚合物磷光材料(PF-DPO-05, PF-H-05 和 PF-DPA-05)。通过循环伏安测试其 HOMO/LUMO 能级得到的结果表明，含有二苯基膦氧（-PO）的聚合物 PF-DPO-05 具有最深的电子陷阱（1.01 eV），而含有二苯胺（-DPA）基团的聚合物 PF-DPA-05 具有最深的空穴陷阱（0.74 eV）。单空穴器件结果表明，与 PF-H-05 和 PF-DPA-05 相比，含有二苯基膦氧基团的 PF-DPO-05 表现出最佳的空穴和电子传输平衡性。器件评价结果表明，PF-DPO-05 器件的色坐标为(0.62,0.33)，最大电流效率为 10.3 cd/A，最大外量子效率为 8.1%，与含有氢（-H）和二苯胺（-DPA）基团的聚合物 PF-H-05（EQE=2.8%）和 PF-DPA-05（EQE=0.9%）相比，器件效率分别提升 2 倍和 8 倍。



ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 18730

6. Biomimicking dual-responsive extracellular matrix restoring extracellular balance through the Na/K-ATPase pathway

Xingkun Luan, Haozheng Wang, Zehong Xiang, Zhifang Ma, Jiruo Zhao, Ying Feng*, Qiang Shi*, Jinghua Yin

ACS APPL MATER INTER, 11(23), 21258-21267, 2019.

现代医学对血液接触类材料提出了更高要求：不但避免材料与血液接触后引发的凝血、过度炎症等副反应，而且，要求材料可以对细胞微环境平衡进行调节，使体内微环境重新达到平衡。进一步，恢复的微环境若能激活细胞自身的防御和保护功能，则可以实现植介入材料长期的血液相容性。

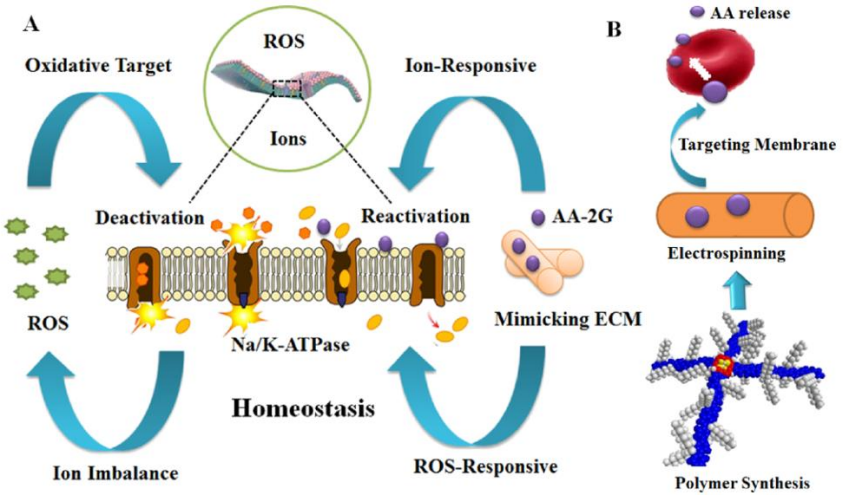


图 3. 利用 Na / K-ATP 酶恢复细胞功能，设计长期血液相容性材料

ACS Appl. Mater. Interfaces **2019**, 11(23), 21258-21267

植介入材料都会引发宿主反应，包括蛋白质吸附，血细胞粘附和免疫细胞活化。免疫反应经常导致活性氧簇（ROS）的过量产生，不但造成 DNA、细胞的氧化损伤，而且可能引发多种疾病，包括癌症，神经退行性疾病和心血管疾病。细胞中，最容易氧化的是 Na / K-ATP 酶。Na / K-ATP 酶是一种跨膜酶，为电生成离子转运蛋白，维持细胞内高 K +和低 Na +浓度。过量的 ROS 容易抑制 Na / K-ATP 酶活性，导致 K +外排加快和延迟整流 K +通道，造成 K +稳态失衡和细胞外液中的高 K +浓度。同时，Na / K-ATP 酶参与氧化应激过程中的信号转导以改变细胞机制，并在维持 K +体内平衡中发挥关键作用。因此，设计 ROS 和 K +浓度双响应的表界面，释放生物分子，并重新激活 Na / K-ATP 酶，是实现材料长期血液相容性的有效策略 （图 3）。

我们提出了一种新的策略，用电纺微/纳米纤维模拟弹性体表面的生理细胞外基质 ECM。首先，我们合成含有乙二醇，硫醚和冠醚基团的 K +和 ROS 双响应三聚体（PEGDA-EDT-BCAm）。硫醚和冠醚基团使三聚体 K +和 ROS 双响应和乙二醇基团使得大分子具有良好生物相容性，适合用于组织工程。然后，用静电纺丝制备包封抗坏血酸-2 葡萄糖苷（AA-2G）的聚己内酯/ PEGDA-EDT-BCAm 纤维。 AA-2G 是在高/低温或氧化条件下稳定形式的抗坏血酸（AA）- 糖苷。与 AA 不同，AA-2G 受氧化影响较小，可以长时间容易地储存在微/纳米纤维中。从具有反应性的纤维中释放后，AA-2G 很容易吸附在细胞膜上，并立即被膜上的 α-葡萄糖苷酶代谢，可以直接作用于 Na / K-ATP 酶，并激活 Na / K-ATP 酶。利用制备的 ECM 处理高钾血液，并将血液输给小鼠。动物实验表明（图 4），ECM 有效降低了炎症和 K+浓度，激活了 Na / K-ATP 酶，使细胞微环境重新达到平衡。此方法赋予了医疗器械长期的血液相容性。

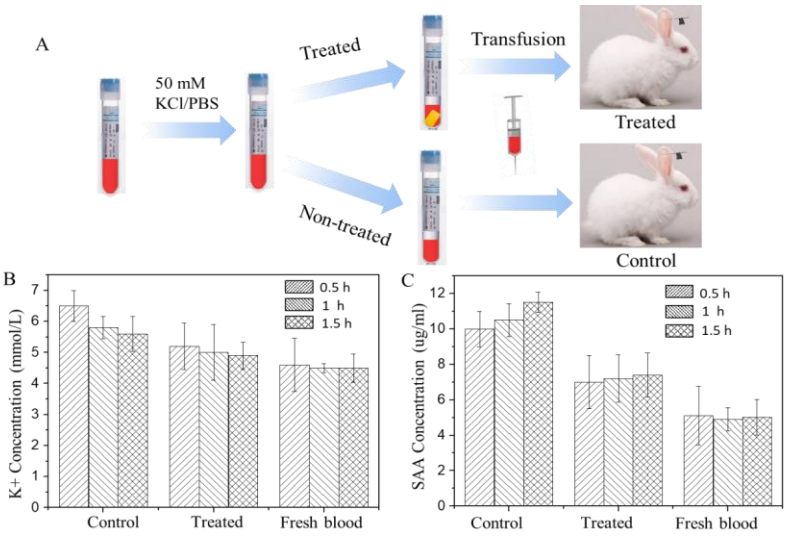


图 4. ECM 处理高 K+ 血液前后，动物体内输血实验结果， A. ECM 处理血液过程图；B. 动物体内细胞外 K+浓度；C. 动物体内细胞炎症因子浓度

7. Albumin-bound paclitaxel dimeric prodrug nanoparticles with tumor redox heterogeneity-triggered drug release for synergistic photothermal/chemotherapy

Qing Pei, Xiuli Hu*, Xiaohua Zheng, Rui Xia, Shi Liu, Zhigang Xie*, Xiabin Jing

NANO RES, 12(4), 877-887, 2019.

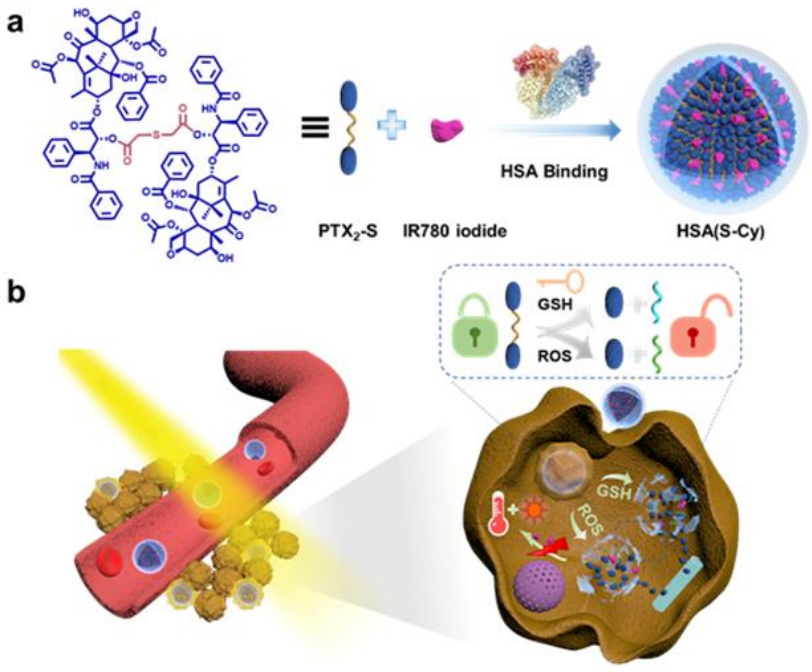
紫杉醇超低的溶解度以及严重的毒副作用限制了其在临床的发展和应用。用生物相容的、可降解的双亲聚合物包裹紫杉醇可以改善上述问题。但在这些聚合物基的纳米药物中，

紫杉醇的担载量很低，药物突释明显，稳定性差，高含量的载体带来了免疫原毒性困扰。把紫杉醇制备成二聚体后，改变了它的结晶性质，使它不容易因结晶而聚集沉淀，更有利于与载体共组装。因此，在很大程度上提高了药物担载量，实现低毒高效的肿瘤治疗。

受临床 Abraxane®制剂的启发，所以我们选取白蛋白（HSA）作为表面稳定剂，设计了一个诊断治疗的“Abraxane”型的制剂。为了提高药物担载量和改善纳米药物的可控释放，我们选取具有氧化还原双响应性的 PTX 二聚体（PTX_2-S）。由于和 HSA 强的相互作用，PTX_2-S 能够提供和 HSA 组装的推动力，而且由于和 IR780 碘化物的 π-π 堆积相互作用，PTX_2-S 也能促进作为荧光成像试剂和光热试剂的 IR780 碘化物的封装效率。在尾静脉注射以后，HSA(S-Cy)可以躲避系统清除，通过 EPR 效应和白蛋白的主动靶向效果聚集在肿瘤靶点。一旦被肿瘤细胞摄取，嵌在内核的 PTX_2-S 前药就会响应肿瘤氧化还原异质性，释放活性药物，从而干预微管，发挥化疗效果。同时，光敏剂 IR780 碘化物在光照条件下，也会产生可控的高热用于光热治疗，最终实现协同化疗和光动力治疗。

此种把抗癌药物紫杉醇原药制成智能响应前药，即极大地改善了其载药量和载药效率低的问题，又在保证高效抗癌的前提下，降低其在正常组织的毒副作用，有望成为新一代的抗癌药物用于临床研究与应用。

具体如图所示：



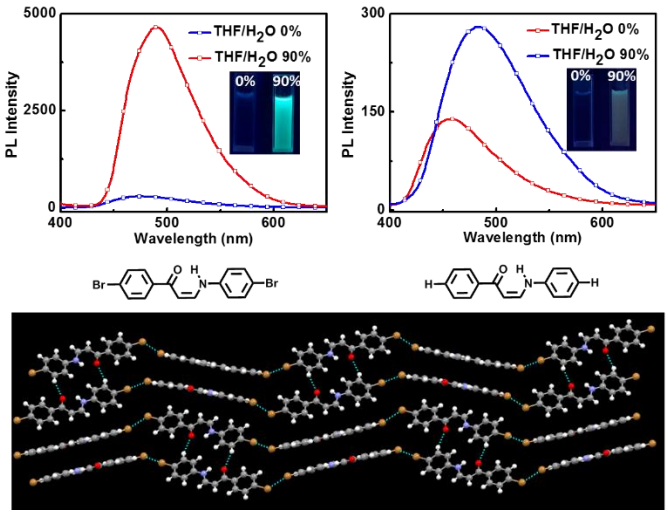
Nano Research, 12(4): 877-887, **2019**

8. Aggregation-induced emission of highly planar enaminone derivatives: Unexpected fluorescence enhancement by bromine substitution

Hua Li, Haiyang Shu, Yang Liu, Xiaofu Wu, Hongkun Tian, Hui Tong*, Lixiang Wang*

ADV OPT MATER, 7(8), 1801719, 2019.

而传统的共轭有机发光分子，尤其是平面性分子在高浓度溶液中或聚集态会出现荧光猝灭现象，严重限制了其应用。因此，发展具有聚集诱导发光（AIE）分子成为研究热点。目前，AIE 分子通常都具有扭曲或螺旋结构，而相比之下，增强分子的平面性对降低能系，提高电子迁移率有重要作用。因此，发展具有 AIE 性质的平面构型的有机共轭小分子在有机发光二极管、有机激光和传感等领域具有重要意义。在有机发光分子的设计中，卤键作为一种非共价相互作用，一方面卤素重原子效应能够促进系间窜越，另一方面能够有效限制非辐射跃迁，因此被用于设计室温磷光材料。但由于重原子效应通常会导致荧光猝灭，因此卤键作用很少用于有机荧光材料的设计。



不同于扭曲或轮状结构的典型的聚集诱导发光（AIE）分子，王利祥课题组设计合成了具有 AIE 活性的平面构型的烯胺酮衍生物。通过烯胺酮分子中引入溴原子，基于卤键对荧光性质的调节作用，利用 Br…Br 卤键与其他弱相互作用，有效增强烯胺酮的固态荧光，为发展高效的有机荧光材料提供了新的方法与策略。研究结果表明，含溴原子和不含溴原子的烯胺酮分子（BrE，HE）均具有 AIE 行为。尤其是含溴原子的烯胺酮分子在固态下的荧光比溶液中显著增强。在固态下，与不含溴原子的烯胺酮分子相比，含溴原子的烯胺酮分子荧光强度显著提高，其晶体的荧光量子产率是不含溴原子的烯胺酮分子的 10 倍。单晶结构分析表明，BrE 的单晶中存在 Br…Br 相互作用与多个强的分子间接触可能导致比 HE 更为刚性的

环境，从而抑制分子运动，促进发射过程。此外，理论研究表明，引入溴原子不仅可以阻断非辐射衰变通道，同时也增加了单重态辐射跃迁的几率，使荧光量子效率增加。

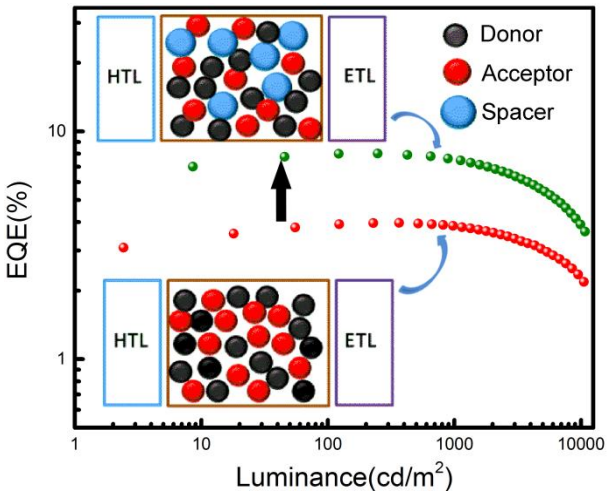
9. Improvement of the electroluminescence performance of exciplex-based OLEDs by effective utilization of long-range coupled electron-hole pairs

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

ADV OPT MATER, 7(9), 1801648, 2019.

对于激基复合物 OLEDs 体系来说，它拥有着低驱动电压和高效的三线态激子利用率，以及十分广泛的给体和受体的选择性而受到人们广泛关注。尽管目前激基复合物 OLEDs 的发展已经十分迅速，但是仍然存在一些问题。激基复合物是由不同的给体材料和受体材料结合而成，因此当给体和受体固定的时候，激基复合物体系本身的发光特性很难再被改变，也就是说纯物理的手段来实现激基复合物器件性能的提升仍然存在一定的困难和挑战。

为了实现激基复合物在给体和受体固定的情况下，仍然可以通过器件结构设计等物理手段来提升激基复合物本身的发光特性，我们提出了在激基复合物体系的给体和受体的共混层中再掺杂一个高能级的间隔层（Spacer），这一间隔层的存在，增加了给体受体在空间分布上的相对距离，减小了激基复合物单线态-三线态之间的能级差（ΔE_{ST}），增加了三线态激子反隙间穿越（RISC）的能力，提高了三线态激子利用率从而改善了器件的发光性能。具体的实现过程如下图所示：



Advanced Optical Materials, Online, **2019.**

器件评价结果：以 TCTA:PO-T2T 为激基复合物，掺杂 mCP 为 Spacer 的体系，ΔE_{ST} 从 0.0695 eV 降低到了 0.0231 eV，RISC 过程的速率从 $4.02\times10^6\ s^{-1}$ 增加到了 $5.93\times10^6\ s^{-1}$，制备

的共掺杂激基复合物器件外量子效率 EQE 提升了近 105%，且拥有低的效率衰减。该掺杂器件为主体制备的橙光磷光器件，EQE 最大达到 21.7%，功率效率 PE 最大达到 97.4 lm/W。

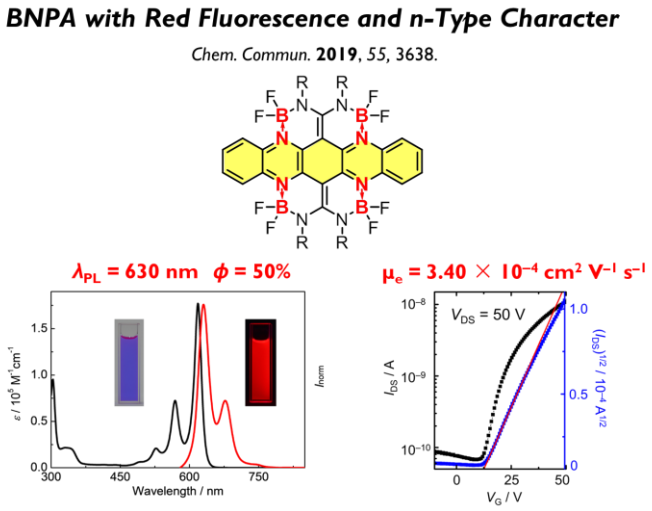
10. A disk-type polyarene containing four B <- N units

Yang Min, Chuandong Dou*, Hongkun Tian, Jun Liu*, Lixiang Wang

CHEM COMMUN, 55(25), 3638-3641, 2019.

基于 sp2 碳原子的稠环芳烃是有机电子学和有机光电材料等领域的重要共轭分子体系。利用精准的合成化学手段在其共轭结构内引入杂原子，不仅可以丰富 π 结构体系，而且可以有效调控其拓扑结构、能带结构和光电性质等，是发展新材料的关键手段之一。例如，将硼氮配位键（B←N）引入稠环结构内，可获得具有光/热响应、氧气传感、电子传输、热延迟荧光等性质的有机π共轭分子。目前，文献报道的B←N键稠环芳烃大多含有一个或两个B←N键，向一个分子中引入多个 B←N 键可以放大其效应，但这在合成化学上是个难题。

我们提出“向全六元环结构中引入 B←N 键以削弱分子成键张力，实现高稳定性 B←N 键稠环分子”的设计策略，制备出了含有四个 B←N 键的二维盘状结构稠环分子。这个分子的 LUMO 能级降低到−4.07 eV，与高稳定性的 n-型有机半导体的 LUMO 能级相当。它表现出纯电子传输性质，电子迁移率为 3.4 x 10^{-4} cm^2 V^{-1} s^{-1}。并且，它表现出纯红光发光性质，发光峰位在 630 nm，荧光量子效率达到 50%。因此，这是一种具有红光发光性质的 n-型有机半导体。该工作为发展多 B←N 键稠环芳烃提供了设计新策略，为构建多功能有机半导体材料开辟了新思路。

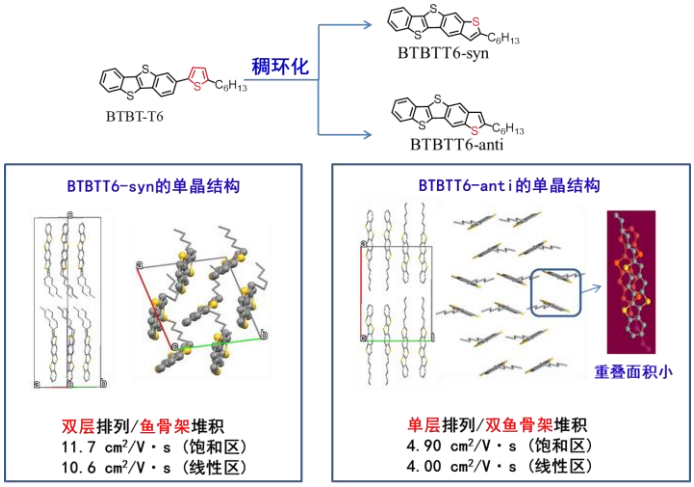


11. Five-ring-fused asymmetric thienoacenes for high mobility organic thin-film transistors: the influence of the position of the S atom in the terminal thiophene ring

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

J MATER CHEM C, 7(12), 3656-3664, 2019.

我们前期针对 2-(5-alkylthiophen-2-yl)[1]-benzothieno[3,2-*b*][1]benzothiophene（BTBT-Tn）开展了系统研究，发现含有适中长度的烷基链的 BTBT-Tn 分子能够形成高质量的薄膜。此外，BTBT 上的 S 原子上有大的电子云分布，通过 S…S 和 S…C 相互作用使分子形成二维紧密堆积。考虑到在 BTBT-Tn 中，BTBT 共轭核与噻吩之间通过单键相连，存在一定的二面角（~10°），可能会影响分子的平面性和共轭程度，进而影响分子间的相互作用力。延长共轭是增强分子间相互作用的有效手段，因此，我们进一步将 BTBT 核与 2-己基噻吩稠并得到五元稠环化合物，合成了两种硫原子朝向不同的异构体，即 2-己基-噻吩并[4,5-b][1]苯并噻吩并[3,2-b][1]苯并噻吩（BTBTT6-syn）和 2-己基-噻吩并[5,4-b][1]苯并噻吩并[3,2-b][1]苯并噻吩（BTBTT6-anti）（如下图所示），研究了 S 原子的朝向对分子的基本性质、堆积结构、薄膜微结构以及有机薄膜晶体管器件（OTFTs）性能的影响。



J. Mater. Chem. C, 7, 3656-3664, 2019.

理论计算结果表明 BTBTT6-syn 和 BTBTT6-anti 均具有离域的的共轭结构，并且 HOMO 在 S 原子上有较大的分布，这将有利于电荷在分子间传输。相比于 BTBT-T6，两者的 HOMO 能级稍有降低。单晶结构解析表明 BTBTT6-syn 具有与 BTBT-T6 相似的堆积结构，即“头对头”形成双层结构，而且在层内形成了紧密的鱼骨架堆积。BTBTT6-anti 则形成了“头对尾”的层状结构，在层内采取了双层鱼骨架堆积模式，且平行分子间具有较大的滑移距离，会减弱载流子的传输。两者在薄膜中的堆积方式与本体相同。BTBTT6-syn 的薄膜比 BTBTT6-anti

具有更高的有序性，同时晶区的尺寸要大于后者，因此获得更高的器件性能，迁移率最高可达 11.7 $cm^2V^{-1}s^{-1}$，而 BTBTT6-anti 的迁移率最高为 4.90 $cm^2V^{-1}s^{-1}$。值得注意的是，制备的 OTFT 器件表现出理想的转移和输出特性曲线，所得的饱和区迁移率和线性区迁移率相近，意味着迁移率真实可信。

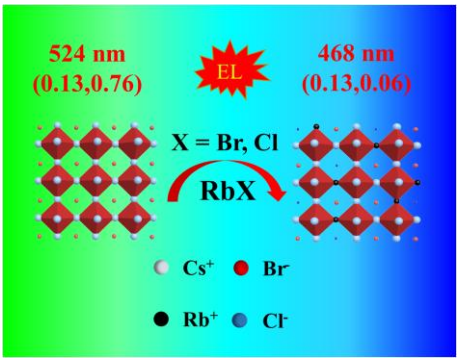
12. Blue perovskite light-emitting diodes based on RbX-doped polycrystalline CsPbBr3 perovskite films

Hailong Wang, Xiaofei Zhao, Baohua Zhang*, Zhiyuan Xie*

J MATER CHEM C, 7(19), 5596-5603, 2019.

基于有机无机卤化物杂化钙钛矿的薄膜发光二极管（PeLEDs）在短短几年的时间内取得了飞速的进展。其具有经济、发光颜色易调节、色纯度高、可低温湿法加工等优点，PeLEDs 未来在廉价、高质量、大尺寸/柔性显示和照明应用中具有极大的市场应用潜力。最近绿光和红光 PeLEDs 的外量子效率（EQE）已经取得了重大突破，超过了 20%, 极大地缩短了与目前有机发光二极管（OLEDs）和量子点发光二极管（QLEDs）的性能差距。蓝光是三基色光之一，是实现 PeLEDs 未来在彩色平板显示和白光照明市场应用的必备组成之一。但是目前蓝光 PeLEDs 的性能远远落后于红光和绿光 PeLEDs。因此, 研究开发高效率稳定的蓝光钙钛矿 PeLEDs 迫在眉睫，具有重要的科学意义和研究价值。

如图所示：为了实现蓝光材料的制备，谢志元课题组通过简单的一步旋涂工艺，在带隙相对较宽的 $CsPbBr_3$ 绿光发光层薄膜中分别引入溴化铷和氯化铷，扩宽了材料的带隙，成功的实现了天蓝光和蓝光钙钛矿材料的制备。通过 SEM、XED 和相关光物理的表征，细致地研究了引入溴化铷和氯化铷对材料形貌，结构和光物理等性质的影响，并成功制备了天蓝光和蓝光 PeLEDs。



研究结果表明：引入一定量的溴化铷和氯化铷可以显著改善形貌，提高薄膜的覆盖度；影响晶体结构和结晶取向；扩宽材料带隙，将发光峰位从 524nm 调整到 473nm；制备了天蓝

光和蓝光 PeLEDs，电致发光峰位分别位于 492nm、473nm 和 468nm，并且在不同工作电压和时间下，显示出良好的光谱稳定性。

13. A p-π* conjugated triarylborane as an alcohol-processable n-type semiconductor for organic optoelectronic devices

Yingjian Yu, Changshuai Dong, Abdullah F. Alahmadi, Bin Meng*, Jun Liu*, Frieder Jakle*, Lixiang Wang

J MATER CHEM C, 7(24), 7427-7432, 2019.

有机半导体材料被广泛应用于有机发光二极管、有机场效应晶体管以及有机太阳能电池中，其主要优势之一是可低成本溶液加工。一般的有机半导体材料只能溶于低极性的卤代溶剂，而这些卤代溶剂对人体以及环境危害大，不能大量使用，限制了有机半导体材料与器件的大量制备。解决这个问题的常用途径之一是在有机半导体中引入极性侧链，实现醇溶性，使其能够采用极性的醇类溶剂加工。

前期工作中，我们利用三芳基硼发展了 p-π*共轭 n-型高分子半导体。本文中，我们设计了基于三芳基硼的 n-型有机小分子半导体，并在不含极性侧链的情况下实现了材料的醇溶性，为发展环境友好的有机半导体材料提供了新思路。其化学结构如下图所示。由于中心硼原子的引入，该分子骨架具有大偶极，而且柔性很强，因此，虽然该分子不含极性侧链，但是可以溶解在醇类溶剂中，在正己醇中的溶解度达到 9 mg/mL。同时，该分子表现出 n-型性质，具有较低的 LUMO/HOMO 能级（-3.61/-5.73 eV）以及较高的电子迁移率（1.37×10^{-5} cm^2 V^{-1} s^{-1}）。我们将该分子作为电子受体材料，首次报道了醇加工的非富勒烯有机太阳能电池器件，初步能量转换效率为 1.03%。



14. Dynamics of telechelic lonomers with distribution of number of ionic stickers at chain ends

Shilong Wu, Shuang Liu, Zhijie Zhang, Quan Chen*

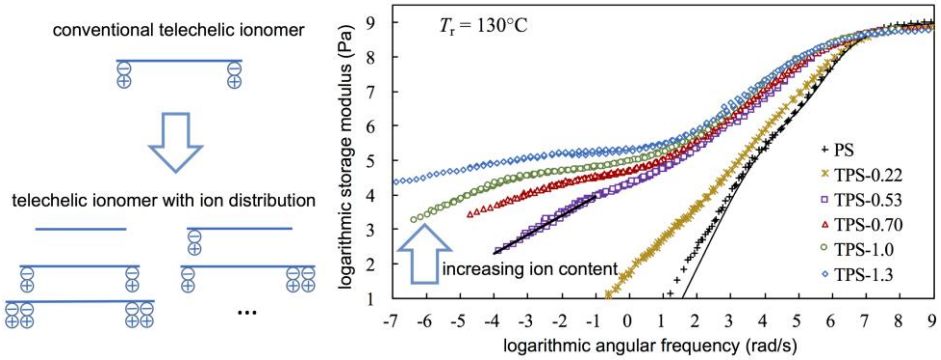
MACROMOLECULES, 52(6), 2265-2276, 2019.

离聚物是指含有少量离子基团的聚合物。其中，离子基团在高分子链中无规分布的无规离聚物最为常见，这类离聚物离子聚集的缔合能和松弛时间相对均一。而在实际应用中，通常需要通过拓宽缔合能的分布来实现材料的多时间尺度能量耗散，尽而提高材料的韧性。例如，我们熟知的商品化离聚物-沙林树脂（Surlyn）就包含不止一种类型的反离子（例如Na，K和Zn），赋予其在各种气候条件下的高韧性和抗冲击性。

为了实现缔合能的多时间尺度耗散，我们通过两步共聚反应合成了一类全新的**三嵌段且末端离子基团数具有一定分布**的遥爪型离聚物：磺化苯乙烯钠盐-苯乙烯-磺化苯乙烯钠盐（下图左所示），并通过流变学测试对该离聚物体系的动力学行为展开研究。

下图右显示了线性储能模量随着链末端平均离子数（从0到1.3）增加而演变的过程。从图中可以清楚地看到溶胶到凝胶的转变过程。凝胶点之上，体系的松弛模式与传统无规离聚物的松弛模式完全不同：紧随橡胶平台区域出现的不是末端松弛，而是幂律松弛。我们认为，该幂律区域是由单离子末端的连续解离引发多离子末端连接而成的溶胶链的松弛而导致的。

小结：本工作中我们设计制备了一类新型的具有末端离子分布的遥爪型离聚物，其末端的离子数分布导致了体系宽时间分布的松弛行为。该工作为制备多时间尺度能量耗散的离聚物提供了新的思路。



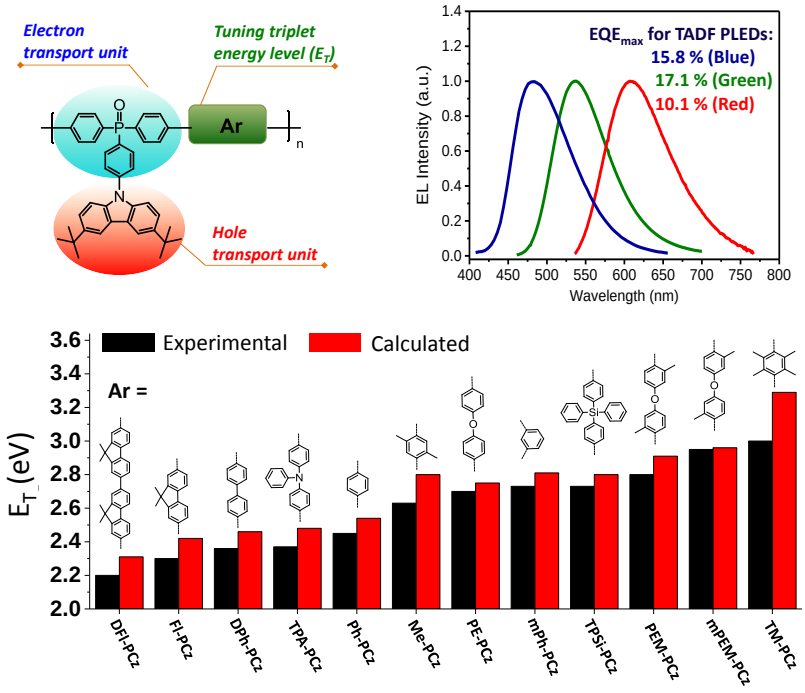
15. Bipolar poly(arylene phosphine oxide) hosts with widely tunable triplet energy levels for high-efficiency blue, green, and red thermally activated delayed fluorescence polymer light-emitting diodes

Shiyang Shao, Shumeng Wang, Xiushang Xu, Yun Yang, Jianhong Lv, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang

MACROMOLECULES, 52(9), 3394-3403, 2019.

相比于有机小分子的真空蒸镀工艺，基于高分子发光材料的有机电致发光器件具有可溶液加工的特点，是发展低成本、大尺寸显示和照明器件的主要方向之一。近年来，具有 TADF 效应的高分子发光材料体系受到高度关注，其突出优势在于能够利用热活化的反向系间窜越过程将三线态激子转变为单线态激子而发出荧光，从而无需使用含有贵金属的磷光材料即可实现 100%的器件内量子效率。但是，发展高效 TADF 高分子发光材料与器件面临的重要挑战在于，缺乏具有合适三线态能级和良好载流子传输性能的高分子主体材料。

有别于传统共轭高分子主体材料存在三线态能级较低（<2.70 eV）的问题以及非共轭高分子主体材料聚（N-乙烯基咔唑）（PVK）存在只能传输空穴的限制，我们报道了一类具有宽三线态能级调控窗口（2.20～3.01 eV）和双极传输特性的聚芳基膦酰高分子主体材料。特色在于采用咔唑为空穴传输单元、三苯基氧膦为电子传输单元，以具有不同共轭程度的芳香基团作为连接单元，通过调控连接单元的扭转角、共轭长度、连接方式和杂原子效应等，实现对其三线态能级的连续调控，使之适合用作绿光和红光 TADF 荧光染料的主体材料。基于该类高分子主体材料制备的蓝光、绿光和红光 TADF 高分子发光器件表现出优异的器件性能，其最大外量子效率（EQE）分别达到 15.8%，17.1%和 10.1%。（Macromolecules 2019, 52, 3394）



Macromolecules 2019, 52, 3394−3403

16. Improving active layer morphology of all-polymer solar cells by dissolving the two polymers

individually

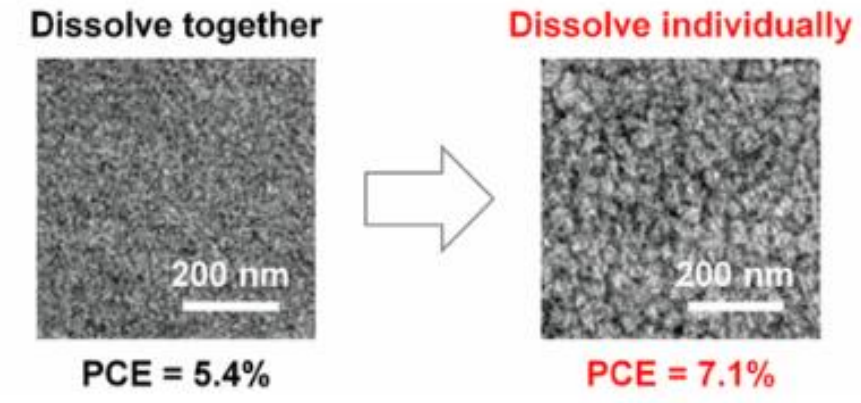
Ning Wang, Xiaojing Long*, Zicheng Ding, Jirui Feng, Baojun Lin, Wei Ma*, Chuandong Dou, Jun Liu*, Lixiang Wang*

MACROMOLECULES, 52(6), 2402-2410, 2019.

全高分子太阳能电池是其活性层由高分子给体和高分子受体共混组成，具有较优的热稳定性和机械稳定性，因此备受关注。全高分子太阳能电池的效率目前已突破 11%，但仍落后于高效的高分子给体/小分子受体型有机太阳能电池。而限制全高分子太阳能电池性能的主要原因是其较差的活性层共混形貌。虽说有较多的形貌调控方法，如热退火、溶剂退火、溶剂蒸汽退火和添加剂等，但这些常规的形貌调控方法却不能很有效的调控全高分子的共混形貌，这是由于全高分子链的扩散系数低，且链段较长容易发生缠结，导致其形貌不易调控。因此，发展和研究适合全高分子太阳能电池的形貌调控方法变得至关重要。

鉴于全高分子太阳能电池存在形貌难以调控的问题，刘俊课题组发展了一种适合全高分子太阳能电池的形貌调控方法。在器件制备过程中，通过将给体材料和受体材料分开溶解的方式，并利用高分子扩散慢的特点，以此提高共混薄膜中分子堆积的有序性以及相区纯度，继而提高全高分子太阳能电池的器件性能。

将上述方法应用于 J61:PBN-10 体系，相比于传统的方法，通过分开配制给/受体溶液，形貌的有序性和相区纯度提高，从而改善了电荷传输和抑制了双分子的复合，器件效率由 5.36%提高至 7.09%。并且将该方法应用于多个全高分子体系，器件性能均得到了不同幅度的提升，证明了该方法具有一定的普适性。为全高分子太阳能电池形貌优化提供了一种简单且有效的方法。

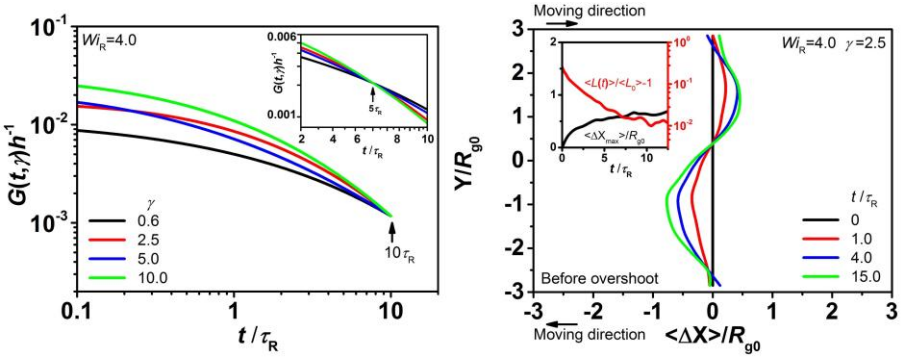


17. Nonlinear rheological behaviors in polymer melts after step shear

Yongjin Ruan, Yuyuan Lu*, Lijia An*, Zhen-Gang Wang*

MACROMOLECULES, 52(11), 4103-4110, 2019.

阶跃剪切是反映高分子流体缠结效应的基本实验之一。四十年来，学者们对此做了广泛而深入的理论、实验和模拟研究，以期解释缠结效应的本质。虽然 Doi-Edwards“管子模型”成功解释了阶跃剪切实验中松弛模量可进行应变和时间的变量分离以及不同阶跃应变的约化松弛模量呈现出重叠时间等现象，但是近期高分子流变学实验所发现的熔体破裂和约化松弛模量重叠时间接近解缠结松弛时间等结果却质疑了“管子模型”中的平均场和 Rouse 松弛动力学假定。为解决理论与实验间的争议，安立佳课题组利用分子动力学模拟研究了快速和中等速率下，阶跃剪切后缠结高分子流体的演化和松弛行为，探讨了链构象、应力响应和流场分布等性质，并与“管子模型”和相应的实验研究进行了比较，如图所示：



Macromolecules, 52(11): 4103-4110, **2019**

模拟结果表明：阶跃剪切后，体系约化松弛模量的可重叠时间与原始链轮廓长度恢复至平衡态长度的时间相当，均远大于 Rouse 时间τ_R；被拉伸原始链的回缩过程呈现两步松弛；缠结高分子流体的熔体破裂现象是客观存在的；链间拓扑结构（高分子链间的相对位置）主要决定了熔体破裂位置和最大破裂幅度。因此，快速大形变后原始链的拉伸与取向是耦合的，原始链的松弛行为并不符合 Rouse 松弛动力学；熔体破裂现象反映出缠结高分子流体缠结网络的结构和动力学异质性。这些结果有助于我们重新构建缠结高分子流体的非线性流变学理论。

18. Probing the polymer anomalous dynamics at solid/liquid interfaces at the single-molecule level

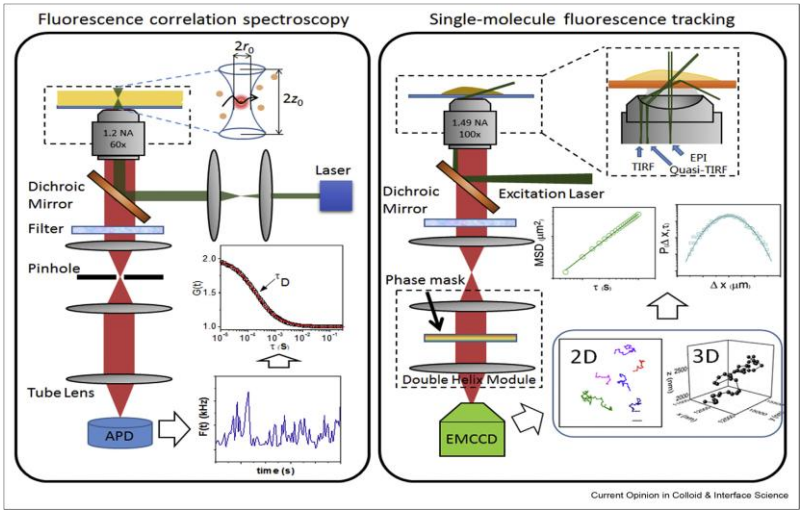
Quan Niu, Dapeng Wang*

CURR OPIN COLLOID IN, 39, 162-172, 2019.

高分子在固液界面的动力学涉及多个应用领域，在生物材料、生物传感器、表面催化、润滑和高分子加工等领域扮演着重要角色。关于分子运动，在最为经典也最为熟知的布朗运

动中，分子位移符合高斯分布且均方位移与运动时间成正比。但研究者们随后发现在复杂环境下，如在纳米尺度下存在不均匀性的固液界面，分子运动为非高斯分布或存在时空上的异质性。然而，传统常规实验技术很难从分子层面探察解释分子动力学的异常现象。随着空间和时间分辨率的提高，单分子荧光技术的快速发展使得在单分子水平上的界面动力学研究成为可能，并展现出独立分析扩散、吸附和解吸附等基本过程的能力。

针对单分子荧光技术在探测高分子固液界面动力学中的应用，并结合课题组的最近系列研究工作，王大鹏课题组对该领域的研究进行了系统的回顾与展望。介绍了目前主要采用的两种单分子技术手段（荧光相关光谱与单分子追踪法）的原理与实现途径，并进一步综述了近年来利用单分子技术考察高分子在固液界面的物理吸附/解吸附动力学的研究进展。其中单分子追踪方法提供了关注分子的时空序列，而不是系综平均后的结果，真正实现了直接从单分子层面观测分子的运动。近来，王大鹏课题组发展的三维单分子追踪技术，为高分子在固液界面的动力学研究提供了更真实且实时的检测手段。运用单分子荧光技术发现，高分子在固液界面的异常扩散符合“连续时间随机游走（Continuous Time Random Walk）”模型统计规律，并不符合高斯分布。



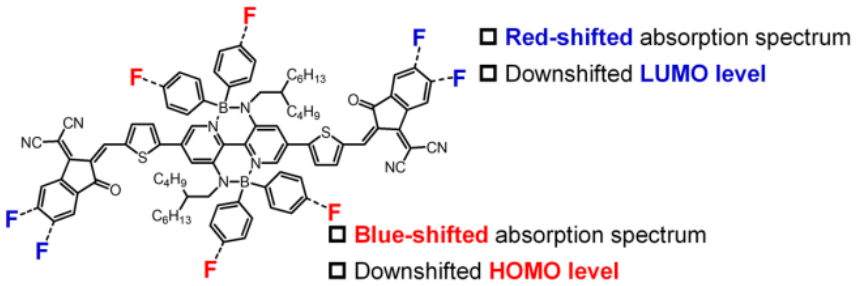
目前单分子技术检测的结果表明，单分子层面的动力学行为相比于基于时空系综平均的结果，表现出不同的异质性与非高斯特征。这意味着尽管目前的经典高分子理论从系综角度可以解释很多现象，但是当涉及到少量高分子或稀有的动力学行为引发的非高斯过程时，很可能导致许多意想不到的现象发生。因此，充分利用并结合，单分子荧光技术、深度学习技术、理论和统计物理学的优势，应该能够为经典高分子物理问题提供新的见解与认知。

19. Effect of fluorine substitution in organoboron electron acceptors for photovoltaic application

Fangbin Liu, Jun Liu*, Lixiang Wang*

ORG CHEM FRONT, 6(12), 1996-2003, 2019.

有机硼化学是一种设计开发有机共轭材料的重要方法，尤其在调控有机光电材料的电子结构和光电性质方面。相对于经典的稠环分子受体材料，具有有机硼中心核的小分子受体材料具有 LUMO 离域而 HOMO 定域的独特电子结构，表现出覆盖紫外-可见光-近红外区域的宽吸收光谱，并实现优异的光伏性能。有机硼电子受体材料表现出独特的光点性质，发展成为一类新型光伏受体材料。因此，研究该类电子受体材料的化学结构-光电性质-器件性能之间的关系对设计开发高性能的电子受体材料具有非常重要作用。



本工作中，我们系统研究了氟原子取代对有机硼电子受体材料的光电性质和有机太阳能电池性能的影响。通过氟原子分别引入到有机硼电子受体的中心核和端基，我们设计合成了两个小分子电子受体，从而实现分子的中心核氟化和端基氟化。分子中心核氟化引起分子 HOMO 能级下降而不影响 LUMO 能级，和吸收光谱蓝移；端基基团氟化引起分子分子 LUMO 能级下降而不影响 HOMO 能级，和吸收光谱红移。氟原子引入到分子中心核和端基都会显著提高有机硼电子受体的结晶性。受到活性层中大尺寸相分离的影响，端基氟化分子表现出较差的光伏性能；而中心核氟化几乎不影响分子的光伏性能。因此，氟化策略能够实现有机硼电子受体材料的光电性质和器件光性能的有效调控。

20. Mechanical and slow-released property of poly(acrylamide) hydrogel reinforced by diatomite

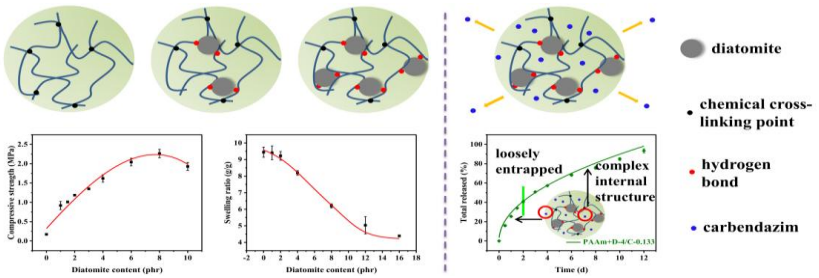
Jianhua Lv, Bin Sun, Jing Jin*, Wei Jiang*

MAT SCI ENG C-MATER, 99, 315-321, 2019.

水凝胶是由亲水性高分子构成的能够吸水而不溶于水的三维网络，被广泛应用于多种领域。由于其内部含有大量水分子，在某种程度上降低了水凝胶的力学性能，从而限制了其应用范围，因此需要对其力学性能进行改善。而天然材料硅藻土，是一种带有独特三维结构的二氧化硅，其高比表面积、低密度、高孔隙率、优异的机械强度等常被应用于催化、填料和载药领域。本工作主要通过将硅藻土添加到丙烯酰胺单体溶液，利用过硫酸钾引发，合成硅

藻土复合丙烯酰胺水凝胶，从而提高水凝胶的力学性能。并且通过负载药物 carbendazim，实现药物缓释，减少药物损失和浪费，提高药物利用率。

丙烯酰胺作为水凝胶常用单体，其酰胺基具有较好的亲水性，能够赋予水凝胶一定的吸水性，同时酰胺键之间的氢键相互作用也赋予其一定的力学性能。本文选用具有独特三维结构的硅藻土作为填料，研究其对于丙烯酰胺水凝胶力学性能的影响。结果表明，硅藻土含量在 8phr 以内，随着硅藻土含量的增加，其力学性能上升；拉伸性能和压缩性能在硅藻土含量添加至 8phr 时，分别提升 2 倍和 13 倍；但是其透明度和吸水率随着硅藻土含量的增加而降低。Carbendazim 作为模型药物添加至硅藻土复合水凝胶，并且研究其释放性能和动力学，发现硅藻土复合丙烯酰胺水凝胶能够有效降低 carbendazim 的释放速率，从而提高其药物利用率。我们通过将硅藻土添加到丙烯酰胺水凝胶，证明硅藻土可以有效提高丙烯酰胺水凝胶的力学性能，并且提高 carbendazim 的利用率。考虑到其更广泛的应用，可以将硅藻土复合丙烯酰胺水凝胶应用至生物医用材料以提高药物利用率和降低药物损失。



Materials Science and Engineering: C, 99, 315-321, **2019**

21. Preparation and in situ chain-end-functionalization of branched ethylene oligomers by monosubstituted alpha-diimine nickel catalysts

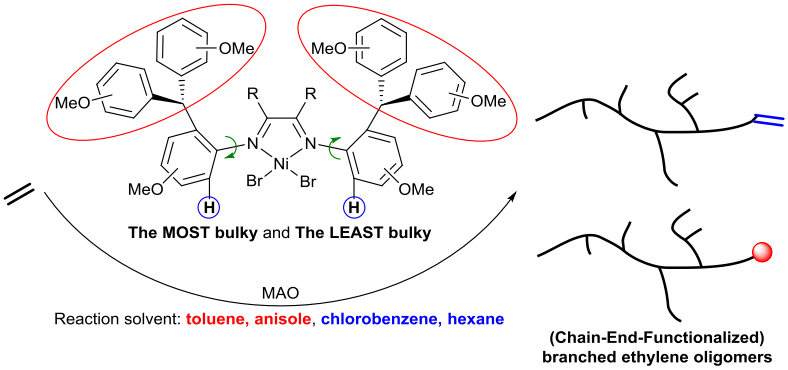
Xin Ma, Xiaoqiang Hu, Yixin Zhang*, Hongliang Mu, Lei Cui, Zhongbao Jian*

POLYM CHEM-UK, 10(20), 2596-2607, 2019.

常用的商业化聚乙烯包括高密度聚乙烯（HDPE）、线性低密度聚乙烯（LLDPE）以及低密度聚乙烯（LDPE）。这三种聚乙烯通常用作热塑性材料，其分子量可达 5×10^4 g mol^{-1} 以上。相比之下，低分子量（$10^3 < M_n < 5\times10^3$ g mol^{-1}）高支化度的乙烯低聚物在润滑油添加剂、表面改性剂等方面具有良好的应用价值，但是相关研究进展缓慢。因此，探索高度支化聚乙烯的合成方法具有极高的研究价值。

α-二亚胺镍/钯催化剂具有独特的链行走机制，可以用于合成高度支化的聚乙烯。通过改变 N-芳基上的空间位阻以及邻位取代基的数量，可以改变聚乙烯的支化度。为了调控聚乙

烯的支化度和分子量，简忠保课题组提出结合最大位阻和最小位阻取代基的策略，将大位阻的二苯甲基（$CHPh_2$）和小位阻的氢（H）基团同时引入 α-二亚胺镍/钯催化剂。其中，大位阻二苯甲基能够提供空间位阻，以增加催化剂的热稳定性，而小位阻氢则提供一个开放的环境，以便于链转移 α-二亚胺镍催化剂；体系表现出较高的热稳定性和聚合活性（10^7 g mol^{-1} h^{-1}），通过改变聚合温度（-10 ℃~70 ℃），可以制备高度线性的聚乙烯塑料、高度支化的蜡状或油状的乙烯低聚物。此外，生成的高度支化聚乙烯末端双键可以被铝试剂原位活化，与芳香性溶剂（甲苯和苯甲醚）发生傅克烷基化反应，形成末端功能化。



该工作利用热稳定性良好的 α-二亚胺镍催化剂实现了低分子量、高支化度乙烯低聚物的有效制备。值得注意的是，该 α-二亚胺镍催化剂还可以直接利用溶剂作为官能团来实现乙烯末端的原位功能化。

22. Syndioselective polymerization of vinylnaphthalene

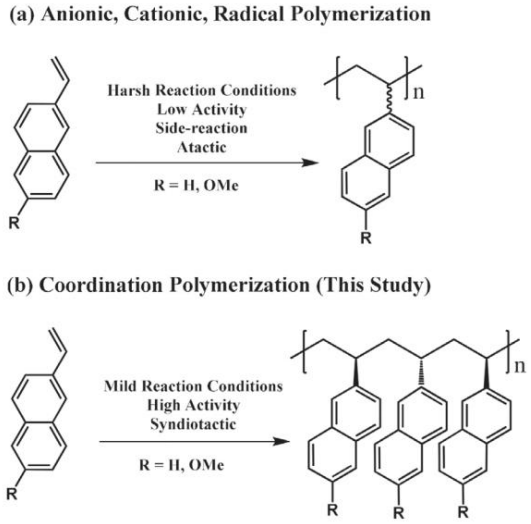
Shihui Li, Fangbing Yan, Zhen Zhang, Yanli Dou, Wanxi Zhang　Dongmei Cui*

MACROMOL RAPID COMM, 40(12), 1900061, 2019.

与无规聚合物相比，立构规整的聚合物具有独特的物理和化学性能。配位聚合方法能够有效地控制聚合过程中的立体化学，是合成立构规整的聚合物最广泛应用的方法。目前已经有报道使用第三或第四族金属催化剂催化苯乙烯类单体的立构选择性聚合，其中部分催化体系对含有烷氧基、烷硫基、胺基或卤原子的极性单体都具有很好的耐受性。尽管乙烯基萘具有与苯乙烯相似的结构，但与苯基不同的是萘基的电子云分布不均匀，使得其在聚合过程中容易发生一系列亲核或亲电的副反应。目前仅有几例关于自由基、阴离子或阳离子催化乙烯基萘聚合的报道，但聚合反应活性较低且产物都是无规聚合物，乙烯基萘的配位聚合研究仍属空白。

为了抑制乙烯基萘在聚合过程中的副反应，崔冬梅课题组设计了一系列半夹心型稀土金

属双烷基配合物用于乙烯基萘配位聚合。采用三甲基硅基茏配位的钪双烷基化合物（**1**）催化聚合，所得聚 1-乙烯基萘和聚 2-乙烯基萘的分子量分布较宽，该体系对甲氧基取代的极性乙烯基萘单体没有聚合活性。在催化剂侧基上引入具有路易斯碱性的吡啶基配体（**2a**）能够有效抑制单体中萘环与强路易斯酸性的中心金属作用，分子量分布变窄，且该体系对 2-甲氧基-6-乙烯基萘的聚合活性有一定程度的提升，所得聚合物都具有完美的间同规整性。将中心金属替换为路易斯酸性更弱的镥（**2b**）或钇（**2c**）时，聚合反应的可控性进一步提高。其中 **2c** 在 1.5 分钟内即可催化 750 倍 2-乙烯基萘聚合达到 68%的转化率，所得聚合物分子量达到 13.5 万，分子量分布为 1.35；**2c** 在 5 分钟内可以催化 300 倍 2-甲氧基-6-乙烯基萘聚合达到 90%的转化率，分子量达到 11.0 万，分子量分布为 1.60。



Scheme 1. Comparison of vinylnaphthalene polymerization via different methods.

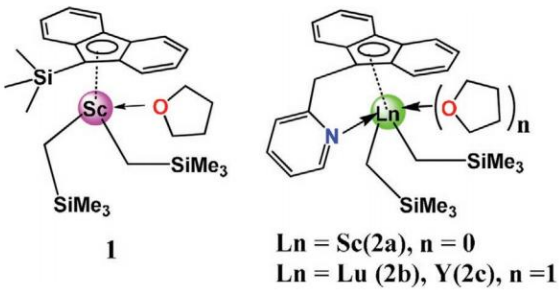


Figure 1. Rare-earth metal dialkyl precursors.

本文报道了首个稀土配合物催化乙烯基萘类单体的完美间规选择性聚合。催化剂中的吡啶侧基能够有效降低催化剂中心金属的路易斯酸性，进而抑制乙烯基萘类单体聚合过程中的副反应，同时也能提高催化剂对极性基团的耐受性。

23. Giant vesicles encapsulating aqueous two-phase systems: From phase diagrams to membrane

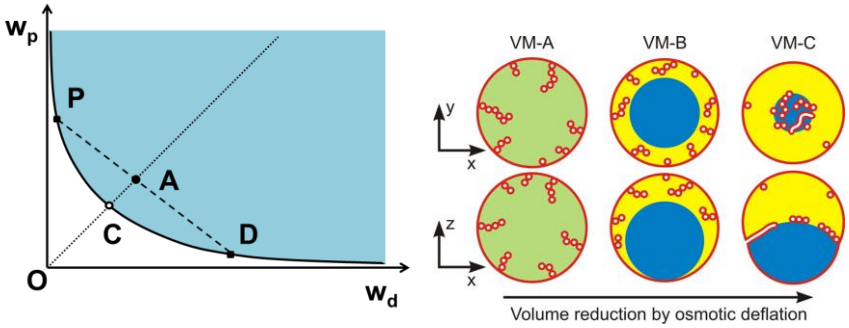
shape transformations

Yonggang Liu*, Reinhard Lipowsky, Rumiana Dimova*

FRONT CHEM, 7, 213, 2019.

本文综述了我们小组有关装载有可相分离高分子的巨型单层囊泡形状变化的研究进展，包括双水相系统的相分离及其引起的巨型单层囊泡的形状变化。

当聚合物浓度超过某一临界值时，由葡聚糖和聚乙二醇组成的混合水溶液会发生相分离。首先总结了测定葡聚糖—聚乙二醇双水相系统相图的浊点滴定法、密度法和体积排除色谱法，进一步研究了相分离后得到的两相之间的界面张力，发现界面张力在远离相分离临界点处的标度关系指数1.50与平均场理论预测的3/2一致，而在临界点附近的标度关系指数1.67远大于 Ising 模型预测的 1.26，这一偏离是由葡聚糖在两相的分子量分级导致的。



Front. Chem. 7, 213, 2019

研究了装载有葡聚糖—聚乙二醇双水相系统的巨型单层囊泡在失水收缩时膜的形状变化。两个水相在膜上的润湿性取决于膜的组成和高分子溶液相分离程度，囊泡收缩时释放出的多余膜面积会导致囊泡出芽。更为奇特的是，囊泡内部会自发形成很多稳定的纳米管道，表明管道两侧因化学环境不对称产生了较大的自发曲率。这些管道的空间分布与水相的润湿性相关：在聚乙二醇富集相完全润湿膜时仅存在于聚乙二醇富集相，而在聚乙二醇富集相部分润湿膜时会粘附到两相界面处。利用激光共聚焦显微镜观测的囊泡图像，用三种不同的方法得到了 2 种不同磷脂组成模型生物膜的自发曲率，与理论和计算模拟结果一致。

我们的研究建立了生物膜的微观形状与高分子—生物膜相互作用的联系。

24. Reversible addition and hydrogenation of 1,1-diphenylethylene with a barium complex

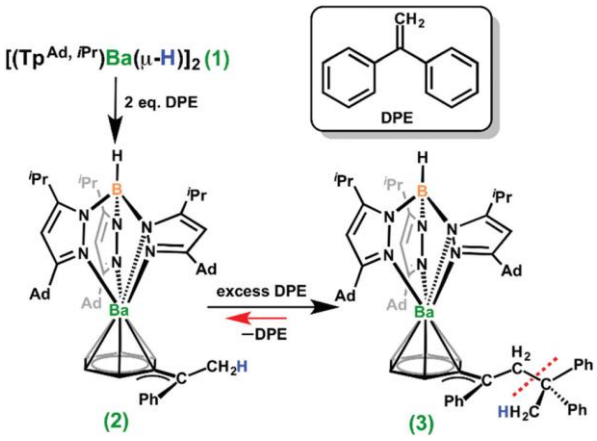
Xianghui Shi*, Jianhua Cheng*

DALTON T, 48(24), 8565-8568, 2019.

催化加氢反应是精细化工和药物合成过程中最常用的合成方法之一，一直受到人们的关

注。在过去的 50 年里，加氢催化剂主要依赖于贵金属催化剂，特别是含有贵金属钯、钌、铑及铱的化合物；但这些金属储量稀少、价格昂贵，不能完全满足化学工业的需求。然而，碱土金属由于价廉、低毒的特点，具有很大的应用前景。

我们采用双核金属钡氢化物[(Tp^{Ad,iPr})Ba(μ-H)]$_2$ 与二当量或过量的 1,1-二苯乙烯反应，分别得到一元加成产物 [(Tp^{Ad,iPr})Ba(η^6-Ph)C(Ph)Me] 和二元加成产物 [(Tp^{Ad,iPr})Ba(η^6-Ph)C(Ph)CH$_2$C(Ph)$_2$Me]，两者存在可逆平衡反应。随着 1,1-二苯乙烯浓度的增加、反应温度的降低（或添加少量的四氢呋喃），上述平衡反应将会朝着二元加成产物的方向进行。



Dalton Trans., **2019**, *48*, 8565-8568

另外，重碱土金属钡氢化物[(Tp^{Ad,iPr})Ba(μ-H)]$_2$ 可以在温和的条件下（30℃, 6 atm H_2,）较快地催化 1,1-二苯乙烯加氢反应；在 5 mol% 催化剂条件下，12 小时内可实现完全氢化。我们还发现：在反应溶剂中加入少量四氢呋喃，可以加速催化反应的进程，但同时会有少量的二聚体的生成。

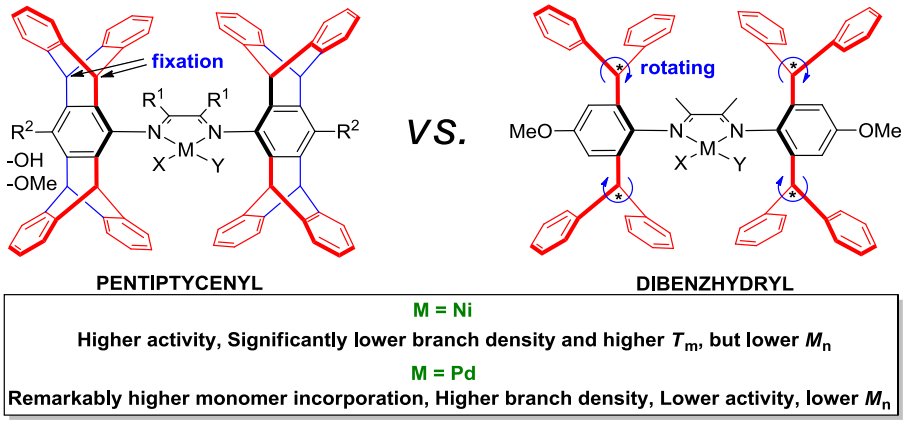
25. Pentiptycenyl substituents in insertion polymerization with alpha-diimine nickel and palladium species

Yudan Liao, Yixin Zhang, Lei Cui, Hongliang Mu, Zhongbao Jian*

ORGANOMETALLICS, 38(9), 2075-2083, 2019.

过渡金属催化的配位−插入烯烃（共）聚合在过去几十年中引起了很大的关注，并在学术界和工业界取得了极大的成功。与早期基于前过渡金属的齐格勒/纳塔催化剂、茂金属催化剂以及限制几何构型的催化剂相比，Brookhart 的 α-二亚胺 Ni（II）和 Pd（II）催化剂是后过渡金属催化剂的关键突破之一。然而，传统的 α-二亚胺 Ni（II）和 Pd（II）催化剂在高温下容易失活，热稳定性较差，极大地限制了其在工业应用上的可行性。

针对传统 α-二亚胺 Ni（II）和 Pd（II）催化剂存在的问题，简忠保课题组采用“刚性位阻、取代基回拉效应”的催化剂合成策略，设计了一类以五蝶烯取代基为核心的 α-二亚胺 Ni（II）和 Pd（II）催化剂。该类 Ni（II）催化剂体系在催化乙烯聚合（20-80 ℃）时，催化活性（（0.64-3.74）× 10^6 g mol^{-1} h^{-1}）、聚合物分子量（（1.1-37.7）× 10^4 g mol^{-1}）、支化度（6-55 / 1000C）以及熔点（94-135 ℃）都可以在很宽的范围内调进行节。另外，Pd（II）催化剂体系在乙烯聚合中显示出不同的催化活性（（1.4-54.7）× 10^4 g mol^{-1} h^{-1}）和聚合物分子量（（0.8-39.6）× 10^4 g mol^{-1}），但是聚合物的支化密度（62-72 / 1000C）与 Ni（II）体系的相似。此外，该类 Pd（II）催化剂体系在乙烯和丙烯酸甲酯的共聚合中表现出 1.0-4.1 mol%的高丙烯酸甲酯插入率。



该工作创新点主要表现在：（1）设计了一类以五蝶烯 N-芳基取代基为核心的 α-二亚胺 Ni（II）和 Pd（II）催化剂，且证明该五蝶烯 N-芳基取代基结合了经典的二苯甲基取代基和二苯并二烯骨架的优良特征；（2）合成的 α-二亚胺 Pd（II）催化剂体系，有效解决了大位阻 α-二亚胺 Pd（II）催化剂体系插入率低的问题。

26. Structural and physicochemical properties and biocompatibility of linear and looped polymer-capped gold nanoparticles

Yanqiu Du, Jing Jin*, Haojun Liang, Wei Jiang*

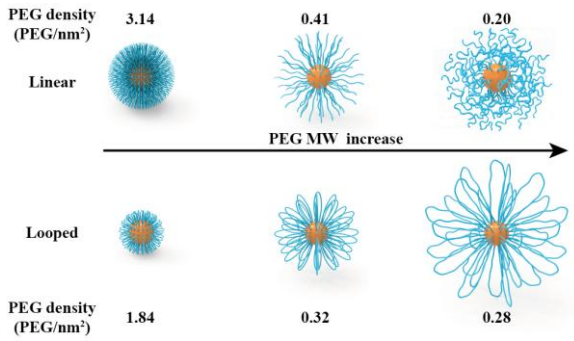
LANGMUIR, 35(25), 8316-8324, 2019.

生物材料与生物环境如血液等接触时，由于蛋白质电晕现象，使其丧失了特异功能以及引起一系列生理反应。为解决这些问题，主要采取的方法就是对于高分子材料的表面进行改性。目前的研究大多是基于在材料表面构建线型聚合物刷抗污层。本课题组前期研究发现，在材料表面构建环状 PEG 聚合物刷比线型 PEG 聚合物刷拥有更加优异的抗蛋白吸附能力。

此外，Benetti 课题组成功合成了环状聚合物，利用聚合物上的一个反应位点将其接枝到平面基底的表面，研究发现，环状聚合物具有更好的润滑性，接枝密度更高，抗污性能更好等优点，为环状化合物在生物领域的应用提供了新的途径。

本工作基于课题组前期的研究基础上，将环状构象的概念引入到纳米粒子的表面，主要的研究内容如下：通过金-硫键，将不同分子量的 PEG-SH 和 SH-PEG-SH（1, 5, 10 kDa）引入到 AuNPs 表面，制备了 Au@PEG-1k(linear)，Au@PEG-5k(linear)，Au@PEG-10k(linear)，Au@PEG-1k(looped)，Au@PEG-5k(looped)，和 Au@PEG-10k(looped)六组样品。对于六组样品的尺寸，接枝密度，胶体稳定性，亲水性，生物相容性以及细胞毒性进行了探究。研究结果表明，对低分子量的 PEG（1k，5k），较 linear 构象的聚合物层相比，looped 构象的聚合物层更薄和密度更低。对高分子量的 PEG（10k），looped 构象的聚合物层反而更厚，接枝密度也越大。此外，研究结果发现，looped 构象能够使得纳米粒子在溶液中具有更好的胶体稳定性和更好的亲水性，由此赋予材料优异的生物相容性。

聚合物层的构象对于纳米粒子的理化性质至关重要，环状构象的引入能够使得纳米粒子在更加复杂的生理环境中拥有优异的胶体稳定性，为构建功能化载体提供了一定的应用基础。同时，环状构象良好的亲水性和抗蛋白吸附性质也为构建的纳米粒子在生物医用方向提供了更好的应用前景。



Langmuir, 35(25), 8316-8324,**2019**

27. Effect of the self-assembled structures of hydrated polyzwitterionic and polyanionic brushes on their self-cleaning capabilities

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

LANGMUIR, 35(20), 6669-6675, 2019.

聚电解质是一类具有正离子、负离子或者两性离子重复单元的高分子，由于带电基团与水具有很强的亲和作用，使得大部分聚电解质具有超亲水属性。其中两性离子聚电解质由于

同时集合了阴离子和阳离子，具有更强的亲水作用，已经被广泛应用于构建抗生物粘附的表面。生物细胞膜具有天然的抗粘附和自清洁的作用，这正是由于细胞膜的磷脂分子的头部是由磷酸胆碱两性离子基团构成。受细胞膜自清洁现象的启发，近些年研究人员通过在固体表面接枝两性离子聚电解质来构造自清洁的表面，这些表面能够在水的帮助下自动清除掉在干燥状态下粘附的油污。比如 Takahara 和其合作者研究了接枝了聚两性离子 poly(2-methacryloyloxylethyl phosphorylcholine) (PMPC)的毛刷表面的自清洁行为。然而令人惊讶的是他们同时发现接枝了聚阴离子 poly(3-sulfopropyl methacrylate potassium salt) (PSPMK)的毛刷表面也具有很强的自清洁作用。由于目前对于不同类型聚电解质毛刷的微观结构和自清洁作用的机理尚不清楚，导致对不同条件下比如带电基团的属性、接枝密度和接枝长度的自清洁行为规律认识还不清楚，限制了设计具有更优异性能的自清洁表面。

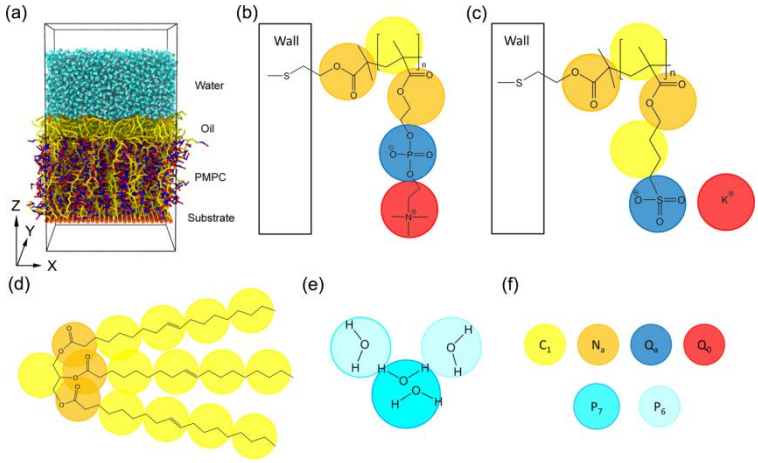


Figure 1. Snapshot of the coarse-grained model.

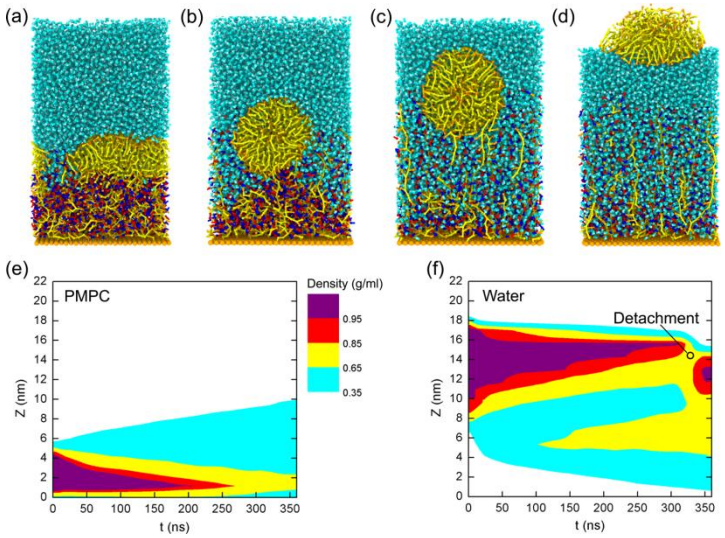


Figure 2. Self-cleaning process on PMPC surface.

因此，我们利用粗粒化模型和极化 MARTINI 力场结合 GPU 加速的分子动力学方法，分别对接枝了聚两性离子 PMPC 和聚阴离子 PSPMK 的表面进行了模拟研究。我们构建了显含

电荷的粗粒化模型（如图 1 所示），在该模型体系中自下而上分别是基底、PMPC 或 PSPMK 毛刷、油层和水层。我们在模拟中重现了接枝聚电解质毛刷表面产生自清洁作用的过程（如图 2 所示），我们发现自清洁作用是由于聚电解质分子中离子的超亲水性，使得水分子渗透到表面接枝的聚电解质分子层中，进而与离子发生水和作用，促使油污分子与毛刷表面剥离。

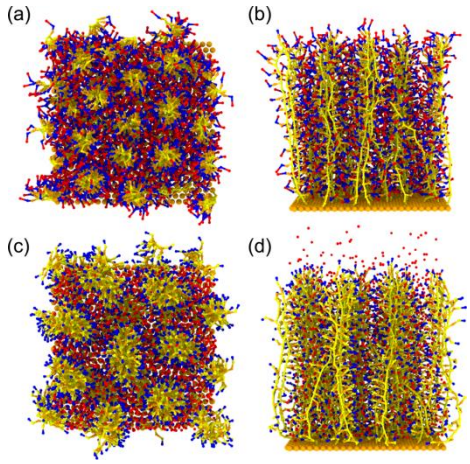


Figure 3. Snapshots of PMPC (a-b) and PSPMK (c-d) brushes under hydration state.

此外，我们还考察了聚两性离子和聚阴离子的毛刷微观结构。我们发现聚阴离子由于分子链上相同电荷的静电排斥作用和含碳主链的疏水作用共同导致了束状结构的产生。而对于聚两性离子，由于两性离子之间的强离子对相互作用使得接枝分子形成交联网络状结构。我们利用自清洁作用发生的时间来衡量自清洁能力的强弱，也就是发生的时间越短，自清洁能力越强。通过进一步的研究发现，两种类型的电解质毛刷的自清洁能力都会随着接枝密度的增加而增强。其中在较低的接枝密度下，聚两性离子由于交联网络结构具有更均匀的密度分布，因此具有比聚阴离子毛刷更强的自清洁作用。而在较高的接枝密度下，由于静电排斥作用，聚阴离子毛刷具有更高的横向压力张量，在排斥作用下具有比聚两性离子毛刷更强的自清洁能力。我们的模拟结果不仅有助于理解不同条件下，聚电解毛刷表面的自清洁行为，还有助于实验上设计具有更优异性能的自清洁毛刷表面。

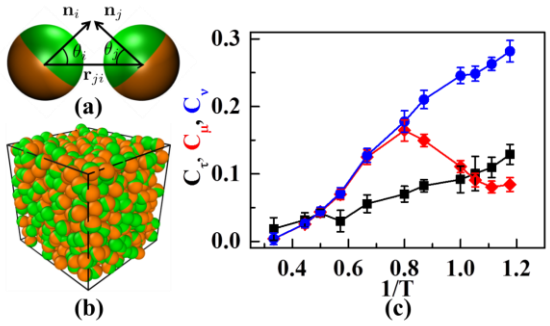
28. Coupling and decoupling between translational and rotational dynamics in supercooled monodisperse soft Janus particles

Qingzhi Zou, Zhanwei Li, Youliang Zhu, Zhaoyan Sun *

SOFT MATTER, 15(16), 3343-3352, 2019.

玻璃材料在自然界、工业生产以及日常生活中广泛存在，关于玻璃态和玻璃化本质的研究一直是凝聚态物理领域的重要挑战之一。在接近玻璃化转变点时，平动动力学和转动动力

学均变慢，但两者变慢的程度呈现明显的差异，即两者之间存在非耦合关系。在高温非过冷区，平动扩散系数（D_T）或转动扩散系数（D_R）正比例于T/η（T 为温度、η为粘度），这一行为与 Stokes-Einstein（SE）和 Stokes-Einstein-Debye（SED）关系保持一致。实验研究发现，在低温过冷区，转动扩散系数D_R仍然正比例于T/η，但是平动扩散系数D_T表现出非线性依赖关系即$D_T \sim (T/\eta)^{\xi_t}$，其中，$\xi_t < 1$。与这些实验结果不同，模拟研究发现，平动扩散系数$D_T$仍然正比例于$\mathrm{T}/\eta$，但是转动扩散系数$D_R$表现出非线性依赖关系即$D_R \sim (T/\eta)^{\xi_t}$，其中，$\xi_r < 1$或者$\xi_r > 1$取决于玻璃质液体的各向异性。平动动力学和转动动力学之间的非耦合关系及其背后的物理本质等问题仍然不清楚。研究各向异性胶体玻璃质液体平动和转动的非耦合行为将有助于人们深入理解各向异性玻璃质液体体系玻璃化转变的本质。



Soft Matter, 15, 3343-3352, 2019

在本研究中，我们采用具有表面各向异性特征的软两面神胶体粒子模型来模拟各向异性玻璃质液体（如图 a 所示）。文献结果表明，单分散两面神胶体粒子聚集形成有序晶态或者无序玻璃态的能力受补丁大小β、粒子之间的吸引强度G等因素的影响。在较弱的吸引强度下，单分散两面神胶体粒子聚集形成了多种有序的紧密堆积结构，典型的聚集态结构包括塑性 FCC 晶体、塑性 BCC 晶体以及四方柱状晶体。增加粒子之间的吸引强度，单分散的两面神胶体粒子有序的晶体结构受到强烈抑制而变成无序态（如图 b 所示）。因此，我们通过适当增加粒子之间的吸引强度来抑制单分散两面神胶体粒子形成有序的结晶态。在本研究中，我们系统地研究了软两面神胶体粒子体系平动动力学和转动动力学变慢行为。

研究结果表明，平动松弛和转动松弛都快速变慢，两者之间的关联系数C_τ随温度的降低而增加（如图 c 所示），表明平动松弛和转动松弛之间的耦合程度随温度的降低而增加。平动运动性与转动运动性的关联系数C_μ随温度降低而先增加后减小，这表明在接近玻璃化转变

点时，平动扩散和转动扩散之间的耦合程度随温度的降低而减小（如图 c 所示）。我们的研究发现，平动扩散和转动扩散之间耦合程度的降低，是由于随着温度的降低两面神胶体粒子平动运动性受到抑制而转动运动性受到促进所导致。此外，平动运动性与重取向运动性的关联系数C_v随温度降低而增加，表明平动扩散和重取向扩散之间的耦合程度随温度的降低而增加（如图 c 所示）。

29. Managing intramolecular energy transfer in well-defined polyfluorenes grafting one/two orange emissive groups on central or terminal fluorene unit

Bing Yao, Shuren Zhang, Hongmei Zhan*, Zhiyuan Xie, Yanxiang Cheng

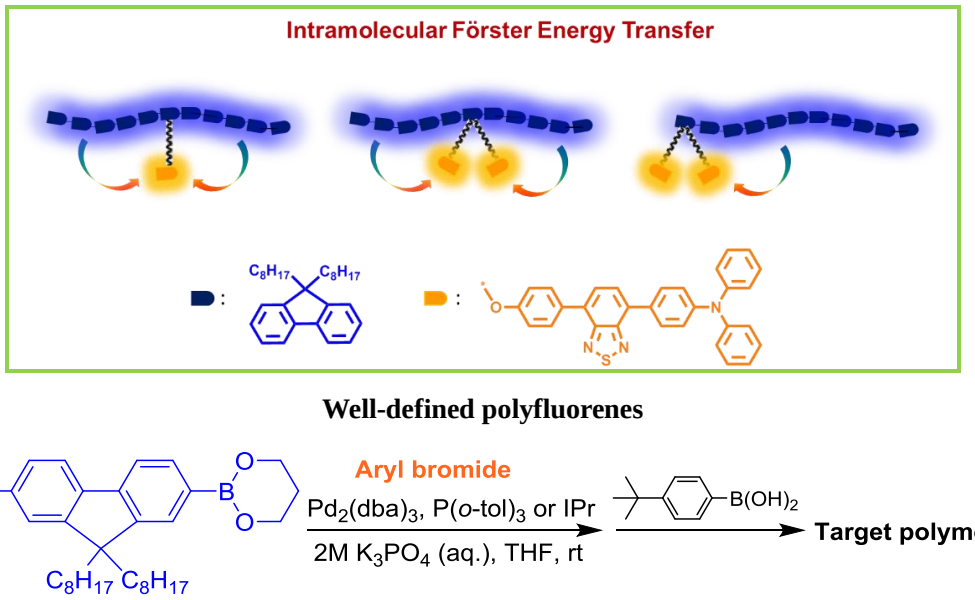
POLYMER, 168, 36-43, 2019.

聚芴是一类高荧光量子效率的蓝光聚合物材料，通过引入不同颜色的染料单元，可以实现单色和全色发光，结合其稳定的刚性结构，使得聚芴及其共聚物具有实际应用潜力。聚芴类共轭聚合物主要通过 Suzuki 等偶联缩聚反应制备，这类聚合反应条件温和并可容忍多种活性官能团，所用催化剂和单体相对稳定且易获得，但由于反应遵循逐步聚合机理，不能有效控制聚合物的分子量和分散度，结构不明确，难以确定聚合物中染料单元的确切位置、真实含量及准确分析和理解聚合物结构和性能关系。因此完善和发展共轭聚合物合成方法应该是改善其性能的有效手段。

本论文选择高光致发光效率的 2,1,3-苯并噻二唑衍生物为橙光染料单元，通过其溴化物与 $Pd_2(dba)_3$/三(邻甲基苯基)膦[P(*o*-tol)$_3$]或氮杂环卡宾(IPr)辅助配体氧化加成，原位法合成含橙光基团的芳基钯配合物，以其为引发剂，利用 Suzuki-Miyaura 催化剂转移聚合反应(SCTP)制备了一系列结构明确的含橙光基团的聚芴，其中，一个或两个橙光基团通过烷基链接枝于位于中心或端基的芴单元上。通过改变橙光基团的含量和位置，深入考察了从聚芴主链到橙光基团的能量转移过程及其对聚合物光电性能的影响。

通过 MALDI-TOF 分析证实了聚合物主链仅包含一个带有染料单元的片段，说明钯催化聚合过程为催化剂转移聚合机理。通过 PL 和 EL 光谱研究表明：两个橙色基团接枝于中心芴单元侧链上和聚合物分子量较低时，从聚芴骨架到橙光基团的能量转移更有效。 在这种情况下，聚芴骨架的蓝色发射几乎被淬灭，聚合物表现出明显的橙色 EL 发射。 相反，在高分子量聚合物中发生了不完全的能量转移，导致了暖白色 EL 发射。该项工作实现了通过合理控制分子内能量转移过程有效调节聚合物的发光性质，这对于开发单色和白光发射的聚合物

是十分有利的。



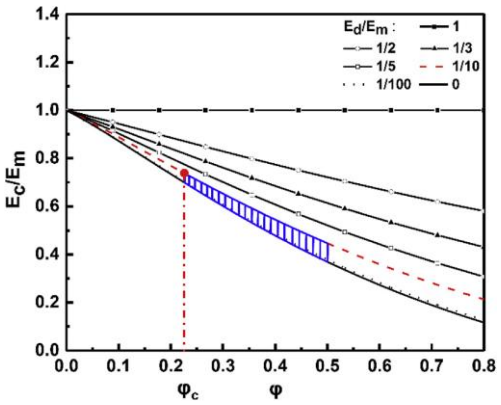
30. Design of high impact thermal plastic polymer composites with balanced toughness and rigidity: Toughening with one phase modifier

Fushi Li, Yunbao Gao, Wei Jiang*

POLYMER, 170, 101-106, 2019.

尽管聚合物增韧和增强的理论和实验研究都已取得了长足进展，但是通常对它们的研究都是分立的，没有将二者有机统一和关联起来。由此带来的问题是所改性的聚合物材料要么韧性很高，但刚性（模量）较低；要么刚性很高，但韧性较低，尤其是缺口抗冲击性能低。这一问题在聚丙烯上体现的尤为突出。因此，我们将聚合物脆韧转变理论与多组分高分子体系的弹性理论相结合，研究脆韧转变临界点与材料弹性模量的关系，给出在保证聚丙烯材料为韧性断裂的前提下，弹性模量所能达到的最高值，以及这一最高值与基体聚合物（聚丙烯）的性能和结构（结晶度、片晶厚度等）及增韧粒子的性能和结构（核壳结构）的关系。

本工作建立了单相橡胶粒子（如 POE， EPR， EPDM 等）增韧聚合物的模量与脆韧转变理论相结合，通过定量计算得到如下图所示的增韧聚丙烯的模量与增韧橡胶粒子的含量及模量的关系。从中可以得出：（1）影响增韧聚合物模量的主要因素是橡胶添加量，降低模量损失的有效途径是降低体系脆韧转变所需的临界橡胶粒子的添加量；（2）在韧性区（图中蓝色区域），橡胶模量对材料模量的影响有限；（3）对单相橡胶粒子增韧的聚丙烯，其模量损失的最小值为 26.1%（对应图中的红点）。



Polymer, 170, 101-106, 2019

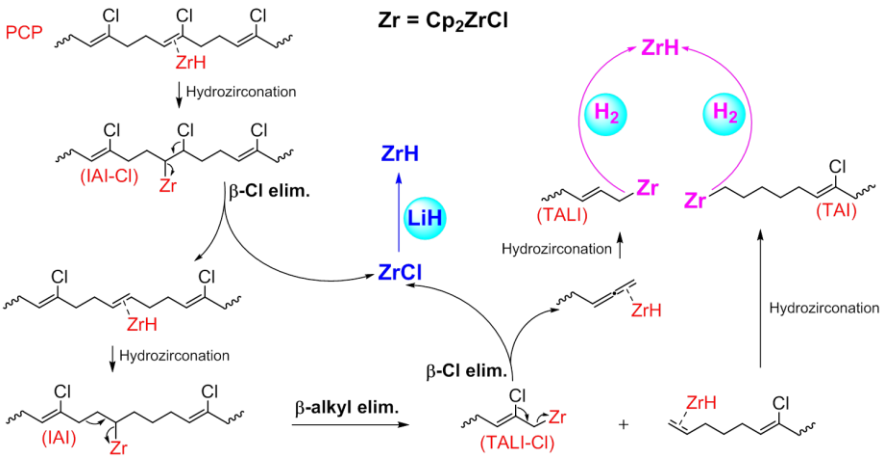
31. The catalytic cleavage of carbon-carbon double bond in polychloroprene induced by Schwartz's reagent via chlorine self-assisted beta-alkyl elimination mechanism

Yang Gu, Lin Ye, Fei Lin, Yichao Lin, Tao Tang*, Li Ma*

POLYMER, 170, 24-30, 2019.

Schwartz 试剂（Cp_2ZrHCl）作为一个强大的有机合成工具，已经被广泛地用于烯烃（炔烃）的功能化，例如，凭借烯烃和 Cp_2ZrHCl 锆氢化反应生成的烷基锆中间体与亲电试剂作用，可以获得卤素、羟基、羰基、醛基等末端官能化的产物，并且，通过金属转移化反应，甚至能进一步扩展烷基锆中间体的反应性，比如碳碳偶联等。然而，对于 Cp_2ZrHCl 诱导的断链反应却很少被报道，在已出版的文献中，主要是含杂原子的烯烃发生碳杂原子间的共价键断裂，如，含氮、磷、氧杂原子的环烯烃，在锆氢化反应的诱导下，碳原子与杂原子间共价键的断裂；线性乙烯基醚类（乙烯基乙基醚和甲氧基苯乙烯等）在锆氢化反应诱导下，碳氧键的断裂；以及，氟乙烯在锆氢试剂的作用下，碳氟键的断裂。然而，锆氢试剂诱导的碳碳键断裂却鲜有报道。

2019 年，唐涛课题组发现，氯丁橡胶在锆氢试剂的作用下不仅会发生碳氯键的断裂，同时，也会发生碳碳双键的断裂，链裁剪的机理为氯原子自协助的β-烷基消除机理，即β-Cl 的消除会促进β-烷基消除反应，其结果表现为氯丁橡胶的链裁剪无氢化副反应的发生。此外，只有 Cp_2ZrHCl、LiH 和 H_2 三者的协同作用，才能成功实现 PCP 的高效循环催化链裁剪，这进一步证明了 Cp_2ZrHCl 诱导氯丁橡胶链裁剪过程中，碳氯键的断裂方式是β-Cl 消除反应，并生成 Cp_2ZrCl_2；碳碳键的断裂方式是β-烷基消除反应，生成链末端烷基锆中间体，具体的催化链裁剪示意图，如下图所示：



Polymer, 170, 24-30, **2019**

32. Competitive growth of crystalline form II and form I in isotactic Polybutene-1

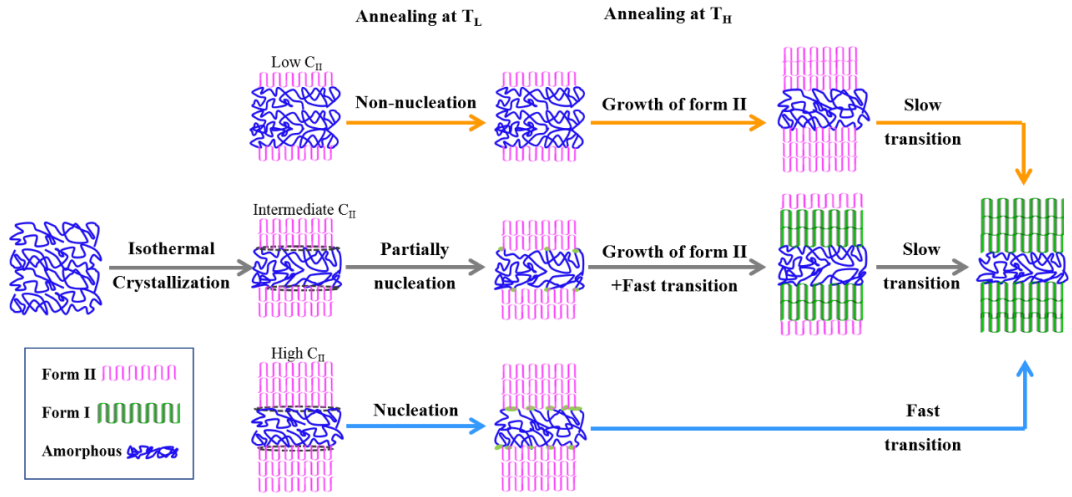
Xingxing Zhang, Zhaoyan Sun*

POLYMER, 171, 133-139, 2019.

全同立构聚丁烯-1(iPB-1)是综合力学性能优异，高、低温耐蠕变性能最好的聚烯烃，也是一种典型的多晶型聚烯烃。其多种晶型之间的区别在于链构象和链堆积方式不同，其中（3/1）构象的右旋螺旋和左旋螺旋链交替堆砌在六角形晶格中形成晶型 I，（11/3）构象的右旋螺旋和左旋螺旋链交替堆砌在四角形晶格中形成晶型 II，在每个晶格位置分别出现向上和向下的定向排布，同时在晶型转变期间保持螺旋手性。这两种晶型以（110）晶面为共晶面，其中三角晶胞通过分子链的横向运动平行于母四方晶胞的晶格。在实际转变过程中，链的构象变化和平移运动可以协同发生，使得交叉的能垒变得尽可能低，这解释了晶型 I 孪生结构的形成。iPB-1 的特点是从熔体中快速结晶形成晶型 II，但晶型 II 缓慢自发且不可逆地转变为晶型 I，并伴随着热力学和机械性能的显着增强，如熔点，硬度，刚度和强度，这有利于改善 iPB-1 的性能。尽管 iPB-1 具有许多有趣的物理和机械性质，但复杂的多晶型行为限制了其商业发展。因此，全面了解 iPB-1 聚合物的结晶以及晶型转变过程，使其更容易获得稳定结构是高分子物理和工业领域的重要课题。

在本工作中，我们将 iPB-1 的晶型转变分为晶型 I 的成核和生长两步。首先利用超快 DSC 改变等温结晶时间和温度，得到具有不同结晶度的晶型 II。然后将预结晶样品在-15℃下诱导晶型 I 成核，再在 40℃诱导晶型 I 生长，研究晶型 II 的结晶度对晶型 II 到 I 转变动力学的影响。当晶型 II 的初始结晶度小于~4%时，晶区非晶区边界内应力太低，低温处理无法诱导晶型 I 成核，退火过程中晶型 I 不能快速生长。随着晶型 II 结晶度的增加，低温处理诱导晶型

I 顺利成核，退火过程中晶型 I 快速生长，同时，退火过程中新生成的晶型 II 由于未经低温处理，只能发生从晶型 II 到晶型 I 的缓慢转变。当晶型 II 的结晶度进一步增加时，低温下诱导晶型 I 顺利成核后，晶型 I 保持快速生长。这表明只有在晶型 II 的结晶度达一定值时才能够诱导晶型 I 低温成核，进而促进从晶型 II 到 I 的快速转变。晶型 II 结晶后期，高分子链发生重排，导致晶型 II 的规整度增加，使得高分子链需要更多的能量来实现构象转变。晶型 I 的生长受到分子链构象转变困难的不利影响，晶型转变速率略有降低。随着等温结晶温度的升高，晶型 II 片晶厚度增加，晶型转变速率随之增加。这部分工作明确了晶型 II 结晶度和片晶厚度对晶型转变的影响，为缩短 iPB-1 产品的加工时间提供了指导。



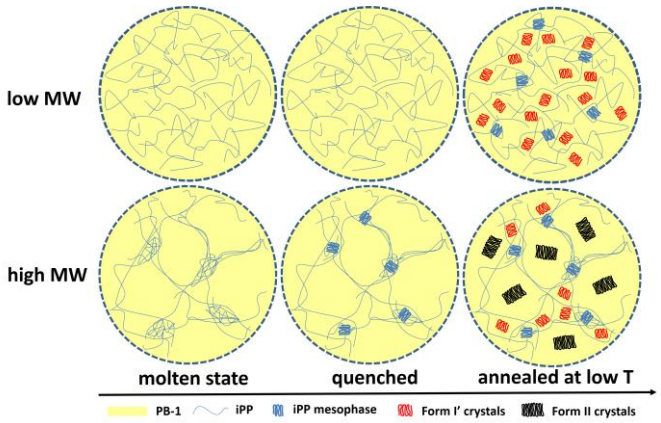
33. Effects of molecular weight on polybutene-1 cold crystallization from polybutene-1/polypropylene blend

Zhenxing Zhong, Zhaohui Su*

POLYMER, 174, 52-60, 2019.

聚-1 丁烯(PB-1)具有突出的抗蠕变性、耐环境应力开裂性以及优异的抗冲击性能，广泛应用于管材、薄膜、纤维和电缆绝缘体材料等领域。但是 PB-1 材料从熔体状态结晶会形成不稳定的晶型 II，在室温放置过程中会自发地转变为晶型 I，转化过程很慢且伴随材料收缩变形等问题，所以加速其晶型转化或者直接从熔体降温形成晶型 I 具有重要意义。研究发现可以简单地通过与聚丙烯（iPP）共混使 PB-1 直接形成晶型 I’，但只有加入大量的 iPP（一般多于 50% wt）才有明显的效果，因此其实际意义有限。另一方面，PB-1/iPP 共混体系的结晶行为非常复杂，iPP 影响晶型 I’形成的机理仍然有待于进一步的研究。最近我们发现通过两步冷结晶处理，只需少量 iPP（10% wt）与 PB-1 共混就可以使其主要形成晶型 I’。

分子量作为高分子材料的一项重要参数，对 PB-1 的结晶行为以及晶型之间的转化有重要影响。我们用不同分子量的 PB-1 和 iPP 样品制备了 PB-1/iPP（90/10 w/w）共混体系，发现降低两个组分的分子量都有利于晶型 I'的结晶而抑制晶型 II 的结晶，尤其 iPP 的分子量对晶型 I'的含量影响更大，与最低分子量的 iPP（12 kg/mol）共混的 PB-1 得到的晶型 I'相对含量均高达 90-95%。我们认为这是因为降低分子量提高了两个组分在熔融态的相容性，使 iPP 能够更好地在 PB-1 中分散，淬冷后增强了对晶型 II 成核的限制作用，从而导致更多的晶型 I'。



Polymer, 174, 52-60, **2019**

34. Microstructure determination of ethylene-styrene-1-hexene terpolymers with fast 2D NMR by nonuniform sampling

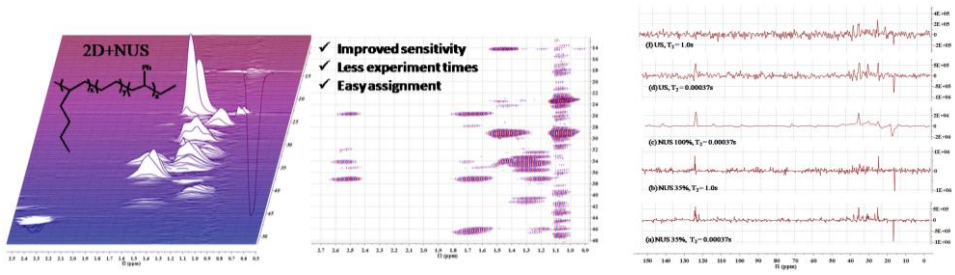
Yingyun Long*, Yongxia Wang, Baixiang Li, Yanguo Li, Yuesheng Li*

POLYMER, 169, 185-194, 2019.

苯乙烯/烯烃共聚物在聚烯烃材料中具有十分重要的地位，其结构与性能及相互关系是研究该材料合成与应用的桥梁。而明确表征复杂的聚合物链结构是建立上述关系的关键。目前文献对苯乙烯/乙烯/(或)alfa-烯烃共聚物的结构表征仅局限于单体插入率与键结方式，很少提供空间立构、序列结构、结构单元的序列分布与长度等信息。这主要是由于聚合物链结构复杂、表征困难等原因引起的。一方面，聚合物分子量较大，^{13}C 核的天然丰度和灵敏度很低，容易造成核磁共振谱图分辨率差或共振峰重叠。另一方面，传统高温二维核磁谱存在实验时间长、谱图信噪比不佳、t1 噪音明显等问题，对后续定量分析造成困扰。

该论文以乙烯/苯乙烯/1-己烯共聚物为研究对象，通过综合聚合物的特征和近年发展起来的 SOFAST, Band-selective 和 Nonuniform 等快速技术的优缺点，提出采用非均匀采样（Nonuniform）方式，获得碳氢直接和间接相关二维谱。通过调节纵向弛豫时间和非均匀采

样的百分比，可大幅节省实验室时间，提高谱图的分辨率和信噪比。通过该方式，成功对聚合物中的 11 种三元组序列及序列长度进行快速定量分析。



Polymer, 169, 185-194, 2019

结果表明：在 2D 谱图信噪比和分辨率相近的条件下，本论文采用的非均匀采样 2D HSQC 和 HMBC 分别可以节省实验时间 65%和 50%。非均匀采样为二维核磁技术在聚合物表征中的应用提供了更广阔的途径。

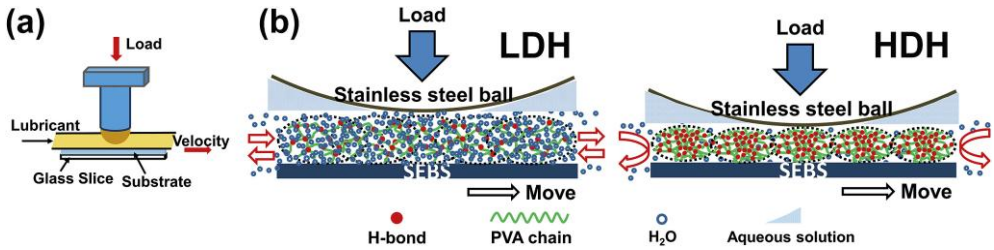
35. Influence of hydrolysis of polyvinyl alcohol on its lubrication for styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer

Qinghua Fang, Feng Ye*, Xiaoniu Yang*

TRIBOL INT, 134, 408-416, 2019.

聚乙烯醇（PVA）水溶液作为典型的水基润滑介质被广泛的应用于人造泪液等日常生活中。然而，已有的研究主要集中于探索 PVA 的成膜性，亲水性和生物相容性上，而 PVA 的分子结构对其润滑性能的影响，尤其是 PVA 水解度变化对其摩擦学表现是否存在决定作用仍需要机理上进一步探讨。

本工作通过构建由不锈钢球和苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物（SEBS）组成的摩擦系统，使不同水解度下的 PVA（改变 PVA 单分子链上侧链羟基与乙酯的比例）呈现出对 SEBS 弹性表面吸附动态过程的调控作用，揭示了不同水解度 PVA 通过在 SEBS 表面形成水合层实现对界面润滑效果的动态调节效果。研究表明，当使用完全水解的 PVA 水溶液作为润滑剂时，摩擦系数约为 0.4，与纯水润滑的情况相当。随着水解度的减小，PVA 水溶液呈现出显著的润滑作用，摩擦系数降为 0.03 左右。吸附过程的动态跟踪结果表面，该润滑体系中 PVA 溶液的超润滑作用来自于部分水解的 PVA 分子对 SEBS 表面的快速吸附过程。随着水解度的降低，PVA 通过吸附更为迅速的在 SEBS 表面形成水合层，将水分子保持在水合层内部实现润滑性能的提升，由此降低界面摩擦作用强度。



Tribol. Int., 134 (January), 408–416, **2019.**

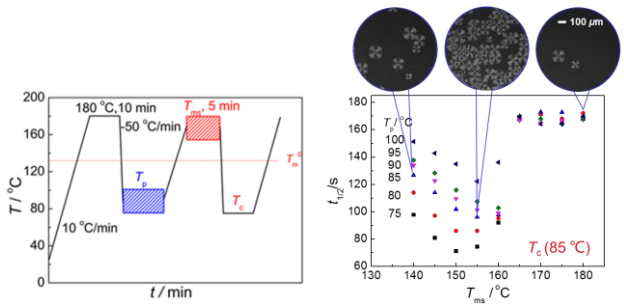
工作首次发现通过 PVA 水解度的调整可以实现弹性体界面摩擦力作用强度调节，揭示了 PVA 吸附作用对界面润滑性能的调控机理，由此提出了通过控制 PVA 水解度作为提升摩擦副润滑性能的有效方法，为实现弹性体界面的稳定润滑效果提供了一种简单易行的新思路。该方法在人工关节、生物滑膜以及人工泪液等研究中都具有潜在的应用价值。

36. Melt memory effect beyond the equilibrium melting point in commercial isotactic polybutene-1

Peiru Liu, Yanhu Xue, Yongfeng Men*

IND ENG CHEM RES, 58(14), 5472-5478, 2019.

现在已有许多研究表明，聚合物在熔融之后存在着熔体记忆效应，也就是说。即使已经熔融，但是其熔体温度，熔融时间，升温速率，熔体剪切等仍然影响着后续的结晶过程。而引发熔体记忆效应的因素被证明主要有分子链缠结密度，链段隔离和残留晶簇。一般来说，升温到平衡熔点之上，并且等温一定时间之后，聚合物的熔体记忆效应应当基本被消除。但本实验针对一种商业化等规聚丁烯-1 均聚物样品进行了研究，发现其在平衡熔点之上存在十分明显的熔体记忆效应，即使被加热到高于平衡熔点 30 ºC 的温度，熔体仍然没有达到均匀的状态，而且表现出了比均匀熔体结晶更快的性质。



用左图的热程序进行 DSC 测试，先得到不同制备温度（T_p）下结晶的初始样品，在熔体温度（T_{ms}）熔融再在 85 ºC 结晶可得到相应预处理条件下的半结晶时间，见右图。发现即使熔体温度高于平衡熔点，制备温度和熔体温度仍对样品的结晶速率有明显影响，这就是一种

高于平衡熔点的熔体记忆效应。降低的制备温度和熔体温度有利于提高总结晶速率，通过偏光显微实验可知，总结晶速率的提高来自初级成核数量的增加，而球晶生长速率并无变化。故该记忆效应实际上是促进了越过成核势垒的过程。

若用溶剂梯度分级技术（SGF）对该商业化的 PB0400 样品进行分级提纯，可以得到窄分子量分布的纯净样品。用其主级分进行验证，则发现平衡熔点之上的熔体记忆效应完全消失，说明该记忆效应不是来自 iPB-1 的本身性质，而是外来物质的作用。结晶后，样品中存在被吸附在添加剂上的高分子链，保留了和 iPB-1 晶体相同的链结构，可以有效地帮助它越过初级成核势垒。而解吸附的温度高于平衡熔点，所以，在平衡熔点之上仍有保留晶体结构的链吸附于添加剂且能够保持稳定，直到升温至更高温度时，解吸附发生，体系才能达到相对均匀的状态，熔体记忆效应完全消失。

二、学术交流

高分子科学系列讲座

➲ **PSL LAB290-PS2019-05**



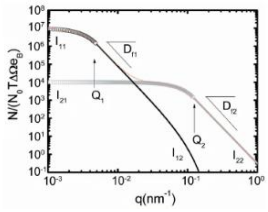
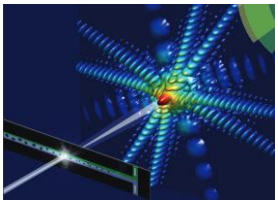
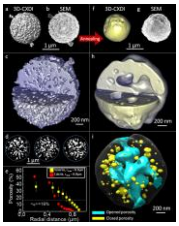
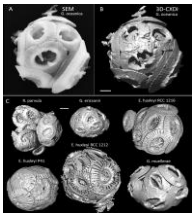
报告题目：SAXS : From incoherent to coherent scattering at synchrotron beamlines

报 告 人：Prof. Alain Gibaud

报告人单位：Le Mans Universit é, France

报告时间：2019 年 4 月 11 日（星期四）上午 8:30

报告内容：SAXS is a dedicated technique to study the shape and the electron density of particles in solution or as powders. After a brief description of the ID02 and ID10 beam lines at ERSF, I will discuss the advantage of using coherent scattering over incoherent scattering. In particular, I will show the principle of coherent X-ray diffraction. In the second part of this presentation, I will give examples of experiments made at ID02 on calcium carbonate porous particles either in dry condition or during precipitation in a microfluidic device. Finally I will show how CXDI can be used to provide information about the inner and outer 3D morphology of calcium carbonate particles including PCC and marine microorganisms.

References

1- T. Beuvier, B. Zucheras-Marx, I. Probert, F. Zontone, Y. Chushkin, L. Beaufort and A. Gibaud Nature Comm., 2019, **10**, 751

2- O Cherkas, T Beuvier, F Zontone, Y Chushkin, L Demoulin, A Rousseau and A. Gibaud, Advanced Powder Technology, 2018, 29 (11), 2872-2880

3- O. Cherkas, T. Beuvier, D.W. Breiby, Y. Chushkin, F. Zontone and A. Gibaud, Crystal Growth and Design, 2017, 17 (8), pp 4183–4188

4- T. Beuvier,E. A. Chavez Panduro, P. Kwaśniewski, S. Marre, C. Lecoutre, Y. Garrabos, C. Aymonier, B. Calvignac and A. Gibaud, Lab Chip,2015,15, 2002–2008

5- E. Chavez, T. Beuvier,F. Martinez, L. Hassani, B. Calvignac, F. Boury and A. Gibaud, J. App. Crystallography, 45(5) ·October 201

➲ **PSLA B291-PS2019-06**



报告题目：(Ce-Al)-oxide Pillared Bentonite: a High Affinity Sorbent for Plutonium

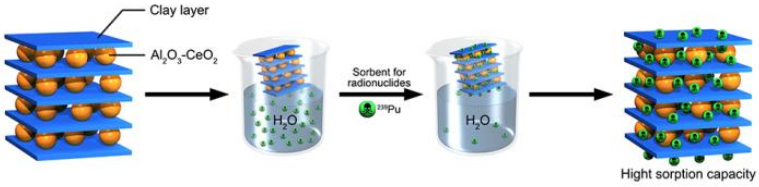
报 告 人：Prof. Mark Julian Henderson

报告人单位：西南科技大学

报告时间：2019 年 4 月 11 日（星期四）上午 10:00

报告内容：The ability of bentonite and montmorillonite pillared by Al-oxide and mixed (Ln-Al)-oxides (Ln = La, Ce) to remove ^{239}plutonium solution species from water is comparatively investigated at pH 7 and pH 4. Small-angle scattering and neutron contrast variation with H_2O/D_2O mixtures is used to verify the ingress of water in the calcined products after hydrophilicity was introduced by an NH_3-H_2O vapor treatment. The size and shape of the (La/Ce)-Al oxo-hydroxy pillaring cations (2 nm spheres) is determined by small-angle x-ray scattering from the pillaring solutions. Not all of the oxide pillars improved Pu uptake compared with sodium montmorillonite. At neutral and acidic pH only (Ce-Al)-oxide pillared clays showed the ability to remove Pu over the concentration range studied (1.35×10^{-8} – 8×10^{-8} mol dm^{-3}) with distribution coefficient (K_D) values >10^4. XPS analysis of the (Ce-Al)-oxide pillared clays indicates the presence of Ce^{4+} as cerium dioxide. The progressive

improvement in sorption performance in the order of pillar type: Al_2O_3 < La_2O_3-Al_2O_3 << CeO_2-Al_2O_3 reflects the increasing access of Pu solution species to the clay mineral layers by changes to the basal spacing and specific surface area, and to the increasing stability of the pillars to the test conditions.



➲ **PSLA B297- PS2019-12**



报告题目：Electron Microscopy of Dissolved, Dispersed, and Solvated Polymer Systems

报 告 人：Prof. David A Hoagland

报告人单位：University of Massachusetts Amherst, USA

报告时间：2019 年 5 月 16 日（星期四）上午 9:00

报告内容：While optical microscopy allows the structure and dynamics of solvent-containing materials to be visualized down to the diffraction limit of light, about 300 nm, a comparable microscopy method for imaging at smaller length scales is lacking. The obvious choice, electron microscopy, imposes high vacuum, making the method incompatible with specimens containing volatile components. To bypass this vacuum, considerable attention has been directed to liquid cells for transmission electron microscopy. Here, another approach is outlined, one that exploits the nonvolatility of ionic liquids and the lower energy electrons of scanning electron microscopy. Structure and dynamics (captured as movies) of growing crystals, polymer gels, and ligand-coating nanoparticles are thereby obtained at high resolution (about 3-5 nm) and reasonable frame rates (about 2 fps) under conditions that stabilize specimens over minutes to hours without beam damage. A particular focus has been dispersed nanoparticle-decorated liquid interfaces, where nanoparticle interactions and packing have been probed as functions of areal fraction, particle shape and composition, and ligand identity.

➲ **PSLA B298- PS2019-13**



报告题目：结晶驱动的嵌段共聚物可控自组装

报 告 人：许江平 研究员

报告人单位：华中科技大学

报告时间：2019 年 6 月 14 日（星期五）上午 9:00

报告内容：结晶驱动嵌段共聚物自组装是一类特殊的有序聚集。聚合物链的结晶行为驱动嵌段共聚物聚集形成高度有序的结构。结晶驱动自组装的最显著特征是其具有“活性”，类似于可控活性聚合过程：即溶液中已有的胶束种子可作为“引发剂”诱导新加入的嵌段共聚物“单体”在其断面上发生外延结晶生长。因此，结晶驱动自组装具有非常强的可控性，可用于精确设计有序结构。本报告主要围绕结晶驱动自组装过程中的动力学因素，讨论组装动力学的控制策略，发展结晶驱动自组装动力学调控方法，实现多组分胶束结构及尺寸的精确控制，为有序结构材料的设计与制备提供了一种新思路。

➲ **PSLA B299- PS2019-14**



报告题目：反式丁戊橡胶的合成、结构与性能研究

报 告 人：贺爱华 研究员

报告人单位：青岛科技大学

报告时间：2019 年 6 月 18 日（星期二）下午 15:00

报告内容：绿色轮胎要求具有优异的抗湿滑性、低的滚动阻力及良好的耐磨性。目前单一橡胶材料很难完全满足这些要求，因此多种橡胶材料共混使用是轮胎领域的常用策略。然而，不同橡胶之间的相容性及硫化速度差异、填料的不均匀分布等限制了共混橡胶优异综合性能的发挥。我们设计合成了反应性多嵌段共聚物-反式丁戊橡胶（TBIR），研究了 TBIR 的链组成分布及其聚集态结构。在传统轮胎配方中引入 TBIR，研究了 TBIR 对共混组分相容性、填料分布以及硫化匹配性的影响。研究发现，TBIR 能够降低共混组分的相区尺寸，可以作为一种反应性多功能增容剂。同时，共混物中存在一定量的 TBIR 晶纤，这些各向异性结构不仅能够阻止裂纹扩展与生长，而且可以补强基体，进而抑制停放过程中的填料聚集现象，改善了复合材料中的填料分散性。因此，SSBR/TBIR、SSBR/BR/TBIR、NR/BR/TBIR 橡胶纳米复合材料具有优异的综合性能:突出的耐疲劳性、更低的滚动阻力、改善的耐磨性等。

学术交流活动

➲ “高分子结晶微型研讨会”在长春顺利召开

高分子材料的结晶行为是高分子学科的研究热点之一。高分子结晶过程既涉及高分子物理的基础科学问题，也与高分子加工过程的工程问题密切相关，对高分子结晶的透彻理解对具有所需性质的高分子产品的受控合成尤为重要。由于高分子材料自身的结构特征，使得该领域尚有许多科学问题未解决。

2019 年 5 月 7 日，高分子结晶相关的微型研讨会在中科院长春应化所举行。研讨会邀请到中石化北京化工研究院的乔金樑教授、北京化工大学的闫寿科教授、南京大学的胡文兵教授、中国科学技术大学的李良彬教授和吉林大学的张文科教授，为科研人员和研究生做了深刻又生动的学术报告，高分子化学与物理国家重点实验室的副主任门永锋研究员主持了研讨会。

报告会上，与会专家同我所师生就本领域研究热点展开了深入的交流。乔金樑教授讨论了聚烯烃产业主要面临的挑战，并介绍了针对这些挑战所开展的研究工作进展；闫寿科教授从纤维的引入温度、体系的结晶温度、纤维的分子量、引入纤维后的退火时间以及基体聚丙烯的分子量等方面为大家介绍了纤维的轴向牵伸剪切诱导 iPP 的 β 相结晶行为；胡文兵教授探讨了在工业 4.0 和智能制造这一时代大趋势下，计算机辅助设计聚烯烃材料结构和性能的未来发展方向；李良彬教授报告了对高分子结晶行为的理论研究中面临的巨大挑战，并提出了新的展望；张文科教授为大家介绍了外力诱导高分子晶体熔融的单分子力谱研究，即聚合物的链构象状态及化学组成等对晶体力学性质的影响规律。五场报告从上午 8:30 一直持续到下午 15:30，报告内容精彩纷呈，与会学者展开了充分的交流与讨论，对拓展青年学者的学术视野起到了积极的促进作用。