

第四季度工作报告

(2009.10.01-12.31)

<http://ps-lab.ciac.jl.cn>

目 录

一、研究工作进展	1
主要论文	1
主要进展	3
二、学术交流	21

一、研究工作进展

实验室 2009 年四季度在 ACS Nano, Acta Biomaterialia, Adv. Funct. Mater., Adv. Mater., Appl. Phys. Lett., Dalton Trans., J. Chem. Phys., J. Phys. Chem. B, J. Polym. Sci. Pol. Chem., Langmuir, Macromol. Biosci., Macromol. Rapid Commun., Macromolecules, Org. Electron., Organometallics, Polymer 等 SCI 收录杂志上发表学术论文 60 篇, 其中影响因子大于 3 的 31 篇(实验室为第一单位)。

主要论文如下:

1. Nucleation in A/B/AB blends: Interplay between microphase assembly and macrophase separation
Jiafang Wang*, Marcus Müller, Zhen-Gang Wang
J. Chem. Phys. 130(15), 154902, 2009.
2. Self-assembly of T-shaped rod-coil block copolymer melts
Yingdong Xia, Jizhong Chen*, Zhaoyan Sun, Tongfei Shi, Lijia An*, Yuxi Jia
J. Chem. Phys. 131(14), 144905, 2009.
3. Microstructure and deformation behavior of polyethylene/montmorillonite nanocomposites with strong interfacial interaction
Changyi Ren, Zhiyong Jiang, Xiaohua Du, Yongfeng Men, Tao Tang*
J. Phys. Chem. B, 113(43), 14118-14127, 2009.
4. Study on the single crystals of poly(3-octylthiophene) induced by solvent-vapor annealing
Xinli Xiao, Zhijun Hu, Zongbao Wang, Tianbai He*
J. Phys. Chem. B, 113(44), 14604-14610, 2009.
5. Spectroscopic Study on Water Diffusion in Poly(ester urethane) Block Copolymer Matrix
Wei Wang, Ying Jin, Zhaohui Su*
J. Phys. Chem. B, 113(48), 15742-15746, 2009.
6. Living copolymerization of ethylene with norbornene mediated by heteroligated (salicylaldehyde) titanium catalysts
Yingyun Long, Weiping Ye, Xincui Shi, Yuesheng Li*
J. Polym. Sci. Pol. Chem., 47(21), 6072-6082, 2009.
7. Incorporation of Nanoparticles into Polyelectrolyte Multilayers via Counterion Exchange and in situ Reduction
Xingjie Zan, Zhaohui Su*
Langmuir, 25(20), 12355-12360, 2009.
8. Dendritic superstructures and structure transitions of asymmetric poly(L-lactide-b-ethylene oxide) diblock copolymer thin films
Shaoyong Huang, Shichun Jiang, Xuesi Chen, Lijia An*
Langmuir, 25(22), 13125-13132, 2009.
9. Oxygen carrier based on hemoglobin/poly(L-lysine)-block-poly(L-phenylalanine) vesicles
Jing Sun, Yubin Huang, Quan Shi, Xuesi Chen, Xiabin Jing*
Langmuir, 25(24), 13726-13729, 2009.
10. "Dual-parallel-channel" shape-gradient surfaces: Towards oriented and reversible movement of water droplets
Jilin Zhang, Yanchun Han*
Langmuir, 25 (24), 14195-14199, 2009.
11. Folate-Conjugated Micelles and Their Folate-Receptor-Mediated Endocytosis
Tiancheng Lu, Jing Sun, Xuexi Chen, Peibiao Zhang, Xiabin Jing*
Macromol. Biosci., 9(11), 1059-1068, 2009.
12. Surface modification of hydroxyapatite nanoparticles with thermal-responsive PNIPAM by ATRP
Junchao Wei, Pan He, Aixue Liu, Xuesi Chen*, Xianhong Wang, Xiabin Jing
Macromol. Biosci., 9(12), 1237-1246, 2009.2009.
13. A highly efficient siRNA carrier of PBLG modified hyperbranched PEI
Jie Chen, Huayu Tian*, Zhaopei Guo, Jialiang Xia, Arihiro Kano, Atsushi Maruyama, Xiabin Jing, Xuesi Chen
Macromol. Biosci., 9(12), 1247-1253, 2009.
14. Microphase separated brush on square platelets in PS-b-PEO thin film
Ping Yang, Yanchun Han*
Macromol. Rapid Commun., 30(17), 1509-1514, 2009.

15. Formation of two kinds of hexagonally arranged structure in ABC triblock copolymer film induced in strongly selective solvent vapor for two end blocks
Chunxia Luo, Weihuan Huang, Yanchun Han*
Macromol. Rapid Commun., 30(22), 1917-1921, 2009.
16. Synthesis and characterizations of poly(9, 10-bisarylethynyl-2,6-anthrylene)s and poly(9,10-bisalkynyl-2,6-anthrylene)
Weibin Cui, Yun Zhao, Hongkun Tian, Zhiyuan Xie, Yanhou Geng*, Fosong Wang
Macromolecules, 42 (21), 8021-8027, 2009.
17. High-Temperature Living Copolymerization of Ethylene with Norbornene by Titanium Complexes Bearing Bidentate [O, P] Ligands
Lipeng He, Jingyu Liu, Yanguo Li, Sanrong Liu, Yuesheng Li*
Macromolecules, 42(21), 8566-8570, 2009.
18. Synthesis of soluble poly(arylene ether sulfone) ionomers with pendent quarternary ammonium groups for anion exchange membrane
Junhua Wang, Zhuo Zhao, Feixiang Gong, Shenghai Li, Suobo Zhang*
Macromolecules, 42(22), 8711-8717, 2009.
19. Synthesis and stabilization of novel aliphatic polycarbonate from renewable resource
Yuxi Hu, Lijun Qiao, Yusheng Qin, Xiaojiang Zhao, Xuesi Chen, Xianhong Wang*, Fosong Wang
Macromolecules, 42(23), 9251-9254, 2009.
20. Effects of fullerene solubility on the crystallization of poly(3-hexylthiophene) and performance of photovoltaic devices
Ligui Li, Haowei Tang, Haoxi Wu, Guanghao Lu, Xiaoniu Yang*
Org. Electron., 10(7), 1334-1344, 2009.
21. Highly active neutral nickel(II) catalysts for ethylene polymerization bearing modified β -ketoiminato ligands
Dongpo Song, Weiping Ye, Yongxia Wang, Jingyao Liu, Yuesheng Li*
Organometallics, 28(19), 5697-5704, 2009.
22. Novel hydrophilic-hydrophobic multiblock copolyimides as proton exchange membranes: Enhancing the proton conductivity
Nanwen Li, Jia Liu, Zhiming Cui, Suobo Zhang*, Wei Xing
Polymer, 50 (19), 4505-4511, 2009.
23. Synthesis of biodegradable thermo- and pH-responsive hydrogels for controlled drug release
Changwen Zhao, Xiuli Zhuang*, Pan He, Chunsheng Xiao, Chaoliang He, Jingru Sun, Xuesi Chen*, Xiabin Jing
Polymer, 50(18), 4308-4316, 2009.
24. Composition effect on dewetting of ultrathin films of miscible polymer blend
Jichun You, Shanshan Hu, Yonggui Liao, Kaixu Song, Yongfeng Men, Tongfei Shi*, Lijia An*
Polymer, 50(19), 4745-4752, 2009.
25. Insight into growth details and characteristics of windmill-like polyethylene crystals
Jie Wang, Ligui Li, Xiaoniu Yang*
Polymer, 50(20), 4950-4956, 2009.
26. Copolymerizations of ethylene with α -olefin- μ -ols by highly active vanadium(III) catalysts bearing [N,O] bidentate chelated ligands
Jingshan Mu, Jingyu Liu, Sanrong Liu, Yuesheng Li*
Polymer, 50(21), 5059-5064, 2009.
27. Solvent size effect on the static and dynamic properties of polymer chains in athermal solvents
Cuiliu Fu, Wenzhe Ouyang, Zhaoyan Sun*, Lijia An*, Hongfei Li, Zhen Tong
Polymer, 50(21), 5142-5148, 2009.
28. Mechanism on flame retardancy of polystyrene/clay composites-The effect of surfactants and aggregate state of organoclay
Zhe Wang, Xiaohua Du, Haiou Yu, Zhiwei Jiang, Jie Liu, Tao Tang*
Polymer, 50(24), 5794-5802, 2009.
29. Synthesis and properties of novel sulfonated poly(phenylquinoxaline)s as proton exchange membranes
Feixiang Gong, Nanwen Li, Suobo Zhang*
Polymer, 50 (25), 6001-6008, 2009.

30. Synthesis and Characterization of Phenylene-Thiophene All-Conjugated Diblock Copolymers
Shupeng Wu, Laju Bu, Li Huang, Xinhong Yu, Yanchun Han, Yanhou Geng*, Fosong Wang
Polymer, 50(26), 6245-6251, 2009.
31. Promoting carbonization of polypropylene during combustion through synergistic catalysis of a trace of halogenated compounds and Ni_2O_3 for improving flame retardancy
Haiou Yu, Zhiwei Jiang, Jeffrey W. Gilman, Takashi Kashiwagi, Jie Liu, Rongjun Song, Tao Tang*
Polymer, 50(26), 6252-6258, 2009.

主要进展如下:

1. Self-assembly of T-shaped rod-coil block copolymer melts
Yingdong Xia, Jizhong Chen*, Zhaoyan Sun, Tongfei Shi, Lijia An*, Yuxi Jia
J. Chem. Phys. 131(14), 144905, 2009.

Rod-coil 嵌段共聚物以其丰富的类似液晶行为引起了众多研究者的广泛兴趣。这类嵌段共聚物最主要的特点是刚性嵌段之间的有序排列导致了有趣的相行为以及独特的相分离结构。此外，共轭高分子通常是刚性棒状的，因此含有共轭高分子的共聚物被认为有可能通过自组装形成新型的光学、电子器件，因而具有广泛的应用前景。另外一个重要的特点是含有刚性嵌段的共聚物为液晶行为的研究提供了一种新的途径。例如，通过对 rod-coil 多嵌段共聚物的研究来检验传统的热致液晶的行为特征。然而，无论是实验还是理论模拟，rod-coil 多嵌段共聚物的研究还处于起步阶段，因而对这类共聚物的模拟研究不但可以了解其丰富的相行为，进而探索其类似液晶行为，为实验提供理论依据。

在本工作中，我们利用格子自洽场方法在三维空间研究了 T-型 rod-coil 高分子熔体的自组装行为，发现了五种稳定的形貌，分别是：层状，柱状，交叉柱状，穿孔层状和类螺旋状结构。尽管 T-型 rod-coil 嵌段共聚物可以看作把 rod-coil 两嵌段共聚物中柔性 coil 在刚性 rod 上的锚点从一端移到中间形成的特殊链结构，但我们的结果表明链结构的变化显著地影响了其相分离行为。我们发现层状结构在 rod 体积分数较低时才是最稳定的，而且其亚层的厚度随着体积分数的增加而改变。T-型 rod-coil 嵌段共聚物也可以看作是甲壳型液晶的一个片段，因而这些结果能够为理解甲壳型液晶相行为提供可靠的理论指导。

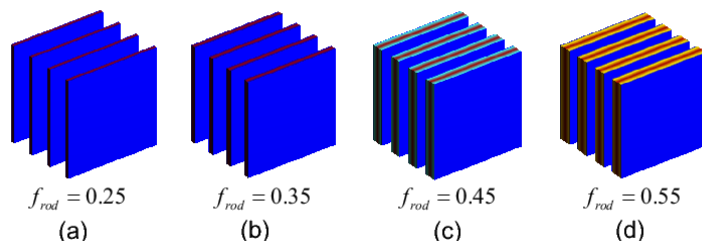


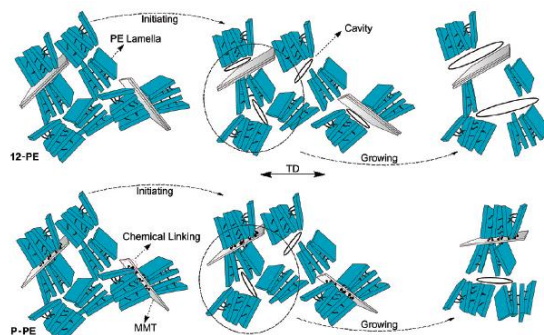
Figure. Self-assembled lamellar structures (rod-rich) are shown for the T-shaped rod-coil block copolymers corresponding to rod volume fraction ranging from 0.25 to 0.55.

2. Microstructure and deformation behavior of polyethylene/montmorillonite nanocomposites with strong interfacial interaction
Changyi Ren, Zhiyong Jiang, Xiaohua Du, Yongfeng Men, TaoTang*
J. Phys. Chem. B, 113(43), 14118-14127, 2009.

聚合物/粘土纳米复合材料由于其较基体材料在力学性能、阻隔性能、阻燃性能等方面的增强作用，引起诸多学者的关注和研究的热潮。但是由于极性的粘土与非极性聚合物本质上的不相容性，所以制备具有强界面相互作用的聚烯烃/粘土纳米复合材料至今仍然是十分具有挑战的科学难题。

本文采用具有聚合活性的有机改性剂与乙烯单体共聚合，制备了具有强界面作用的聚乙烯/粘土复合材料，并且此纳米复合材料表现出强于基体聚乙烯数倍的静态力学性能，在弹性模量、拉伸强度、断裂伸长率、断裂能有全面的提高。通过应用各种形貌分析手段及 X-射线散射对此种同时增强增韧效果的机理进行了研究。结果表明，由于改性粘土与聚乙烯基体间的强相互作用，使它们在形变过程中产生协同运动；并且在形变过程中，造成粘土片层、聚乙烯分子链的取向程度较相同形变量时聚乙烯基体及与聚乙烯无强相互作用的粘土的取向度高，这表明由于这种协同运动，使聚乙烯分子链及粘土的运动量增加，运动能力增强。而

这种运动量的增加则带来了更对的能量消耗，使其拉伸强度、断裂能增加。同时，由于粘土与聚乙烯的强界面相互作用，抑制了拉伸过程中聚乙烯的空穴化强度，这种抑制作用主要表现为抑制空穴的生成和抑制已生成空穴的生长。



本文的实验证据结合合理的推论过程，证明了同时增强增韧的理论并非先前被广泛认识的由纳米粒子运动吸收能量引起的，而是界面强相互作用引起的协同运动造成纳米粒子与基体分子链段同时的运动程度增加而引起的更多能量吸收。

3. Study on the single crystals of poly(3-octylthiophene) induced by solvent-vapor annealing

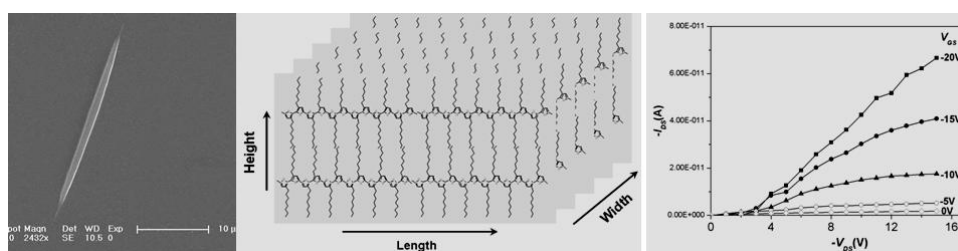
Xinli Xiao, Zhijun Hu, Zongbao Wang, Tianbai He*

J. Phys. Chem. B, 113(44), 14604-14610, 2009.

聚(3-烷基噻吩)(P3AT)因其卓越的性能在有机光电领域中扮演重要角色并在实际中得到了广泛应用。单晶中分子取向高度一致，缺陷、杂质、边界效应等影响也降到最低，有利于对有机半导体材料结构-性能关系和导电机理的研究。因此，制备聚噻吩的单晶并研究其生长过程、机理及其性能，对丰富高分子科学内涵，了解刚性链共轭高分子的结晶机理和结构-性能关系具有重要意义。

我们通过四氢呋喃蒸汽退火的方法制备了 P3OT 的针状单晶，其中 π - π 堆积方向垂直于晶体长轴方向并且分子主链平行于基板。四氢呋喃蒸汽在晶体的成核和生长过程中有重要作用，不同退火时间段的形貌变化说明晶体生长经历了 Ostwald 熟化过程。晶体的成核为均相成核，并且单晶的生长是二次成核控制的三维生长。P3OT 单晶的载流子迁移率为 $1.54 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。

当聚噻吩分子链之间的 π - π 堆积方向平行与单晶的长轴方向时，有效的 π 轨道重叠有利于该方向的电荷传输，该 P3HT 单晶表现出很高的迁移率。当 π - π 堆积方向垂直于而烷基侧链方向平行于晶体的长轴方向时，该 P3BT 单晶的晶体管不显示场效应。本文的结果进一步证明共轭高分子器件的性能与其分子链取向有密切关系并且载流子倾向于沿着 π - π 堆积方向在分子间跃迁。



Journal of Physical Chemistry B., 113(44), 14604–14610 (2009)

本论文说明可以通过改变结晶条件实现对聚噻吩结构、形态和性能的调控。P3AT 结构-性能关系的确认为实际生产提供了参考，有利于指导和优化光电器件的处理与应用。

4. Spectroscopic Study on Water Diffusion in Poly(ester urethane) Block Copolymer Matrix

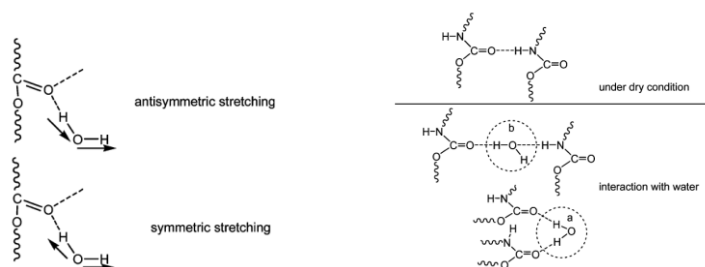
Wei Wang, Ying Jin, Zhaohui Su*

J. Phys. Chem. B, 113(48), 15742-15746, 2009.

水作为最重要的分子之一对聚合物材料的物理与化学性能有着重要的影响，同时，被聚合物材料吸附的水与本体水相比在结构上存在明显差异。水在均聚物中的结构与其渗透行为

已经得到广泛研究并取得重要进展,然而,共聚物材料因为存在多相结构而使水在其中的渗透行为更加复杂,目前在分子水平上研究水的结构和渗透行为的报道较少见,而水在相分离共聚物中的渗透行为尚未得到透彻理解。

多嵌段聚氨酯形状记忆聚合物(SMP)因其在许多领域,如智能医疗器械等方面有着巨大的应用前景而引起了广泛兴趣。多嵌段聚氨酯由软段与硬段组成,并且形成相分离的软段富集区及硬段富集区。研究水与此类共聚物的相互作用具有重要的理论与实际价值,能够为材料的生物相容性研究提供必要的理论依据。衰减全反射模式的红外光谱(FTIR-ATR)方法能够提供分子水平的信息及对样品进行实时检测且具有方便、快速的特点,红外光谱的二维相关分析不但能够提高 FTIR 谱图的分辨率,还能够揭示动态过程中分子间相互作用的先后顺序。我们应用 FTIR-ATR 实时检测水在多嵌段聚氨酯 SMP 中的渗透行为以及它们之间的相互作用,通过分峰将水在 $3800-3000\text{cm}^{-1}$ 区间的宽峰分为四个组分, $3620, 3510, 3400, 3260\text{cm}^{-1}$, 分别归属为自由的,弱、中和强的氢键结合的水分子的 O-H 伸缩振动。



J. Phys. Chem. B, 113, 15742–15746 (2009)

进一步通过分峰拟合与二维相关光谱分析研究此渗透过程,发现水分子首先进入连续的软相中与聚己内酯中 C=O 形成弱氢键,然后渗透进入分散的硬段相,先与两个氨基 C=O 形成强氢键,再在氨基 C=O 与 N-H 之间形成中等强度氢键。此工作为分子水平上水渗透进入相分离共聚物的研究提供了重要的理论依据。

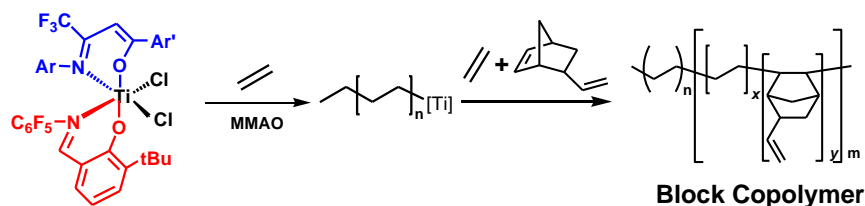
5. Living copolymerization of ethylene with norbornene mediated by heteroligated (salicylaldiminato) (β -enamino)ketonato)titanium catalysts

Yingyun Long, Weiping Ye, Xincui Shi, Yuesheng Li*
J. Polym. Sci. Pol. Chem., 47(21), 6072-6082, 2009.

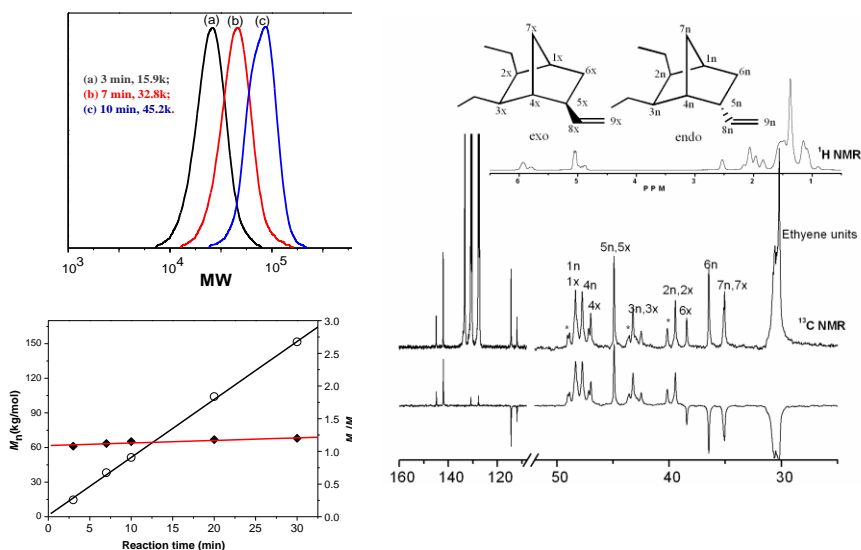
配位活性聚合可以准确控制聚合物相对分子量,用于合成嵌段和功能性聚合物,因而获得了学术界的广泛关注。非茂金属催化剂中具有大位阻的水杨醛亚胺为配体的第四主族金属钛的化合物(FI 催化剂)是一类高效引发乙烯及 α -烯烃的活性均聚和共聚的催化剂,其缺点是不能有效催化环烯烃与乙烯的共聚。 β -二酮单亚胺钛配合物由于其结构的开放性和亚胺苯环上吸电子基团的引入,能高效催化环烯烃与乙烯的共聚。针对上述情况,结合两类配体的特点,我们合成了一系列混配型非茂钛聚合催化剂,实现了乙烯与乙叉降冰片烯(ENB)的选择性高效活性共聚合。

这类混配型非茂钛可高效催化乙烯均聚,生成高分子量单峰分布($\text{PDI} \leq 2.0$)的线性聚乙烯,其主要链转移反应是 β -H 消除反应,不存在向助催化剂 Al 转移反应。它们拥有较长的催化寿命和良好的热稳定性,可与其母体 FI 催化剂相媲美。 β -二酮单亚胺配体对混配型非茂钛催化剂的共聚能力影响很大。

①当“非活性配体” β -二酮单亚胺与“活性配体”五氟水杨醛亚胺结合时,混配型非茂钛催化剂可引发乙烯与降冰片烯的高效活性共聚合反应,得到分子量分布指数小于 1.20 的共聚物,降冰片烯的插入率可高达近 50mol%,主要是交替排列单元,也存在双降冰片烯单元,这是与母体 β -二酮钛配合物催化所得共聚物结构不同的特征。然而,像母体 β -二酮单亚胺钛催化剂一样,这种混配型催化剂引发乙烯与乙烯基降冰片烯或乙烯与乙叉降冰片烯的选择性共聚合时,却不具有活性聚合的特征。



②当“活性配体” β -二酮单亚胺($\text{ArN}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CHCO}(\text{Ar}')$)与“活性配体”五氟水杨醛亚胺结合时,混配型非茂钛催化剂不仅可引发乙烯与降冰片烯的高效活性共聚合反应,而且还可引发乙烯与乙烯基降冰片烯或乙烯与乙叉降冰片烯的区域选择性活性高效共聚合,不发生交联副反应,得到分子量分布指数小于 1.20、含有大量不饱和双键的共聚物,功能单体的插入率可在 5-45mol%之间进行调节。这是五氟代 FI 催化剂和 β -二酮单亚胺钛催化剂所不具有的特点。另外,这种活性共聚合反应的一个显著特点是没有立体选择性,聚合物链中双键的 Z/E 比例与单体混合物的 Z/E 比例完全相同,从而保证功能单体的完全有效利用。



本工作的特色与创新点可概括为:结合两类不同配体的特点,合成一系列高效引发乙烯与降冰片烯及其衍生物选择性高效活性共聚的非茂钛催化剂,实现了活性聚合与功能性环烯烃选择性高效插入的统一,而且衍生了聚合物新的结构特点。该工作不仅丰富了非茂金属催化剂的设计理论,而且还得到了可供制备功能化聚烯烃的“反应性中间体”。

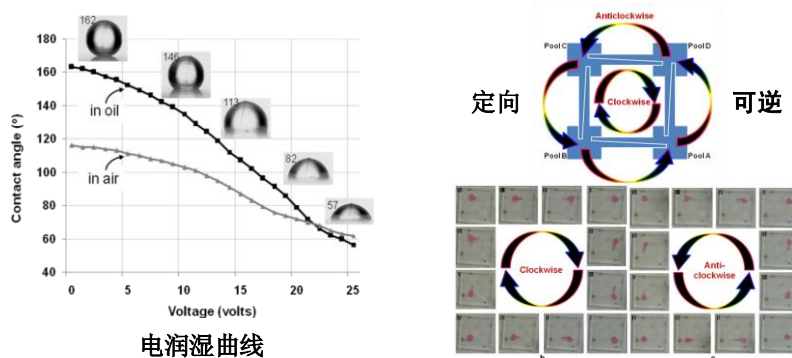
6. “Dual-parallel-channel” shape-gradient surfaces: Towards oriented and reversible movement of water droplets

Jilin Zhang, Yanchun Han*

Langmuir, 25 (24), 14195-14199, 2009.

由于具有物质交换和能量转换的性质,液体自输送表面近些年来吸引了人们的浓厚兴趣,尤其是在设计智能微流体器件方面。目前,已制得的液体自输送表面可以实现小液滴($\sim \mu\text{l}$)的短距离($\sim \text{mm}$)低速自输送($\sim \text{mm/s}$),但是动力低,且运动不可逆,因此不利于应用。

最近,我们设计了双平行通道形状梯度表面,在油浴中通过电润湿驱动,水滴可以瞬间得到强烈动力,实现大水珠($\sim \text{ml}$)的高速($>5 \text{ mm/s}$),长距离($\sim 2 \text{ cm}$),可逆,以及定向自输送,且输送速度(流量)受工作电压,梯度角控制,便于设计智能微流体器件。利用电润湿驱动实现液体高速定向可逆自输送,且自输送速度可控。相比于前人利用电润湿实现液体自输送,在此,我们大大的简化了表面制作工艺,表面工作电极由之前的几十根乃至几百根下降为 2 - 4 根。不仅如此,液体自输送体积也不在受到严格控制,且自输送速度不受电极电压切换速度限制。



电润湿曲线

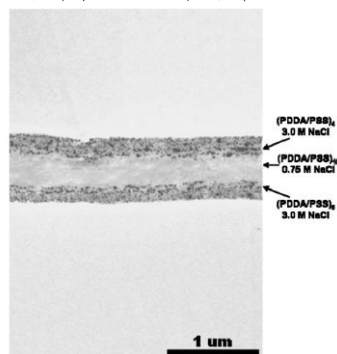
7. Incorporation of Nanoparticles into Polyelectrolyte Multilayers via Counterion Exchange and in situ Reduction

Xingjie Zan, Zhaohui Su*

Langmuir, 25(20),12355-12360, 2009.

将金属纳米粒子引入固体薄膜中，因金属自身属性及纳米粒子小尺寸效应，将会给薄膜带来多种特殊的物理化学特性，能极大地丰富其应用性能。一种常见的途径是通过层层组装制备有机物薄膜然后通过功能化引入纳米粒子，例如通过调节 pH 使组装过程中所用的弱聚电解质自身保留一定量的能够起负载作用的未配对带电基团，再利用这些基团结合金属离子。事实上，由于聚电解质在进行层层静电组装过程中均会存在电荷反转的现象，表面自然存在过量荷电基团。我们可以非常方便地直接利用这些净的电荷基团来引入纳米粒子，这种方法对聚电解质本身特性没有特殊要求，因此理论上可应用于任何聚电解质多层膜。

我们采用两种最常用的强聚电解质聚二烯丙基二甲基胺盐酸盐 (PDDA) 及聚对苯乙烯磺酸钠 (PSS) 来构筑有机聚电解质多层膜 (PEM)。以 PSS 为最外层的 PEM 经过交换抗衡离子 (Ag^+) 后再通过 $NaBH_4$ 原位还原, Ag 纳米粒子即成功被引入 PEM 中。研究发现, Ag 纳米粒子在这种 PEM 中的分布受到组装过程中聚电解质溶液离子强度的影响: 低离子强度 (所加入的 $NaCl$ 浓度为 $0.75M$) 的溶液中制备的 PEM, 其净带电基团仅分布在 PEM 表面, 经过抗衡离子交换及还原剂还原后, Ag 纳米粒子主要分布在 PEM 表面; 与之相反的是, 在高离子强度 (所加入的 $NaCl$ 浓度为 $3.0M$) 的溶液中组装的 PEM, 净带电基团分布在整个 PEM 中, 导致最终 Ag 纳米粒子均匀地分布在 PEM 本体中。



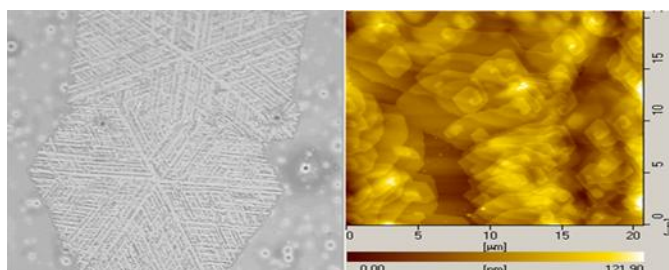
Langmuir, 25, 12355-12360 (2009)

聚电解质溶液中离子强度对抗衡离子分布的影响为我们提供了一个绝好的制备具有特殊纳米粒子分布薄膜的途径。例如, 使用相同的 PDDA 和 PSS, 先在高离子强度条件下组装若干层, 再在低离子强度条件下组装数层, 重复这个交替组装过程, 再经过抗衡离子交换及还原剂还原, 就能获得 Ag 纳米粒子夹层结构分布的复合物薄膜。由于层层组装能够精确控制薄膜的各种性质, 这种方法对于制备含各种不同金属纳米粒子且其分布可控的复合物薄膜具有重要的意义。

8. Dendritic superstructures and structure transitions of asymmetric poly(L-lactide-b-ethylene oxide) diblock copolymer thin films

Shaoyong Huang, Shichun Jiang,* Xuesi Chen, Lijia An*
Langmuir, 25(22), 13125-13132, 2009.

我们利用显微镜技术研究了不对称的结晶-结晶两嵌段共聚物薄膜的形貌行为和结晶动力学，研究了薄膜（膜厚 1 微米到 200 纳米）特有的结晶和形貌特征，探究了结晶温度，微相分离和薄膜效应对其影响，以及薄膜结晶形成的特殊形貌的生长机理和其动力学。在膜厚小于 1 微米的共聚物薄膜等温结晶，我们得到枝状形貌，在 400 纳米到 200 纳米的共聚物薄膜等温结晶得到外轮廓是六边形的枝状形貌，是由菱形，去除顶端的菱形 PLLA 单晶堆积而成，有螺旋位错生长也有多层堆积的，单晶的生长和堆积是有取向的。发现六边形的枝状结构根据其结构特征和成核与生长特点，可以分为主枝，二级侧枝和三级侧枝，二级、三级侧枝分别生长在主枝和二级侧枝上，彼此平行生长。根据链折叠方向和生长方向的不同，六边形超结构的六个扇区，可以分成两个不同的类型的扇区[110]和[100]。在[110]生长面，链折叠的方向与结晶生长方向一致。另一方面，[100]生长面，扇区内的链折叠方向在[110]扇区间交替。PLLA 的薄膜，[100]扇区生长面有斜纹，斜纹几乎垂直于晶体生长面，表明无序的链堆积（无定形的 PLLA 和 PEO 相）存在，除了链折叠的不稳定性。这表明这些斜纹结构是由于沿着 c 轴周期性的分子链滑移或者分子链沿着 a 轴崩塌而形成的。薄膜形成的由单晶堆积而成的特殊的六边形枝状超结构是 PLLA 的结晶，不同组分间的微相分离和薄膜效应协同作用的结果。结晶与微相分离形成 PLLA 富集与 PEO 富集区，同时形成 PLLA 富集区域的尺寸在 100 纳米左右或者以下，要小于膜厚很多，这样就会生成单晶堆积的结构，最后形成交替的层状结构。而形成六边形的超结构是由于结晶组份在扩散与结晶过程中的竞争，以及无定形的 PEO 与 PLLA 相的阻碍，结晶速率的线性生长协同的结果。



Morphology of PEO-PLA

9. Oxygen carrier based on hemoglobin/poly(L-lysine)-block-poly(L-phenylalanine) vesicles

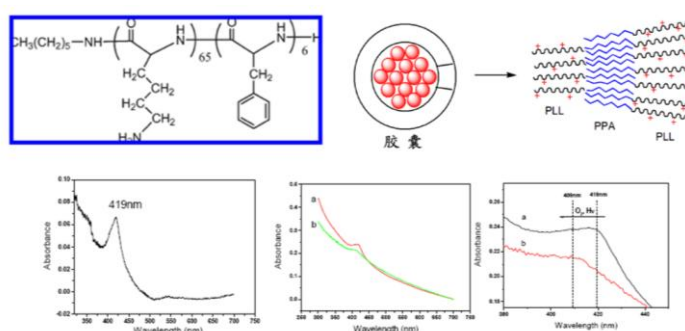
Jing Sun, Yubin Huang, Quan Shi, Xuesi Chen, Xiabin Jing*
Langmuir, 25(24), 13726-13729, 2009.

人血液代用品，即人红细胞代用品是具有氧传递功能、维持血液渗透压和酸碱平衡及扩充容量的人工制剂。理想的血液代用品要求具有天然红细胞的传递氧功能、生物相容性、安全性和稳定性。研究人血液代用品的关键是如何取代血液中红细胞的输送氧的功能。由于红细胞本身所含的血红蛋白（Hb）具有高效的载氧能力和维持胶体渗透压的功能，当前各国都将研制以血红蛋白为基质的携氧剂作为血液代用品研究开发的主攻方向。第一代血液代用品为分子修饰血红蛋白，如今国外已处于临床实验阶段；第二代血液代用品，即把血红蛋白分子与超氧化物歧化酶（SOD）等红细胞内的酶交联形成的偶联物。但是，在第一代和第二代人工血液代用品中，血红蛋白都是直接与血液作用，因此对其纯化的要求很高，而且因为血红蛋白直接暴露在外，导致其容易被氧化或者被免疫系统攻击从而失效，且容易造成胶体渗透压升高和大量高铁血红蛋白的形成，还可能与NO 结合造成血管收缩、血压升高，循环半衰期也太短（10-20 h）。

从90年代初期到现在，研究者们致力于第三代红细胞代用品的开发，它是在携氧单元外面用膜包覆，使之更加接近红细胞的实际结构，避免外来的携氧单元与免疫系统直接接触。

所用的基材目前主要有脂质体和白蛋白。近年来，用生物降解聚合物等作为HbV基体的研究受到了越来越多的重视。首先，聚合物具生物可降解性，在完成输氧任务后，可降解为对人体无害的物质排出体外；其次，聚合物的结构容易控制，可以通过控制聚合物的结构来调控HbV的大小和聚集方式等；最后，聚合物在强度上也优于磷脂膜等。在各种生物降解高分子中，含有氨基酸的聚合物受到了越来越多的关注，比较自然界的蛋白质，氨基酸类聚合物更加稳定，可加工性强。这类聚合物以其最稳定的构象而存在，可以很容易的控制其结构和性能。

景遐斌课题组合成了一系列的两嵌段聚赖氨酸-苯丙氨酸共聚物(PLL-b-PPA)，聚赖氨酸链段具有亲水性，每一个赖氨酸侧基都包含有一个可以质子化的氨基，因此可以与带负电的蛋白质或者DNA相互作用。每一个苯丙氨酸侧基都包含一个苯环，他们之间具有分子内或者分子间的憎水作用，这种两嵌段共聚物能够在水中自发的形成一种微米级的大型囊泡，聚合物的分子结构及囊泡示意图如图所示：



Langmuir, 25(24), 13726-13729(2009)

该项目研究了影响囊泡性质的各种因素，例如：溶液的pH值，共聚物的浓度等。我们将血红蛋白包裹在所形成的囊泡中，并对其携氧能力进行了测试，结果表明，包裹在囊泡中的血红蛋白仍然有结合氧气的的能力，并且可以与一氧化碳循环。

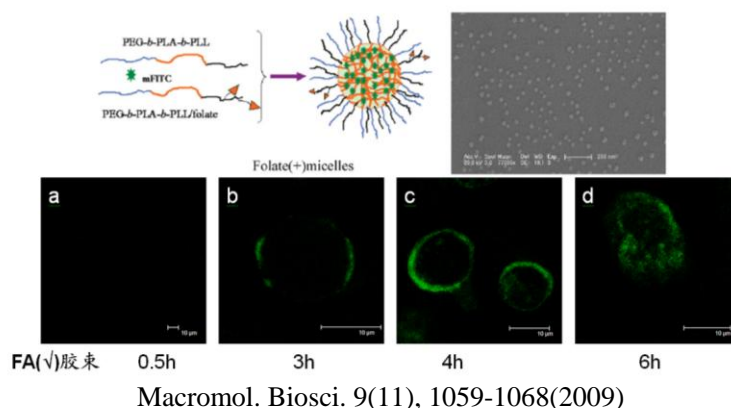
10. Folate-Conjugated Micelles and Their Folate-Receptor-Mediated Endocytosis Tiancheng Lu, Jing Sun, Xuexi Chen, Peibiao Zhang, Xiabin Jing* Macromol. Biosci., 9(11), 1059-1068, 2009.

两亲性降解高分子胶束是重要的药物载体，在治疗癌症中具有特殊的优点，如增加循环时间，减少巨噬细胞吞噬和肾脏清除。总的来讲，将药物或其它生物分子运进细胞包括三个彼此联系的动态步骤：(1) 接近靶细胞；(2) 胞吞形成进内涵体；(3) 从内涵体中释放。就细胞靶向和胞吞而言，需要关注胶束的以下两方面情况：(1) 纳米尺寸的胶束。恰当纳米尺寸的胶束具有EPR效应。基于EPR效应，胶束富集在癌症病灶处，可以大大增强药物抗癌效果，同时减少副作用。(2) 主动靶向的胶束。这类胶束通常携带具有主动靶向功能的生物分子，如抗体，配体，它们能够特异性识别肿瘤细胞上相应的抗原、受体。这种靶向是主动寻找靶标的分子行为，被认为是主动靶向。这种靶向极其有效，因而，人们更多的关注这类具有主动靶向作用的胶束。

叶酸是一种B族维生素，参与核酸体内的从头合成过程。在其γ-羧基位点与其它分子共价键反应以后，叶酸依然保留与α型叶酸受体(FR-α)很高的亲和性，这就使得叶酸具有肿瘤细胞配体靶向的潜力。已有的研究表明，许多恶性肿瘤组织，尤其是卵巢癌、鼻咽癌、宫颈癌、绒毛膜癌等都高度表达α型FR，叶酸通过循环的血流即可以到达上述部位。

景遐斌课题组设计合成了叶酸接枝的三嵌段聚合物 methoxy-poly(ethylene glycol)-b-poly(L-lactide)-b-poly(L-lysine) (PEG-PLA-PLL)，并组装成纳米胶束 folate(+), 以不

带叶酸的聚合物纳米胶束 folate(-)作为对比, 系统演示靶向和非靶向传递过程, 具体如图所示:



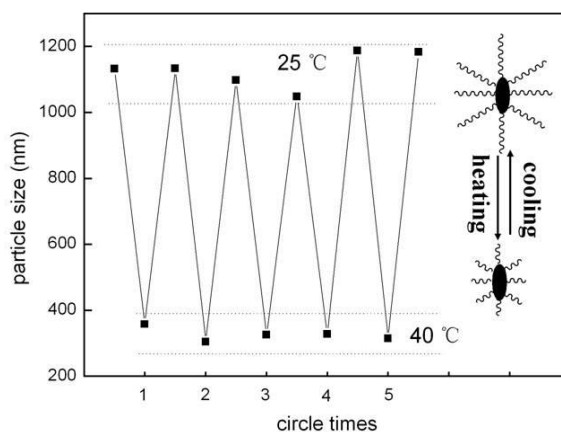
选用宫颈癌细胞HeLa和中国仓鼠卵巢细胞CHO作为模型细胞评价folate(+/-)胶束的胞吞。共聚焦显微镜观察细胞在不同时间的胞吞结果表明含有叶酸胶束在叶酸受体过表达肿瘤细胞Hela中的靶向效果; 肿瘤组织离体组织切片结果同样证明了folate(+)胶束通过血液循环在H22肿瘤组织富集的能力强于folate(-)胶束。

11. Surface modification of hydroxyapatite nanoparticles with thermal-responsive PNIPAM by ATRP
 Junchao Wei, Pan He, Aixue Liu, Xuesi Chen*, Xianhong Wang, Xiabin Jing
 Macromol. Biosci., 9(12), 1237-1246, 2009.2009.

生物材料表面性质的改变, 能够影响其与细胞的相互作用, 从而改变细胞在材料表面的黏附、增殖等性能。近年来, 通过在材料表面构建智能型界面赋予材料良好性能, 促进材料在人工器官、药物控释、生物传感器、杂化材料等诸多领域的应用受到广泛关注。

聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM), 具有温度敏感性, 能够通过温度改变实现其亲疏水的改变, 并进一步可以调控细胞在其表面的黏附与剥离。在传统的细胞培养过程中, 如需要将细胞从培养板上剥离下来, 需要用到EDTA和胰蛋白酶等来破坏细胞分泌的细胞外基质, 其操作复杂, 并且可能对细胞表面的蛋白等有一定的损害。与传统的细胞培养板相比, 在PNIPAM表面培养的细胞, 只需通过降低温度即可实现整个细胞层从材料表面完整剥离, 对细胞没有任何损伤。

为了开发一类智能型细胞培养材料, 通过简单的温度调节, 控制细胞在材料表面的黏附与剥离, 陈学思课题组利用ATRP的方法, 在纳米羟基磷灰石(HA)表面接枝PNIPAM, 获得了具有温度敏感性的杂化材料(PNIPAM-g-HA)。此类材料具有良好的温度敏感性、生物相容性和优良的生物活性, 有望在cell-sheet engineering以及骨组织工程领域取得很好的应用。



Macromolecular bioscience, 2009, 9, 1237-1246.

12. A highly efficient siRNA carrier of PBLG modified hyperbranched PEI

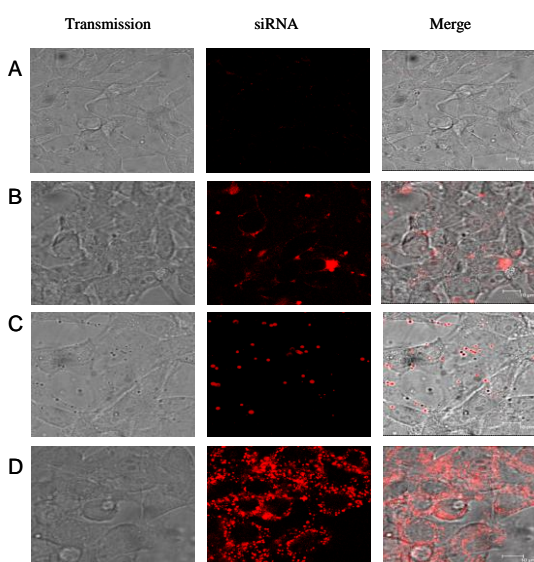
Jie Chen, Huayu Tian*, Zhaopei Guo, Jialiang Xia, Arihiro Kano, Atsushi Maruyama, Xiabin Jing, Xuesi Chen

Macromol. Biosci., 9(12), 1247-1253, 2009.

RNA 干扰现象是利用 siRNA 靶向实现转录后水平基因沉默的现象, RNAi 是通过 siRNA 介导的特异性高效抑制基因的表达, 由 siRNA 介导识别并靶向切割同源性靶 mRNA。siRNA 基因沉默技术是治疗各种基因相关疾病的最有效方法。siRNA 通常是具有 21~22 个核苷酸序列的双链 RNA, 本身没有细胞毒性, 如果进入靶细胞或靶病变组织, 便能够高效的实现目的基因沉默并达到基因治疗的目的。因此, 如何设计合成一种高效无毒的担载 siRNA 的基因载体成为基因治疗的焦点之一。

近年来, 非病毒类阳离子基因载体已经应用在了 siRNA 传递体系中, 如 PEI, PEG-PLL 和 PEG-PEI 等。本研究以基因转染的“金标”PEI-25k 为基础, 采用 PEI-25k 为大分子引发剂合成 PEI-PBLG, 具有以下几方面的优点: (1)PEI 的端胺基引发 BLG-NCA 开环聚合, PBLG 链段接枝到 PEI 的末端, 这样 PEI 的超支化结构可以被保持下来。(2)采用 PEI 端胺基引发单体 NCA 聚合的方法改性 PEI, 可以避免 PEI 改性中常用到的活化剂或者偶联剂, 从而避免副反应的发生。(3)PEI 强烈的质子化能力可以赋予产物 PEI-PBLG pH 值敏感行为。而 PBLG 则是常用的一种具有较好的生物相容性的可生物降解的聚多肽, 将它引入 PEI 上有助于降低 PEI 的细胞毒性, 并且赋予产物两亲性能, 扩大其应用领域遮蔽其表面大量的正电荷, 从而降低其细胞毒性。

本实验选取商品化试剂 PEI-25k 和 LipofectamineTM2000 作为对照, 介导荧光素酶 siRNA 进行基因沉默。我们发现 PEI-25k 改性的 PEI-PBLG 两亲性聚合物不仅能够高效的转染 pDNA, 而且相对于 PEI-25k 能够有效提高 siRNA 沉默效率, 同时降低了细胞毒性。PEI-PNLG 结构简单, 合成方便, 生产成本低, 是一种新型的非病毒类阳离子基因载体, 具有潜在的市场应用价值。下图为几种基因载体在 CT26 细胞中介导 Alexa647 荧光标记的 siRNA 5h 的后激光共聚焦照片, 其中 A. Alexa647-siRNA, B. LipofectamineTM2000/Alexa647-siRNA, C. PEI-25k/Alexa647-siRNA, D. PEI-PBLG/Alexa647-siRNA



Macromol. Biosci., 9(12), 1247-1253(2009)

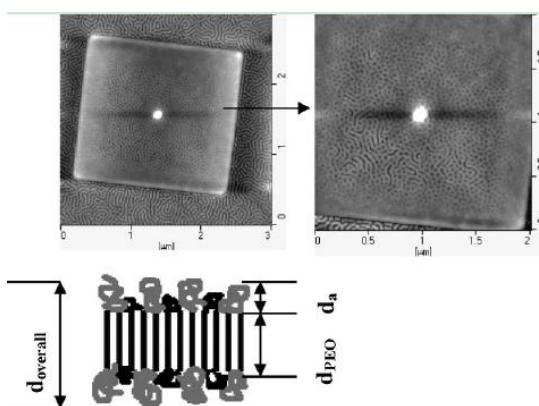
13. Microphase separated brush on square platelets in PS-b-PEO thin film

Ping Yang, Yanchun Han*

Macromol. Rapid Commun., 30(17), 1509-1514, 2009.

半结晶性嵌段共聚物在稀溶液中可以自组装成中间为折叠链的片层胶束。PS-b-PEO 存在三明治片层结构，中间为 PEO 单晶，在片层的上下被非晶链覆盖。此外，在稀溶液中生长的片晶可以用作接枝刷分析的模板。用这种方法可以得到一致均一的刷密度，或者一致的刷的长度。已经报道二嵌段共聚物中，所有的刷密度范围内表面只有均聚刷存在，微相分离刷仅在一段结晶的三嵌段共聚物中发现。我们的工作是在快速溶剂挥发过程（旋涂速度为 3000rpm）中，通过控制 PS-b-PEO 的热历史（初始加热温度小于 PEO 熔点， $T_i < T_m$ ）调节接枝刷密度可以在方形片晶上获得微相分离刷。

如图所示，当初始加热温度小于熔点时，微相分离结构的刷在方形片晶上形成，同时，方形片晶的周围也存在微相分离结构。方形片晶的结晶行为由电子衍射证实，由 ED 图可以看到代表 (120) 面的四个衍射点的存在，可以认为三明治状的单晶生成。我们认为单晶是在溶液中形成的。溶液中较大动力学半径证实了选择性溶剂中因 PEO 嵌段不容而引发形成聚集体。陈化过程中异相成核协助溶液中的结晶行为。在 PS-b-PEO 薄膜中，当折叠链表面的 PS 接枝链处于没有相互独立的弱相互作用区域时，在折叠链表面可以观察到微相分离刷。总的来说，在溶剂快速挥发的过程中，PS 链段同与其共价键相连接的未结晶的 PEO 嵌段之间的强烈不相容性，接枝 PS 链的弱相互作用是微相分离刷形成的主要条件。



Macromol. Rapid Commun. 2009, 30, 1509–1514

同时，在 $T_i < T_m$ 时，微相分离刷的接枝密度影响微相分离形貌，接枝密度随着 T_i 的增加而增加。换句话说讲，折叠链的折叠数量和折叠面的面积随着 T_i 的增加而减少，同时导致聚合物刷之间的相互作用增强。PS 在空气或真空中的表面张力要小于 PEO，所以，PS 倾向于暴露在空气中。当接枝密度增加时，为了增加片层上 PS 链占据的面积，聚合物刷的形貌从柱层的混合向柱体转变。当相对的简化接枝密度大于 14.3 时，PS-PS 间的相互作用变得很大，所以，PEO 链将被 PS 层排斥出来，从而，只有 PS 的均质刷形成。

工作创新点主要表现在：通过刷密度的调节，在二嵌段共聚物体系中获得微相分离刷，证实 PS 链段同与其共价键相连接的未结晶的 PEO 嵌段之间的强烈不相容性，接枝 PS 链的弱相互作用是微相分离刷形成的主要条件。

14. Formation of two kinds of hexagonally arranged structure in ABC triblock copolymer film induced in strongly selective solvent vapor for two end blocks

Chunxia Luo, Weihuan Huang, Yanchun Han*

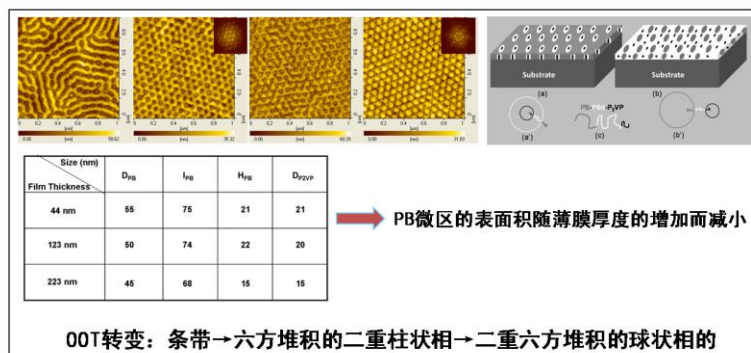
Macromol. Rapid Commun., 30(22), 1917-1921, 2009.

现有的关于 ABC 三嵌段共聚物薄膜有序相行为的研究焦点主要是在良溶剂蒸汽场中诱导形成的亚稳态有序结构。而二嵌段共聚物薄膜在强选择性溶剂蒸汽中处理后，人们观察到了很多不同于其本体结构的有序微相分离形貌，虽然这些结构通常不是热力学平衡结构，但是却能极大的丰富该聚合物体系的有序相结构。本工作研究 C 三嵌段共聚物薄膜在对两端链段具有强选择性的溶剂蒸汽中的有序-有序相转变行为。

对于薄膜厚度为 13 nm 的薄膜，在 CS₂ 饱和蒸汽处理的过程中，薄膜表面始终为无序结构。对于薄膜厚度为 44 nm - 223 nm 的薄膜，均经历从无序→条带→六方堆积的二重柱状相→二重六方堆积的球状相的 OOT 转变，最后随着溶剂化作用的增强，有序性逐渐被破坏，PS 和 P2VP 均以球状结构杂乱地分散于 PB 连续相中。这是因为 CS₂ 为 PB 的不良溶剂，CS₂ 分

子一开始不与 PB 接触，因而形成总的表面积最小的核-壳柱状相；随着 CS₂ 与 PS 作用增强，PS 网络状结构断裂形成六方球居于膜的表面，从而降低了 PB 与 CS₂ 蒸汽的接触面积，补偿了 PS 断裂的熵增加。由于 CS₂ 对两端链段的强选择性，使得 PB 与两断链段间的有效相互作用参数($\chi_{(S/B)eff}$)和($\chi_{(V/B)eff}$)大大增加，因此只能观察到具有较大曲率的有序图案(二重六方排列的球状相)，而不能形成苯蒸汽中诱导的 gyroid 相以及片层结构等曲率较小的有序相。而随着薄膜厚度的降低，在六方堆积的核-壳柱状相结构中，PB 微区的总表面积增加，这是由于链段间的不相容性随薄膜厚度的减小而增强，使得 PB 微区通过增大总表面积来减小与 PS 相区的接触面积。

本工作将 ABC 三嵌段共聚物薄膜有序相行为的研究拓展到利用强选择性溶剂蒸汽诱导的亚稳态有序相结构之间的转变。



15. Synthesis and characterizations of poly(9, 10-bisarylethynyl -2,6-anthrylene)s and poly(9,10-bisalkynyl-2,6-anthrylene)

Weibin Cui, Yun Zhao, Hongkun Tian, Zhiyuan Xie, Yanhou Geng*, Fosong Wang
Macromolecules, 42 (21), 8021-8027, 2009.

蒽的小分子衍生物是最重要的发光材料体系之一，因此，以蒽为重复单元的共轭聚合物/齐聚物理论上优异的光电材料体系。但是，由于含致溶基团的可聚合蒽合成很困难，导致以它们为重复单元的共轭聚合物和齐聚物鲜有报导。我们通过在蒽的 9,10 位引入烷炔基和芳炔基致溶基团，沿蒽的 2, 6 位聚合合成了如图 11 所示的系列可溶性聚蒽。详细研究了这些新型共轭聚合物的光物理性质，发现这些聚合物具有非常宽的吸收光谱，与含烷炔基取代基的聚合物相比，引入芳炔基可拓展高分子的共轭程度，使吸收光谱显著红移。在此基础上，我们以碳 60 衍生物 PCBM 为电子受体，可溶性聚蒽为电子给体，制备了体相异质结太阳能电池，含烷炔基的聚合物 (P1) 具有最高的太阳能转换效率 1.60% (开路电压 = 0.96 V; 短路电流 = 3.18 mA/cm²; 填充因子 = 0.53。) (*Macromolecules*, 2009, 42, 8021-8027.)

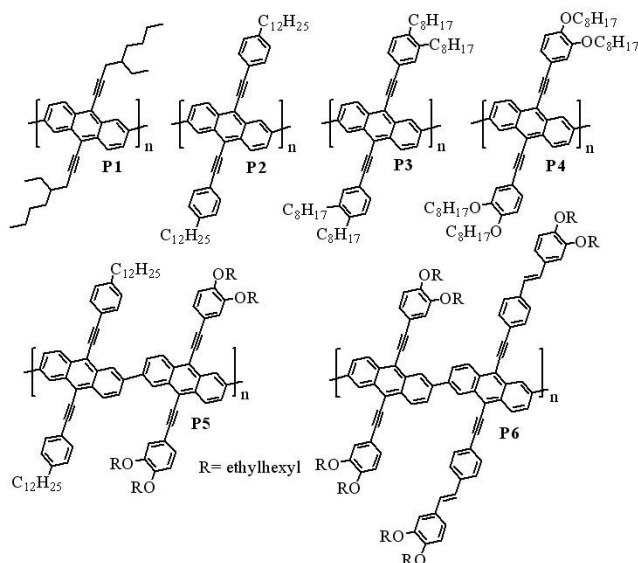
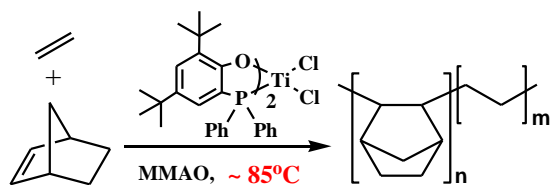


图. 可溶性聚萘的分子结构

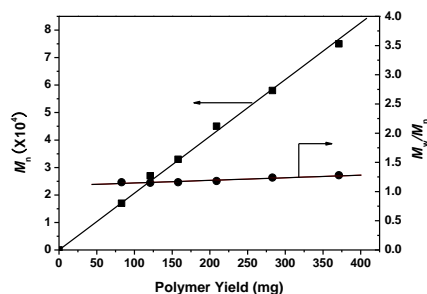
16. High-Temperature Living Copolymerization of Ethylene with Norbornene by Titanium Complexes Bearing Bidentate [O, P] Ligands

Lipeng He, Jingyu Liu, Yanguo Li, Sanrong Liu, Yuesheng Li*
 Macromolecules, 42(21), 8566-8570, 2009.

过渡金属催化的烯烃活性聚合在分子化学中占有十分重要的地位。通过这一技术，使得精密控制聚合物的分子量和合成各种不同结构的聚合物成为可能。一般来说，烯烃配位活性聚合需要在低温条件下进行，但低温条件下催化活性较低，同时聚合物的溶解性较差，进而会影响到催化剂的活性聚合特征。提高聚合温度可以增大催化活性，然而高温条件下也会导致链终止与链转移反应的发生，从而使活性聚合特征丢失。乙烯与降冰片烯共聚物由于其良好的光学透过性与高的折射率引起了人们广泛的研究兴趣。到目前为止，虽然有大量关于乙烯/降冰片烯共聚物的研究报告，但乙烯/降冰片烯活性共聚物的报道并不多，而且大部分催化体系仅在室温或低温条件下表现出活性聚合特征。因此寻找乙烯/降冰片烯高温活性共聚物催化剂是目前一个富有挑战性的工作。



High-Temperature Living Copolymerization



本工作设计合成了一系列酚-膦钛配合物，在助催化剂 MMAO 的活化下，可高效催化乙烯聚合，并且具有活性聚合特征。加入降冰片烯后可以有效的抑制聚合过程中的链终止与链转移反应，共聚物中降冰片烯单体的含量对共聚物分子量分布有着重要的影响。当降冰片烯含量大于 10% 时，乙烯/降冰片烯共聚物可以以活性聚合方式进行。升高聚合温度有利于提高催化活性，共聚物的分子量与降冰片烯单体的插入率。并且在高温条件下得到的共聚物仍能保持窄的分子量分布。在 85°C 条件下聚合 3 分钟，共聚物的分子量分布为 1.10，说明酚-膦钛催化剂可以有效催化乙烯/降冰片烯高温活性共聚物。利用这一特性，在 75°C 下合成了具有不同降冰片烯单元的二嵌段共聚物。

本工作的特色与创新点可概括为：设计合成一系列酚-膦钛催化剂，首次实现催化乙烯和降冰片烯的高温活性共聚物，并在高温条件下合成了具有不同降冰片烯含量单元的二嵌段共聚物。

17. Effects of fullerene solubility on the crystallization of poly(3-hexylthiophene) and performance of photovoltaic devices

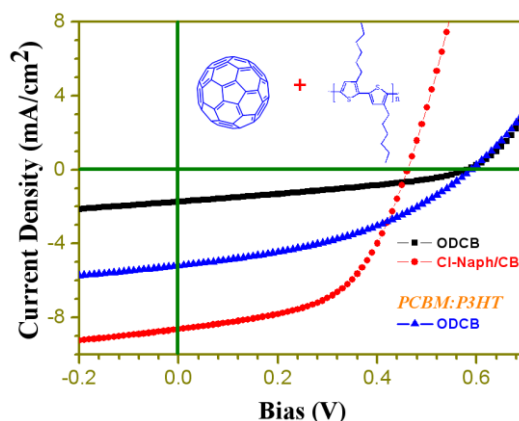
Ligui Li, Haowei Tang, Haoxi Wu, Guanghao Lu, Xiaoni Yang*
 Org. Electron., 10(7), 1334-1344, 2009.

聚合物太阳能电池由于可以方便地采用发展成熟的湿法加工技术制得质轻、柔性的低成本大面积器件而受到广泛的关注。

目前，高性能的聚合物太阳能电池都是基于体相异质结结构。在该类型的光伏器件中，光敏层中组分的结晶度对最终电池器件的性能存在非常重要的影响。对于光敏层中常用的半晶性共轭聚合物材料而言，它们的结晶性通常会受到热力学或者动力学因素的影响。以前许多的研究工作都集中在如何直接提高高分子的结晶度或者调整复合薄膜中组分的形貌上，而对聚合物太阳能电池光敏层形貌有决定性作用的复合薄膜中某个组分的结晶行为如何受薄膜中其

他组分的影响则很少有报道。因此，深刻认识薄膜中组分间的相互作用和影响有助于我们开发能同时对薄膜中各组分的聚集状态进行优化调控的新方法。

C60 作为第一个发现的富勒烯分子，它的价格比现在广泛应用的 PCBM 要便宜得多。因此，C60 在低成本器件中表现出了广阔的应用前景。但是，目前基于 P3HT:C60 复合薄膜的聚合物太阳能电池的效率要比那些基于 P3HT:PCBM 体系的电池的效率高得多。通过深入研究，我们发现尽管 C60 和 PCBM 在分子结构方面的差异较小，但与 PCBM 相比，在以常用的 ODCB 为溶剂制备得到的 P3HT: C60 复合薄膜中，P3HT 的结晶过程遭受了严重的抑制。系列实验证实，由于 P3HT 和 C60 在 ODCB 溶剂中的溶解度相近，使得在成膜时具有强成核能力的 C60 在高度浓缩的粘溶液中产生大量的 C60 微晶。大量 C60 微晶的出现阻止了相对缓慢的 P3HT 结晶过程，导致复合薄膜中产生 P3HT 结晶抑制现象。基于该发现，我们利用往主溶剂中添加对 C60 具有较高溶解度的低挥发性溶剂的办法，使旋涂过程中 C60 迟于 P3HT 从溶液中析出，降低大量 C60 微晶对 P3HT 结晶过程的稀释效应，从而显著提高最终 P3HT: C60 复合薄膜中 P3HT 的结晶度，并适度增大了薄膜中 P3HT 和 C60 的相分离尺度，实现同时改善电子给体和受体在光敏层中的聚集形态的目的，大幅度地提高了最终电池器件的光电转换效率。



Organic Electronics 2009, 10, 1334-1344

18. Highly active neutral nickel(II) catalysts for ethylene polymerization bearing modified β -ketoiminato ligands

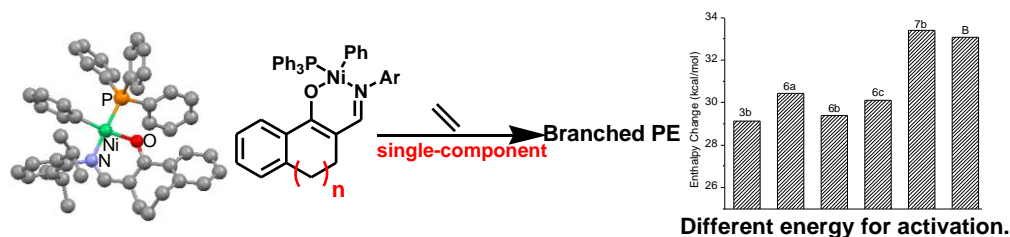
Dongpo Song, Weiping Ye, Yongxia Wang, Jingyao Liu, Yuesheng Li*
Organometallics, 28(19), 5697-5704, 2009.

近年来，后过渡金属烯烃聚合催化剂得到迅速发展，作为一种新型的单活性中心催化剂，与传统的 Ziegler-Natta 催化剂和茂金属催化剂相比具有许多突出的优点，其中最重要的一点就是后过渡金属的弱路易斯酸性，所以对含有未共享电子对原子(如 O、N、P)的化合物具有较强的耐受性，这使烯烃与极性单体的配位共聚成为可能，使烯烃聚合的范畴又扩展了一步。作为后过渡金属配合物的一种，中性镍催化剂在烯烃聚合、烯烃与极性单体共聚方面展现了良好前景，是目前该研究领域的热点。

在前期工作基础上，本工作通过对 β -二酮单亚胺配体进行化学修饰，成功制备了一系列新型中性镍催化剂 **1a-e** [(2,6- i Pr₂C₆H₃)N=C(R₁)CHC(2'-R₂C₆H₄) O]Ni(Ph)(PPh₃) (**1a**, R₁ = R₂ = H; **1b**, R₁ = H, R₂ = Ph; **1c**, R₁ = H, R₂ = Naphth; **1d**, R₁ = CH₃, R₂ = Ph; **1e**, R₁ = CF₃, R₂ = Ph)。在 B(C₆F₅)₃ 的活化下，这些催化剂对乙烯聚合显示了较高的催化活性，得到是支化聚乙烯。在优化条件下，苯基取代的催化剂 **1b** 显示出了非常好的活性，达到了 3.42 kg PE/mmol_{Ni}·h，这与 Grubbs 发现的著名的水杨醛亚胺类催化剂的活性不相上下。相比之下，其母体催化剂 **1a**

只表现出中等活性(0.35 kg PE/mmol_{Ni}·h)。

DFT 计算的结果表明, 催化剂 **1b** 的活性种可以在构象 I 和 II 之间自由转换, 而构象 II 的存在可以在一定程度上抑制催化剂的双分子失活, 因而催化剂 **1b** 显示出了比其母体 **1a** 更好的催化活性。此外, 通过对 R₁ 和 R₂ 调节我们可以得到不同分子量和支化度的聚合物, 从而制备相对结晶度高或完全无定型的聚乙烯材料。



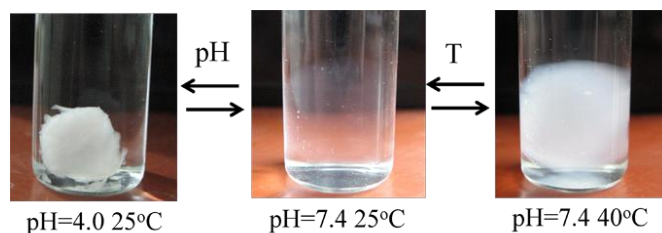
在聚烯烃催化体系中, 绝大多数都需要在助催化剂活化下获得较好的活性, 而大多数的助催化剂比较昂贵, 因此设计及合成不需要助催化剂的单组份催化剂具有非常重要的意义。基于以上考虑, 为了深入研究 β -二酮单亚胺类中性镍催化剂, 我设计合成了一系列基于环状 β -二酮单亚胺配体的中性镍催化剂 [(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)N=CHC₆H₈O]Ni(Ph)(PPh₃) **3b**, [(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)N=CHC_{n+9}H_{2n+6}O] Ni(Ph)(PPh₃) (**6a**, n = 0; **6b**, n = 1; **6c**, n = 2) 和 [(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)N=CHC₁₀H₈O] Ni(CH₃)(Py) **7b**。研究发现, 在没有助催化剂的条件下, 这些催化剂同样显示出了非常好的活性。优化条件下, 催化剂 **6c** 的最高活性达到了 3.57 kg PE/mmol_{Ni}·h, 具有非常好的应用潜力。此外, 我们发现, 通过改变配体的柔性, 即改变配体环的大小, 可以制备不同分子量和不同支化的聚乙烯材料。

19. Synthesis of biodegradable thermo- and pH-responsive hydrogels for controlled drug release
Changwen Zhao, Xiuli Zhuang*, Pan He, Chunsheng Xiao, Chaoliang He, Jingru Sun, Xuesi Chen*, Xiabin Jing
Polymer, 50(18), 4308-4316, 2009.

目前所合成的温度和 pH 双敏感水凝胶多以乙烯基单体的共聚网络或两类乙烯基单体的互穿网络为主, 这些材料的最大缺点就是不可生物降解, 因此限制了这些水凝胶的使用范围。可生物降解型的高分子温度和 pH 水凝胶, 由于具有良好的生物相容性和降解性, 可以在体内使用, 降解后排出体外, 使得它们可被广泛应用于生物医学领域, 如作为药物释放载体、可降解的组织工程支架材料等。

由于聚(*N*-异丙基丙烯酰胺) PNIPAM 具有响应范围窄的优点, 因此成为水凝胶的温度敏感部分的首选。但是它只能通过自由基的方式聚合, 要想与它共聚, pH 敏感部分也要含有双键, 这样整个水凝胶网络就不可生物降解。针对此问题, 们首先合成了具有温度敏感性的侧基带有官能羟基的聚(*N*-异丙基丙烯酰胺-co-甲基丙烯酸羟乙酯)(PNH), 然后使其所含的羟基与聚(L-谷氨酸)的侧羧基进行缩合反应, 由此得到了可降解的温度和 pH 双敏感的水凝胶。

水凝胶在不同 pH 下的溶胀实验表明水凝胶的平衡溶胀率随 pH 值的升高而增大, 并且在不同 pH 值之间的溶胀-收缩具有良好的可逆性。而凝胶在不同温度下的溶胀实验表明水凝胶的平衡溶胀率在 PGA 处于疏水状态时随温度的升高而降低。而在中性和碱性条件下水凝胶的平衡溶胀率随温度变化不大, 但是水凝胶的在不同温度下的透光率实验表明水凝胶仍然具有相转变现象, 表现为从透明转变为不透明状态, 并且该转变具有良好的可逆性。体外降解实验表明水凝胶在蛋白酶 K 的催化下可以迅速降解, 其降解时间与水凝胶中 PNH 的含量成正比。水凝胶对模型药物溶菌酶的释放具有 pH 敏感性: 在 pH 4.0 下药物的释放速度要慢于在 pH 7.4 时药物的释放速度。

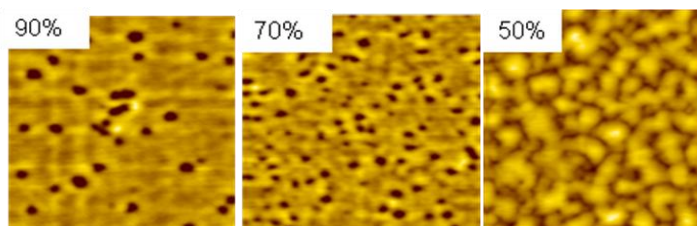


水凝胶在不同温度和 pH 值下的外观照片

20. Composition effect on dewetting of ultrathin films of miscible polymer blend

Jichun You, Shanshan Hu, Yonggui Liao, Kaixu Song, Yongfeng Men, Tongfei Shi*, Lijia An*
 Polymer, 50(19), 4745-4752, 2009.

高分子混合物薄膜在涂料、胶黏剂、润滑剂、微电子和生物物理等方面有着广泛的应用，而去润湿行为是相当重要的影响因素，所以得到人们广泛的关注。多组分的高分子薄膜的去润湿往往耦合相分离和去润湿行为，然而由于缺乏共混相容薄膜的去润湿行为的深入探讨，导致很难理解更为复杂的二者耦合行为。因此，我们首次通过实验研究了组成对共混相容薄膜去润湿行为的影响。我们建立了原位AFM和同步辐射的GSAXS相结合的方法判别PMMA和SAN混合物超薄膜体系是相容还是相分离，并进一步探讨了在一相区，组成对高分子薄膜的去润湿行为的影响，首次发现组成会强烈影响去润湿形貌和去润湿的路径。而这种组成的改变类似于单组份薄膜去润湿的膜厚变化。同时我们引入参量 Uq_0/E 很好的区分了形貌差异的根源。我们的结果对于控制去润湿的图案以及理解复杂相分离和去润湿耦合行为是相当重要的。

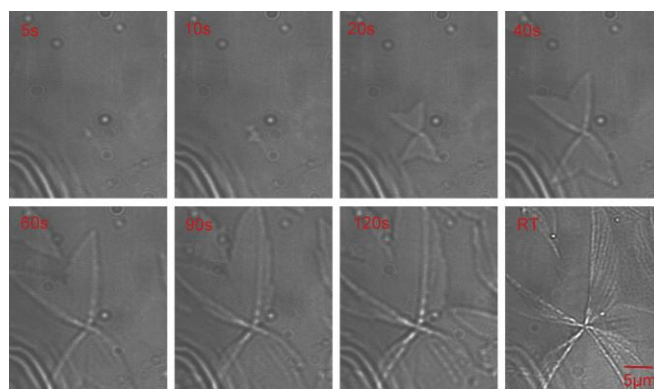


AFM topography image of PMMA/SAN blend with different SAN content

21. Insight into growth details and characteristics of windmill-like polyethylene crystals

Jie Wang, Ligui Li, Xiaoniu Yang*
 Polymer, 50(20), 4950-1956, 2009.

我们将聚乙烯溶解于二甲苯溶液中，利用旋涂仪制备了大面积均匀的聚乙烯薄膜，用二次水将薄膜漂下来，转移到铜网支撑的碳膜上，将该薄膜加热 180°C 消除热历史，再迅速的降温至 114°C 等温结晶，我们发现并记录下了风车状聚乙烯晶体的原位生长过程。图中是风车状聚乙烯晶体不同等温时间下的截图，从图中可以看到当在 114°C 等温 5 秒的时候，就能明显观察到风车状聚乙烯晶体成核部分的生长，当等温到 10 秒的时候，能观察到风车状聚乙烯晶体的叶片成对的生长，并且夹在叶片中间的扭曲片晶也一起生长，随着等温时间的延长，该晶体逐渐长大，并且该叶片直边是匀速结晶过程。当叶片的直边长到一定尺寸的时候，其他的台阶状聚乙烯晶体才开始生长（见图中等温 90 秒的时候），伴随等温时间的延长，该风车状聚乙烯晶体逐步完善，最后扭曲的片晶相互碰撞，构成整个风车状聚乙烯晶体的基底。通过透射电子显微镜观察到该晶体叶片的直边与扭曲片晶之间的夹角是 65°；当沿着 b 轴将叶片转动 45° 后，发现该叶片的直边与扭曲片晶之间的夹角在水平面的投影变成 56°，通过计算，我们知道该叶片的直边方向是聚乙烯晶体学上的 [113] 方向。通过不同的过冷度的研究，我们发现过冷度越低，结晶速率越快，当在 114°C 等温结晶时，该晶体的结晶速率是 0.2 μm/s，当在 108°C 等温结晶时，该晶体的结晶速率是 2 μm/s。借助于 Avrami 方程，我们计算 Avrami 指数 $n=2$ ，所以该晶体属于二维的异相成核生长。



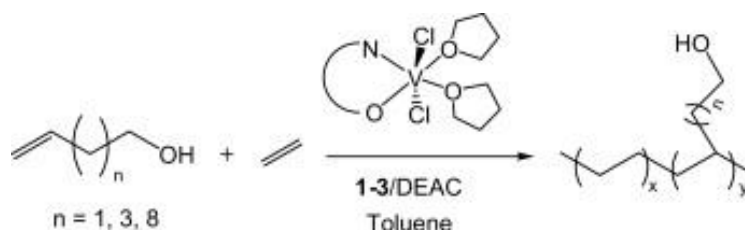
Polymer 2009, 50, 4950–4956

22. Copolymerizations of ethylene with α -olefin- μ -ols by highly active vanadium(III) catalysts bearing [N,O] bidentate chelated ligands

Jingshan Mu, Jingyu Liu, Sanrong Liu, Yuesheng Li*

Polymer, 50(21), 5059-5064, 2009.

将极性单体引入到聚烯烃链中不仅能够改善聚合物的性能，而且可以进一步引发接枝共聚反应。但杂原子的非键电子容易与金属中心发生配位作用，从而使传统的 Ziegler–Natta 或茂金属催化剂催化烯烃与极性单体直接共聚的方法受到限制。与第四族金属相比，钒金属配合物具有更低的亲氧性，因此对功能基团的耐受性增加，更适合用来催化烯烃与极性单体共聚。



本工作中，首先采用三种含[N,O]双齿配体的钒(III)化合物，在助催化剂和三氯乙酸乙酯的共同作用下，催化乙烯与含末端羟基的极性单体共聚。当用烷基铝对极性单体预处理后，催化剂对极性单体的耐受性显著增强，实验表明氯化二乙基铝是最有效的保护剂。通过改变聚合反应条件，催化剂活性、极性单体插入率以及聚合物分子量可以在较宽范围内调节，10-十一烯醇的插入率可以达到13.9 mol%。通过¹³C NMR谱图研究了共聚物的微结构和链转移反应机理，研究表明极性单体单元同时分布在聚合物链中和链末端，共单体插入后向烷基铝的转移是聚合反应的主要链转移方式。在聚乙烯链中十一烯醇单元主要孤立分布，极少共单体连续分布。此外通过Fineman-Ross方法得到共聚反应的竞聚率的乘积 $r_1r_2=0.83$ ，表明共聚单体呈无规分布。

本工作的特色与创新点可概括为：利用[O,N]双齿配体的三价钒催化剂，实现了乙烯与 α -烯烃- ω -醇的高效共聚，得到了高极性单体插入率的共聚物；利用¹³C NMR技术，首次发现了极性单体反向插入结构的存在。

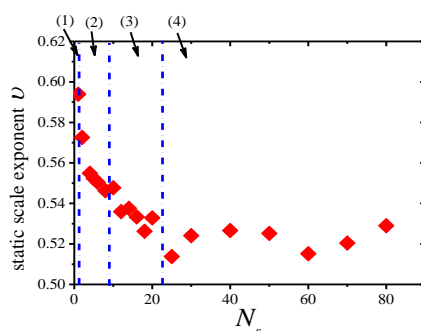
23. Solvent size effect on the static and dynamic properties of polymer chains in athermal solvents

Cuiliu Fu, Wenzhe Ouyang, Zhaoyan Sun*, Lijia An*, Hongfei Li, Zhen Tong

Polymer, 50(21), 5142-5148, 2009.

溶液中高分子的行为长期以来受到科学家们的广泛关注。高分子在稀溶液中处于伸展状态，而在本体中却呈现类似理想链的标度行为。如果把高分子本体也看成一种特殊的高分子溶液，那么高分子在溶液和本体中行为的差异主要来自于溶剂尺寸对高分子链以及高分子溶液性质的影响，因此，研究溶剂尺寸对高分子链尺寸及扩散性质的影响具有重要意义。我们利用分子动力学方法，系统研究了不同溶剂尺寸下高分子溶液的行为。随溶剂尺寸的增加，

溶剂实现了从小分子溶剂（即常规溶剂）到中尺寸溶剂甚至大分子溶剂的过渡，高分子的分子尺寸和扩散系数迅速衰减直至它们各自的临界值。我们发现，高分子链的扩散系数的衰减行为只依赖于溶剂尺寸，而其分子尺寸的衰减既依赖于溶剂尺寸又依赖于高分子的分子量。此外，溶剂尺寸的增加使高分子的分子形状从细椭球态转变成厚椭球态，同时使高分子的静态标度指数随之减小，并且呈现出如图1所示的动力学行为不同的四个区域。上述研究结果将为进一步理解高分子溶液和高分子本体性质的差异提供一定的理论指导。



Solvent size dependence of the static scale exponent ν of single solute polymer in different size solvent.

24. Mechanism on flame retardancy of polystyrene/clay composites-The effect of surfactants and aggregate state of organoclay

Zhe Wang, Xiaohua Du, Haiou Yu, Zhiwei Jiang, Jie Liu, Tao Tang*

Polymer, 50(24), 5794-5802, 2009.

当蒙脱土含量很少时（小于10 wt%），聚合物/蒙脱土纳米复合材料的力学性能、热稳定性、气体阻隔性和阻燃性能都有大幅提升，因此被认为是高分子阻燃领域的技术革新，应用前景很广。然而，目前关于聚合物/蒙脱土纳米复合材料的阻燃性能提高的相关机理研究仍不完全清楚。通常，科研工作者认为，在燃烧过程中聚合物/蒙脱土纳米复合材料的表面区域能形成含蒙脱土的碳保护层，阻隔氧气向样品内部和聚合物降解产物向火焰区的扩散，从而减缓样品的燃烧。也有些文献报道，改性蒙脱土本身有特殊的化学作用，能改变某些聚合物基体的降解反应途径或降解产物组成，从而提高复合材料的阻燃性能。

我们课题组系统地研究了蒙脱土的有机改性及其在聚合物复合材料阻燃方面的应用，一系列的研究工作表明，在PA 12、PP、PE复合体系中，阳离子改性土高温时会发生霍夫曼降解反应而生成酸性点，这些酸性点能催化聚合物的降解产物成碳，在样品的表面形成一层致密的保护膜，从而降低了复合材料的可燃性，而高温条件下不产生酸性点的阴离子改性土对上述体系阻燃性能的提高帮助不大。但是在PS和ABS复合体系中情况则刚好相反，阴离子改性土对其阻燃性能的影响甚至超过了阳离子改性土。

本文中，我们对这一特殊现象进行了详细研究和讨论。我们用两种有机改性蒙托土：阴离子改性土和阳离子改性土与PS熔融共混制备了聚合物/蒙脱土复合材料，通过对比不同改性土对聚合物阻燃性能的影响，主要讨论了PS/阴离子改性土复合材料阻燃性能提高的机理。阳离子改性土在高温时通过霍夫曼降解反应会生成酸性点，能催化聚合物的降解产物成碳，从而在表层形成富含蒙脱土的致密碳保护层，提高了PS/阳离子改性土复合材料的阻燃性能。虽然阴离子改性土高温时不能形成酸性点，并且在PS基体中的分散程度比阳离子改性土要差很多，但是PS/阴离子改性土复合材料的阻燃性能仍然得到了明显的提高，而且提高的程度比PS/阳离子改性土复合体系更好。通过对锥形量热实验后残留物微观结构的研究，我们发现经过喷雾干燥的阴离子改性土所具有的中空结构在与熔融共混时被破坏了，最终在燃烧过程中卷曲的蒙脱土初级粒子能紧密堆积起来，从而在样品表层形成类似膨胀结构的完整、有效的保护层，同样大幅度提高了复合材料的阻燃性能。

25. Synthesis and Characterization of Phenylene-Thiophene All-Conjugated Diblock Copolymers

Shupeng Wu, Laju Bu, Li Huang, Xinhong Yu, Yanchun Han, Yanhou Geng*, Fosong Wang

Polymer, 50(26), 6245-6251, 2009.

共轭高分子的光电性能与凝聚态结构密切相关，而调节嵌段共聚物各组份的含量可以调

控聚合物的相态结构，但由于缺乏有效的合成方法，难以实现具有确定结构与组成、且分子量分布较窄的全共轭嵌段共聚物的合成。鉴于实现活性链式聚合是制备嵌段共聚物的前提，我们选取两类重要的共轭高分子—聚噻吩和聚苯为研究对象，深入研究了噻吩、苯格式试剂 AB 单体的聚合动力学过程，发现在 LiCl 存在下，这两类单体的聚合均具有活性链式特征，进一步研究发现聚合顺序对共聚影响很大，只有先聚苯再聚噻吩才能获得嵌段共聚物。对分级样品的质谱研究表明，催化剂从相对富电子的噻吩单元向苯转移较困难是导致先聚噻吩再聚苯无法获得嵌段共聚物的主要原因。在此基础上，制备了系列比例不同的苯-噻吩共聚物，发现这类全嵌段共聚物具有相分离行为。

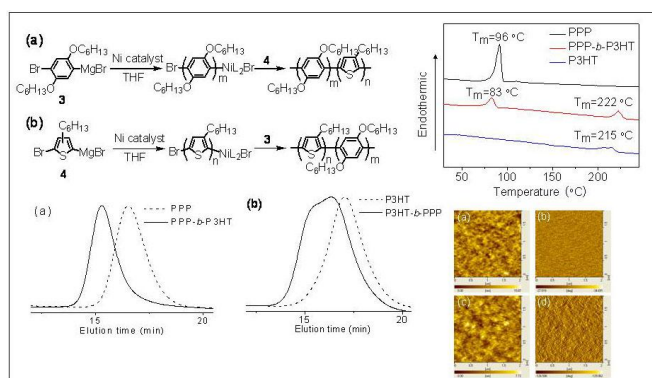
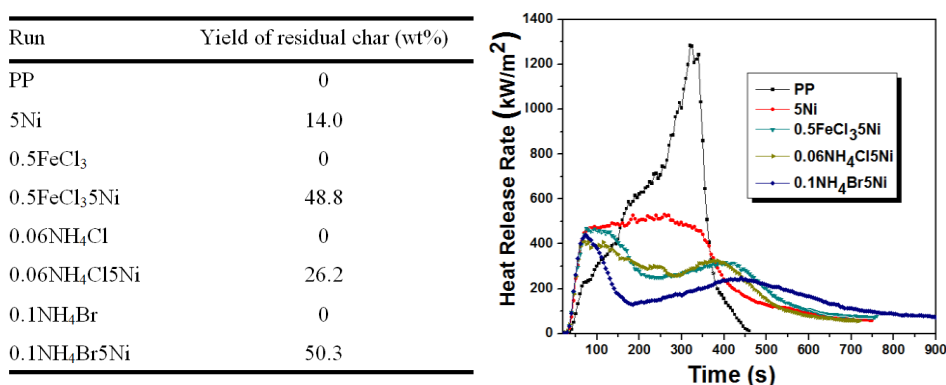


图. 苯-噻吩嵌段共聚物的合成路线，相应 GPC 流出曲线以及代表性共聚物的 DSC 和原子量显微镜 (AFM) 图

26. Promoting carbonization of polypropylene during combustion through synergistic catalysis of a trace of halogenated compounds and Ni₂O₃ for improving flame retardancy
 Haiou Yu, Zhiwei Jiang, Jeffrey W. Gilman, Takashi Kashiwagi, Jie Liu, Rongjun Song, Tao Tang*
 Polymer, 50(26), 6252-6258, 2009.

如果聚合物在燃烧的过程中能够形成一个致密、完整的残炭层，起到阻隔聚合物基体和外界之间热量和物质传递的作用，这样就能使材料具有较好的阻燃性能，例如酚醛树脂。但是对于像聚丙烯这类只由碳和氢两种元素组成的热塑性聚合物，在燃烧的过程中没有残炭生成。因此，用成炭的方法来阻燃聚丙烯一般是加入成炭剂，利用成炭剂在高温下生成炭保护层来提高聚丙烯的阻燃性能。最近我们课题组发现固体酸与镍催化剂结合能够有效的催化聚烯烃降解产物大量成炭。为了降低催化剂的用量，本文报到了微量卤素化合物与氧化镍结合作为一种更有效的协同催化剂来催化聚丙烯在燃烧过程中成炭。



上表中列出了不同组成样品在燃烧模拟实验后的残炭率。从表中可以看出聚丙烯燃烧后没有残炭剩余，然而当卤素化合物与氧化镍结合时成炭率明显增加。样品0.1NH₄Br5Ni（样品中含有0.1 wt% NH₄Br和5 wt% Ni₂O₃）的成炭率是50.3%，是只加入5 wt% Ni₂O₃样品的3.6倍。残炭经过SEM和TEM表征发现大部分是多壁碳纳米管。右图是不

同组成样品的释热速率曲线。与纯聚丙烯相比，5Ni样品由于镍的催化成炭作用使其释热速率有明显降低，释热峰值降低了58%。当卤素化合物与氧化镍结合时释热速率较5Ni有进一步的降低，而且始终保持在较低释热速率水平。

本协同催化剂在聚乙烯、聚苯乙烯等体系中仍然有效。

二、学术交流

▶ 高分子科学系列讲座

报告题目: Design of Soft Interfaces through Biomimetic Approach

报告人: Prof. Atsushi Takahara

单位: Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

报告时间: 2009年11月24日 (星期二) 上午9:00

报告地点: 主楼学术报告厅410



▶ 高分子科学系列讲座

报告题目: 高分子复合材料的界面与分散

报告人: 解孝林 教授

单位: 华中科技大学

报告时间: 2009年11月27日 (星期五) 上午9:00



▶ 高分子科学系列讲座

报告题目: A New Microscopy Method for Monitoring Hindered Diffusion in Complex Environments

报告人: Prof. David A. Hoagland

单位: Polymer Science and Engineering Department, University of Massachusetts, USA

报告时间: 2009年12月9日 (星期三) 上午9:00



▶ 高分子科学系列讲座

报告题目: Hybrid Vertical Architecture Transistor with Magnetic-Field-Dependent Current Amplification and True-Single-Carrier Devices as Organic Magnetocurrent Investigation Tools

报告人: Prof. Ivo A. Hümmelgen

单位: Universidade Federal do Paraná

报告时间: 2009年12月9日 (星期三) 下午14:00

▶ 高分子科学前沿报告会

报告题目: 生物医用材料的发展现状和趋势

报告人: 陈学思 研究员

单位: 中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室

报告时间: 2009年12月17日 (星期四) 下午14:00-16:00

