

# 第一季度工作报告

(2009.01.01-03.31)

<http://yhs.ciac.jl.cn/ppcl/zy/works.htm>

## 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 .....	26
二、其他 .....	26

高分子物理与化学国家重点实验室（长春）

2009年5月22日

## 一、研究工作进展

实验室2009年一季度在*Adv. Funct. Mater.*, *Adv. Mater.*, *Appl. Phys. Lett.*, *Dalton T.*, *Inorg. Chem.*, *J. Mater. Chem.*, *J. Org. Chem.*, *J. Phys. Chem. B*, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, *Langmuir*, *Macromol. Rapid Commun.*, *Macromolecules*, *Org. Electron.*, *Organometallics*, *Polymer*, *Soft Matter*等SCI收录杂志上发表学术论文63篇, 其中影响因子大于3的28篇(实验室为第一单位)。

主要论文如下:

1. Harvesting excitons via two parallel channels for efficient white organic LEDs with nearly 100% internal quantum efficiency: fabrication and emission-mechanism analysis  
Qi Wang, Junqiao Ding, Dongge Ma\*, Yanxiang Cheng, Lixiang Wang, Xiabin Jing, Fosong Wang  
*Adv. Funct. Mater.*, 19(1), 84-95 (2009)
2. Simple and efficient near-infrared organic chromophores for light-emitting diodes with single electroluminescent emission above 1000nm  
Gang Qian, Ze Zhong, Min Luo, Dengbin Yu, Zhiqiang Zhang, Zhi Yuan Wang,\* Dongge Ma  
*Adv. Mater.*, 21(1), 111-116 (2009)
3. Highly efficient single-emitting-layer white organic light-emitting diodes with reduced efficiency roll-off  
Qi Wang, Junqiao Ding, Dongge Ma, Yanxiang Cheng, Lixiang Wang\*  
*Appl. Phys. Lett.*, 94(10), 103503 (2009)
4. Rare-earth metal complexes stabilized by amino-phosphine ligand. Reaction with mesityl azide and catalysis of the cycloaddition of organic azides and aromatic alkynes  
Bo Liu, Dongmei Cui\*  
*Dalton T.*, 3, 550-556 (2009)
5. Conjugation of selenophene with bipyridine for a high molar extinction coefficient sensitizer in dye-sensitized solar cells  
Feifei Gao, Yueming Cheng, Qingjiang Yu, Shi Liu, Dong Shi, Yunhui Li, Peng Wang\*  
*Inorg. Chem.*, 48 (6), 2664-2669 (2009)
6. Novel spiro-fluorenes from tandem radical addition for liquid crystalline monodisperse conjugated oligomers  
Xiaojie Zhang, Laju Bu, Yao Qu, Lixiang Wang, Yanhou Geng\*, Fosong Wang  
*J. Mater. Chem.*, 19(3), 399-408 (2009)
7. Controlled synthesis of monodisperse nanocrystals by a two-phase approach without the separation of nucleation and growth processes  
Daocheng Pan, Qiang Wang, Lijia An\*  
*J. Mater. Chem.*, 19(8), 1063-1073 (2009)
8. Synthesis, photophysical and electrophosphorescent properties of mononuclear Pt(II) complexes with arylamine functionalized cyclometalating ligands  
Dongfang Qiu, Jiang Wu, Zhiyuan Xie, Yanxiang Cheng\*, Lixiang Wang  
*J. Org. Chem.*, 694(5), 737-746 (2009)
9. Solvent-induced morphology of the binary mixture of diblock copolymer in thin film: the block length and composition dependence of morphology  
Rui Guo, Haiying Huang, Binyang Du, Tianbai He\*  
*J. Phys. Chem. B*, 113 (9), 2712-2724 (2009)
10. Weak epitaxy growth of copper hexadecafluorophthalocyanine (F16CuPc) on p-sexiphenyl monolayer film  
Tong Wang, Daniel Ebeling, Junliang Yang, Chuan Du, Lifeng Chi, Harald Fuchs, Donghang Yan\*  
*J. Phys. Chem. B*, 113(8), 2333-2337 (2009)

11. Cinnamate-functionalized poly(ester-carbonate): synthesis and its UV irradiation-induced photo-crosslinking  
Xiuli Hu, Xuesi Chen, Haibo Cheng, Xiabin Jing\*  
*J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 47(1), 161-169 (2009)
12. Ethylene polymerization by the new chromium catalysts based on amino-pyrrolide ligands  
Lipeng He, Jingyu Liu, Li Pan, Jiqian Wu, Baochang Xu, Yuesheng Li  
*J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 47(3), 713-721 (2009)
13. The Study of Electroactive Block Copolymer Containing Aniline Pentamer Isolated from Different Solvents  
Jun Hu, Lihong Huang, Le Lang, Yadong Liu, Xiuli Zhuang, Xuesi Chen\*, Yen Wei\*, Xiabin Jing  
*J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 47(5), 1298-1307 (2009)
14. Tunable Multiresponsive Methacrylic Acid Based Inverse Opal Hydrogels Prepared by Controlling the Synthesis Conditions  
Jianying Wang, Yanchun Han\*  
*Langmuir*, 25 (3), 1855-1864 (2009)
15. Constructing thin polythiophene film composed of aligned lamellae via controlled solvent vapor treatment  
Guanghao Lu, Ligui Li, Sijun Li, Yunpeng Qu, Haowei Tang, Xiaoni Yang\*  
*Langmuir*, 25(6), 3763-3768 (2009)
16. Vesicles Formed by Oligostyrene-b-Oligoaniline-b-Oligostyrene Triblock Oligomer  
Hanfu Wang, Yanchun Han\*  
*Macromol. Rapid Comm.*, 30, 521-527 (2009)
17. Orientation of syndiotactic polystyrene crystallized in cylindrical nanopores  
Hui Wu, Wei Wang, Yan Huang, Zhaohui Su\*  
*Macromol. Rapid Comm.*, 30(3), 194-198 (2009)
18. Synthesis and characterization of coil-rod-coil triblock copolymers comprising fluorene-based mesogenic monodisperse conjugated rod and poly(ethylene oxide) coil  
Laju Bu, Yao Qu, Donghang Yan, Yanhou Geng\*, Fosong Wang  
*Macromolecules*, 42 (5), 1580-1588 (2009)
19. Ambipolar permeable metal-base transistor based on NPB/C60 heterojunction  
Jinying Huang, Mingdong Yi, Ivo A. Hümmelgen\*, Dongge Ma\*  
*Org. Electron.*, 10(1), 210-213 (2009)
20. Origin of improvement in device performance via the modification role of cesium hydroxide doped tris(8-hydroxyquinoline) aluminum interfacial layer on ITO cathode in inverted bottom-emission organic light-emitting diodes  
Fengxia Wang, Tao Xiong, Xianfeng Qiao, Dongge Ma\*  
*Org. Electron.*, 10(2), 266-274 (2009)
21. Realization of negative differential resistance and switching devices based on copper phthalocyanine by the control of evaporation rate  
Jian Lin, Dongge Ma\*  
*Org. Electron.*, 10(2), 275-279 (2009)

22. Formation of low surface energy separators with undercut structures via a full-solution process and its application in inkjet printed matrix of polymer light-emitting diodes  
Rubo Xing, Tengling Ye, Yan Ding, Dongge Ma, Yanchun Han\*  
*Org. Electron.*, 10(2), 313-319 (2009)
23. Reactivity of rare-earth metal complexes stabilized by an anilido-phosphinimine ligand  
Bo Liu, Xinli Liu, Dongmei Cui\*, Li Liu  
*Organometallics*, 28 (5), 1453-1460 (2009)
24. Synthesis, structural characterization, and olefin polymerization behavior of vanadium(III) complexes bearing tridentate schiff base ligands  
Jiqian Wu, Li Pan, Yanguo Li, Sanrong Liu, Yuesheng Li\*  
*Organometallics*, 28 (6), 1817-1825 (2009)
25. Synthesis and self-assembly of a novel Y-shaped copolymer with a helical polypeptide ARM  
Jing Sun, Xuesi Chen, Jinshan Guo, Quan Shi, Zhigang Xie, Xiabin Jing\*  
*Polymer*, 50(2), 455-461 (2009)
26. Synthesis and properties of soluble poly[bis(benzimidazobenzisoquinolinones)] based on novel aromatic tetraamine monomers  
Junhua Wang, Nanwen Li, Feng Zhang, Suobo Zhang\*, Jia Liu  
*Polymer*, 50(3), 810-816 (2009)
27. Lamella reorientation in thin films of a symmetric poly(L-lactic acid)-blockpolystyrene upon crystallization at different temperatures  
Jun Fu, Yuhan Wei, Longjian Xue, Bin Luan, Caiyuan Pan, Binyao Li, Yanchun Han\*  
*Polymer*, 50(6), 1588-1595 (2009)
28. Effect of block sequence and block length on the stimuli-responsive behavior of polyampholyte brushes: hydrogen bonding and electrostatic interaction as the driving force for surface rearrangement  
Kai Yu, Yanchun Han\*  
*Soft Matter*, 5(4), 759-768 (2009)

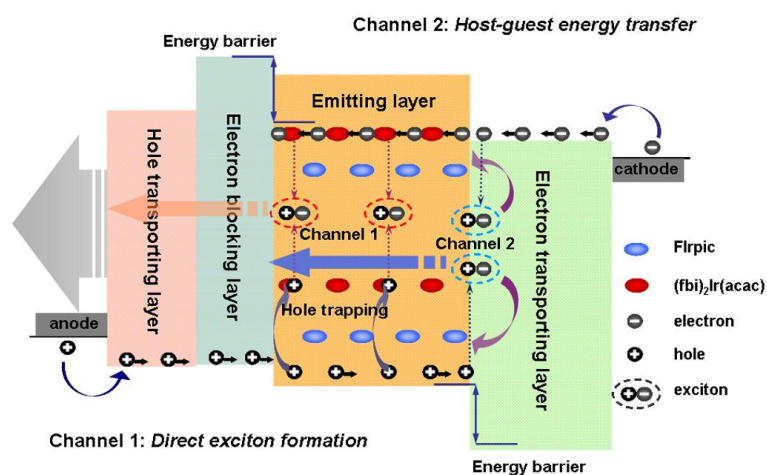
#### 主要进展如下:

1. Harvesting excitons via two parallel channels for efficient white organic LEDs with nearly 100% internal quantum efficiency: fabrication and emission-mechanism analysis  
Qi Wang, Junqiao Ding, Dongge Ma\*, Yanxiang Cheng, Lixiang Wang, Xiabin Jing, Fosong Wang  
*Adv. Funct. Mater.*, 19(1), 84-95 (2009)

白光有机发光二极管在全彩色平板显示, 背景光源, 照明光源等方面有着广阔的应用前景, 已经受到了科学界的广泛关注和产业界的竞相投入。一般来说, 白光器件的结构有单发光层和多发光层两种。前者制备过程复杂, 激子主要复合区随电压变化移动明显, 导致光谱漂移严重。后者结构简单, 不存在复合区移动的问题, 但是由于蓝光分子向红光和绿光分子的阶梯式能量传递常是该类型器件的主要发光机制, 导致器件效率受蓝光分子制约, 限制其进一步发展。

为了克服以上诸问题, 我们提出了单发光层结构, 双通道吸收激子能量的设计思想。即提出能量阱式的结构设计, 使电荷和激子能完全被限制在单发光层内, 利用两种(蓝光和橙光)染料各自不同的发光机制形成了双平行通道吸收激子能量。这种双通道的设计提高了激子在染料上复合的几率, 拓宽了激子复合区长度, 实现了电荷在发光层中的平衡, 极大地减小了能量损失, 使器件实现了近 100%的内量子效率。并且, 根据这种特殊的工作机制, 分

析出器件的光谱随电压变化的深层原因是发光层中空穴被捕获和传输之间的竞争，并计算出在各个电压下空穴被捕获的分数。这项工作为今后单发光层白光器件在结构上的设计提供了崭新思路。器件具体工作机制如图所示：

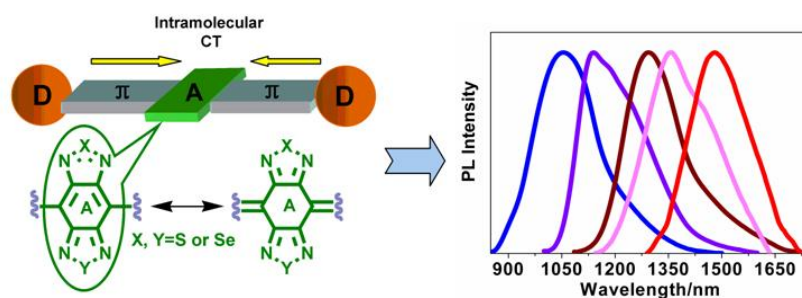


*Advanced Functional Materials*, **2009**, *19*, 84-95

通过上述方法制备的单层白光器件能够发射颜色稳定、光谱纯正的白光。其电致发光光谱表现为两个发光峰：蓝光峰  $\lambda_{\max}=468\text{ nm}$ ，橙光峰  $\lambda_{\max}=556\text{ nm}$ ；而且其光谱的形状随电压变化较小；其电致发光性能达到了国际水平（最大电流效率  $52.8\text{ cd/A}$ ，功率效率  $42.5\text{ lm/W}$ ）。

2. Simple and efficient near-infrared organic chromophores for light-emitting diodes with single electroluminescent emission above 1000nm

Gang Qian, Ze Zhong, Min Luo, Dengbin Yu, Zhiqiang Zhang, Zhi Yuan Wang,\* Dongge Ma *Adv. Mater.*, 21(1), 111-116 (2009)



近年来，随着近红外领域研究的深入和其应用范围的扩大，特别是光通讯，公共安全和生物医疗等行业的发展和需求，迫切需要一种具有良好发光性能的近红外材料。有机材料由于成本低、工艺简单和结构易调控等优点而备受关注。到目前为止，重点研究的近红外有机发光材料主要集中在两大类：一是稀土元素配合物；二是有机离子染料。由于稀土元素的 f-f 跃迁是宇称禁阻的，其分子的激发需要通过配体与中心离子的能量转移，发光效率较低。而有机离子染料由于静电相互作用，分子容易因聚集而导致发光淬灭，并且主客体掺杂器件还存在着主体材料伴随着红外发光的问题以及效率低和制备工艺复杂等缺点。传统有机非离子型发光材料则不受上述因素的限制，可得到聚集态下较高的发光效率。但这类材料由于受分

子结构设计和声子振荡对激子淬灭的限制，其发射波长很难设计到达 1.0 微米以上的近红外区，目前报导很少。

我们首次将强电子给体与受体共轭连接，利用分子内电荷转移机制，合成了一系列高效的近红外有机非离子型发光材料。通过调控其中电子给体、受体和连接基团的结构，可使分子的最长吸收波长达到 1.1 微米以上，光致发射波长达 1.5 微米，与以往报道的材料相比，波长有大幅度的红移。并且通过真空蒸镀法制备了非掺杂的电致发光器件，器件发射很好的近红外光，发射波长为 1.08 微米，效率可达 0.28%，比离子染料型器件的效率提高了近 10 倍。通过进一步优化分子结构，发射波长可调至 1.22 微米，接近了光通讯窗口，是迄今为止有机近红外电致发光器件中所报道的最长的发射波长。该材料合成简便，器件发光效率高，除可用于保密信息显示和夜视背景光源，在生物传感等方面也有广泛的实际应用前景。

### 3. Highly efficient single-emitting-layer white organic light-emitting diodes with reduced efficiency roll-off

Qi Wang, Junqiao Ding, Dongge Ma, Yanxiang Cheng, Lixiang Wang\*

*Appl. Phys. Lett.*, 94(10), 103503 (2009)

白光有机发光二极管在全彩色平板显示，背景光源，照明光源等方面有着广阔的应用前景，已经受到了科学界的广泛关注和产业界的竞相投入。目前，白光有机发光二极管已经取得了显著进展，然而，在大多数情况下，器件仍然存在在高亮度下效率大幅度降低的问题，如何改善这个问题已经成为重要研究课题。

为了解决上述问题，我们设计了一种器件结构，我们把蓝光和橙光电磷光材料掺杂在单一主体 TCTA 中，并通过引入空穴传输层 TCTA 和电子传输层 TAZ 对电子和空穴的限制作用，实现了在高亮度下显示高效率的白光有机发光二极管。器件的结构和效率特性如图 1 所示。

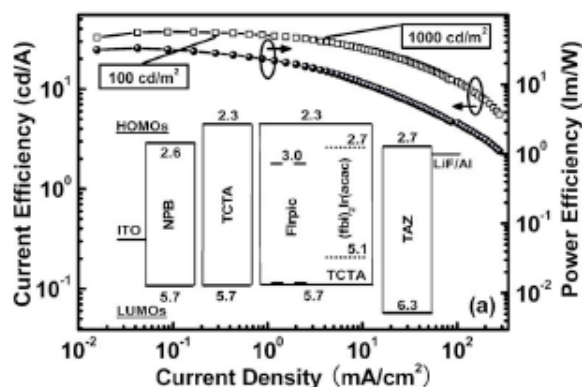


图1 器件的结构和效率特性

该单层白光器件能够发射颜色稳定、光谱纯正的白光，在 12V 电压的色度坐标为 (0.38, 0.43)。也明显改善高亮度下效率降低问题，电流效率在 1000cd/m<sup>2</sup> 亮度下仅仅从最大值的 37.3cd/A 降到 31.0cd/A，这对改善器件性能非常重要。

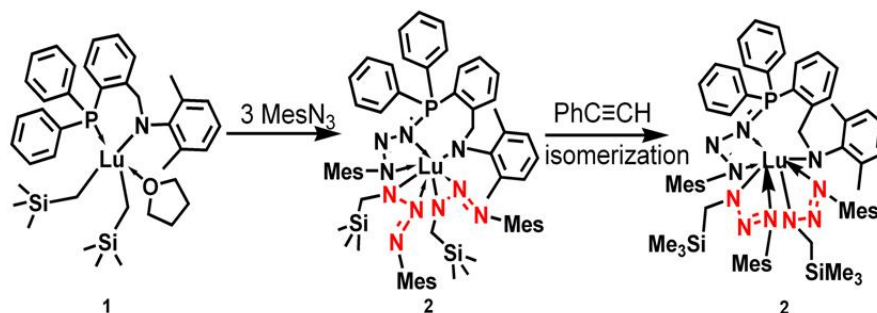
### 4. Rare-earth metal complexes stabilized by amino-phosphine ligand. Reaction with mesityl azide and catalysis of the cycloaddition of organic azides and aromatic alkynes

Bo Liu, Dongmei Cui\*

*Dalton T.*, 3, 550-556 (2009)

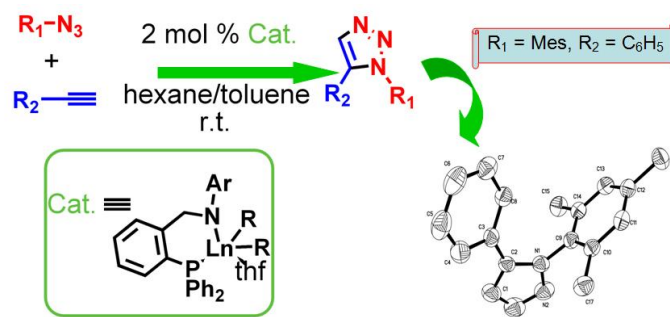
由于磷原子的 Lewis 碱性和配位能力适中，因此含磷配体在过渡金属配合物中得到了广泛的应用，并展现出了独特、丰富的反应性和催化活性，引起了人们浓厚的研究兴趣，但相应的稀土配合物报道还较少。我们通过烷基消除反应合成了基于胺基膦配体的稀土金属烷基配合物。在此，我们对其反应性及催化炔烃和有机叠氮 1,3-双极化环化加成反应进行了研究。

稀土金属烷基化物 **1** 与有机叠氮反应得到了基于胺基膦叠氮配体的稀土金属氮烯配合物 **2**，其中氮烯基通过  $N^\alpha$  和  $N^\beta$  原子配位形成少有的  $\eta^2$ -配位模式。当有过量的炔存在时，配合物 **2** 发生异构化，氮烯基转变成由  $N^\alpha$  和  $N'$  原子配位的  $\eta^3$ -配位模式 **3** (Scheme 1)。



Scheme 1

我们研究了该类配合物催化有机叠氮与炔烃的环化加成反应。配合物 **1** 和 **2** 可选择性催化有机叠氮与芳香基取代的端炔得到专一的 1,5-双取代的 1,2,3-三氮唑 (Scheme 2)，而对有机叠氮与双取代的炔烃或脂肪基取代的炔烃的环化加成反应几乎没有活性。我们还对催化反应的机理进行了初步探索，发现催化剂首先与有机叠氮反应得到基于胺基膦叠氮配体的稀土金属氮烯配合物，该配合物为环化加成反应的真正催化剂。这与过渡金属催化体系中催化剂先与炔烃反应有所不同。这是首次用稀土金属配合物催化该反应，丰富了稀土金属有机化学。



R <sub>1</sub>	Mes	Mes	Mes	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
R <sub>2</sub>	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

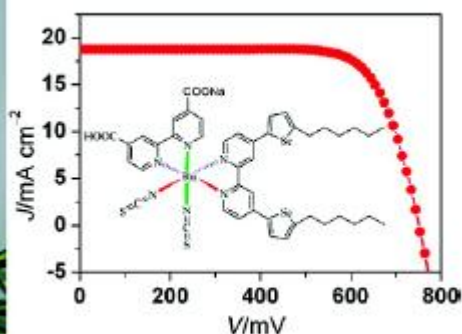
Scheme 2

- Conjugation of selenophene with bipyridine for a high molar extinction coefficient sensitizer in dye-sensitized solar cells

Feifei Gao, Yueming Cheng, Qingjiang Yu, Shi Liu, Dong Shi, Yunhui Li, Peng Wang\*

*Inorg. Chem.*, 48 (6), 2664-2669 (2009)





用有机光电材料作为活性成分的激子太阳电池由于其具有成本低的优点已受到学术界和工业界的广泛关注。在有机光伏器件的家族中，染料敏化太阳电池由于其高效率、长期热稳定和光稳定等优点而备受瞩目。尽管一些其它金属配体染料和有机染料的器件效率也在不断提高，但至今，只有三种多吡啶钌染料的光电转化效率达到 11%。高效的染料敏化太阳能电池使用高挥发、高毒性的乙腈电解质，大大阻碍了其实用化进程，使用低流动性的电解质，电池的电荷收集效率由于电子的扩散长度缩短而降低，导致所获得器件的效率不够高。提高被敏化介孔薄膜的光吸收率能弥补这一缺陷。因此，我们采用延长钌染料的 $\pi$ 共轭单元的方法来提高器件的光捕获能力。

基于 C101 染料的染料敏化太阳电池转化效率已达到 11.9%，超越了十五年前被 N3 染料保持的世界纪录。我们注意到，与 C101 染料（含有噻吩单元）类似物 C102 染料（含有咪唑单元）相比，由于硫原子的电负性比氧原子低，C101 染料有较高的摩尔消光系数。另外，与聚（3-己基噻吩）相比，聚（3-己基硒吩）具有更低的能带隙和更宽的光电流响应。基于以上分析，我们将硒吩单元与连吡啶共轭偶连，构建一种具有高摩尔消光系数的钌染料 C105。通过一系列平行实验，我们发现这种新染料与其类似物 Z907 染料相比更适合用薄的光敏层制作高效的太阳电池。利用这种新染料制成的器件在标准气团 AM1.5G 的测试条件下可获得 10.6% 的转化效率。

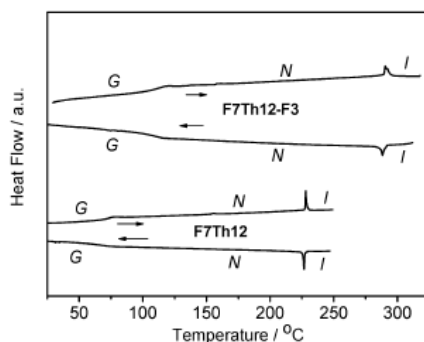
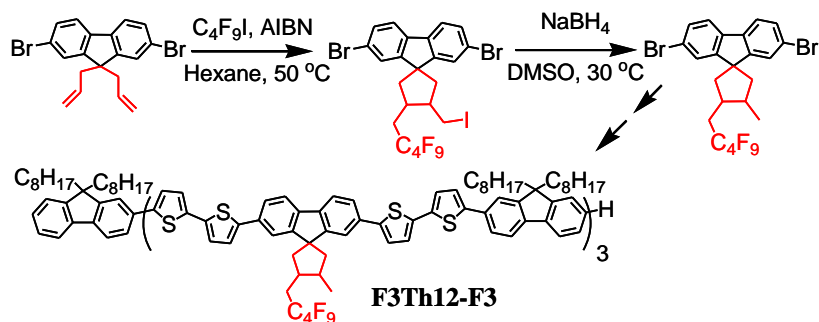
## 6. Novel spiro-fluorenes from tandem radical addition for liquid crystalline monodisperse conjugated oligomers

Xiaojie Zhang, Laju Bu, Yao Qu, Lixiang Wang, Yanhou Geng\*, Fosong Wang

*J. Mater. Chem.*, 19(3), 399-408 (2009)

单分散共轭齐聚物具有确定的结构，是研究共轭体系分子结构与性能关系的理想模型。液晶性单分散共轭齐聚物能够在不同基底上形成高度有序的薄膜，因而被广泛应用于制备有机光电器件。高的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 能够赋予材料优异的形态稳定性，对共轭材料在有机光电器件中的应用具有重要意义，在分子中引入刚性螺环结构是提高材料  $T_g$  的有效方法，但文献中所报导的稠环结构常常使材料散失液晶性。如下图所示，我们通过串联 (tandem) 自由基反应，合成了一种新型含螺环的芴的衍生物，即 3'-九氟代正丁基甲基-4'-甲基-螺[环戊基-9,1]芴，并将之应用于液晶性单分散共轭齐聚物的设计与合成，获得了四种含螺芴单元的以芴-双噻吩为重复单元的单分散共轭齐聚物，研究了它们的液晶性和光物理性质，四个齐聚物均形成向列型液晶相，且  $T_g$  和清亮点随螺芴单元数目的增加而增大。例如，含 3 个螺芴的 F7Th12-F3 的  $T_g$  和清亮点较不含螺芴的 F7Th12 分别提高了 37 °C 和 61 °C。





具有较宽液晶态温度区  
间的单分散共轭齐聚物

7. Solvent-induced morphology of the binary mixture of diblock copolymer in thin film: the block length and composition dependence of morphology

Rui Guo, Haiying Huang, Binyang Du, Tianbai He\*

*J. Phys. Chem. B*, 113 (9), 2712-2724 (2009)

8. Weak epitaxy growth of copper hexadecafluorophthalocyanine (F16CuPc) on *p*-sexiphenyl monolayer film

Tong Wang, Daniel Ebeling, Junliang Yang, Chuan Du, Lifeng Chi, Harald Fuchs, Donghang Yan\*

*J. Phys. Chem. B*, 113(8), 2333-2337 (2009)

有机半导体薄膜的形态结构对器件性能具有非常重要的影响，近年来高质量有机半导体薄膜的制备成为有机半导体薄膜器件研究的核心内容之一。采用弱取向外延生长的方法，能够制备出高取向、低缺陷、大尺寸连续的薄膜从而获得类单晶性能的有机半导体器件。因此，深入研究弱取向外延体系的薄膜生长行为、生长机理及薄膜相态特性就具有十分重要的理论价值和实用价值，也是选择和扩展弱取向外延生长材料体系的基础。

全氟酞菁铜(F<sub>16</sub>CuPc)是具有高迁移率的，稳定的 n-type 有机半导体分子，在有机半导体器件(如有机晶体管，有机太阳能电池等)中应用广泛。利用弱取向外延生长的方法在六联苯(*p*-6P)衬底上生长的酞菁铜 F<sub>16</sub>CuPc 薄膜产生了大面积的取向畴，并且  $\pi$ - $\pi$  堆积的方向平行于基底，场效应迁移率分别达到了 0.11 cm<sup>2</sup>/Vs，与 F<sub>16</sub>CuPc 单晶的迁移率相当(0.17~0.35 cm<sup>2</sup>/Vs)。对该体系的弱取向外延生长机理研究表明，*p*-6P 单层分子晶体(001)晶面的三个沟道[010]，[110]，[1-10]对 F<sub>16</sub>CuPc 分子的取向行为具有决定性作用(如示意图)，从而 F<sub>16</sub>CuPc 和 *p*-6P 晶体间形成了无公度的外延生长关系，即只有取向关系，而没有晶格间的匹配关系。在最初的几个分子层，F<sub>16</sub>CuPc 分子晶体表现出 phase I 和 phase II 两种相结构，随着 F<sub>16</sub>CuPc 薄膜厚度的增加，phase I 逐渐消失，只有 phase II。同时，利用高分辨原子力显微镜观察到 F<sub>16</sub>CuPc 晶畴间的融合，位错及大角晶界等有机半导体类单晶的微观凝聚态物理图像。



Journal of Physical Chemistry B 113, 2333–2337 (2009)

9. Cinnamate-functionalized poly(ester-carbonate): synthesis and its UV irradiation-induced photo-crosslinking

Xiuli Hu, Xuesi Chen, Haibo Cheng, Xiabin Jing\*

*J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 47(1), 161-169 (2009)

脂肪族聚碳酸酯是一类重要的生物可降/吸收高分子。它具有良好的生物相容性和物理机械性能。另一方面，聚碳酸酯降解产物为中性的二元醇和二氧化碳，可避免聚乳酸、聚乙醇酸等在降解过程产生的羧酸类物质所引起的不良效应。因此，生物可降解聚碳酸酯在药物控制释放、体内植入材料、组织工程等方面得到了越来越广泛的应用。本文中将光敏感的肉桂基引入到碳酸酯单体中，制备了侧链含有肉桂基的六元环碳酸酯单体：2-甲基-2-肉桂酰氧甲基三甲甲基碳酸酯单体（MC）。然后采用丙交酯和碳酸酯共聚的方法得到了一系列肉桂基功能化的乳酸共聚物。用核磁氢谱和碳谱对所得聚合物进行了详细的表征。用DSC测定了聚合物的热性能。用紫外光谱和红外光谱观测了聚合物在紫外光照射不同时间下的交联反应。碳酸酯单体的引入改变了聚乳酸的结晶性。肉桂基的引入赋予聚乳酸以光响应性。丙交酯与碳酸酯的开环聚合及侧链肉桂基的交联反应机理如图所示：

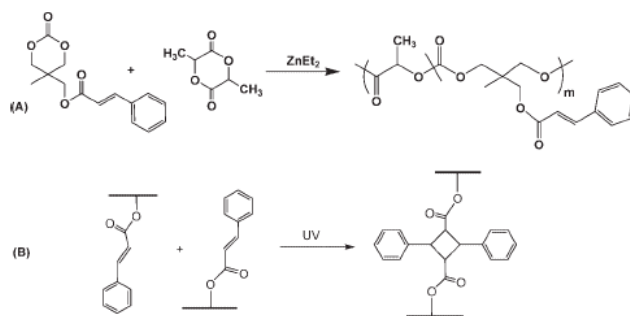


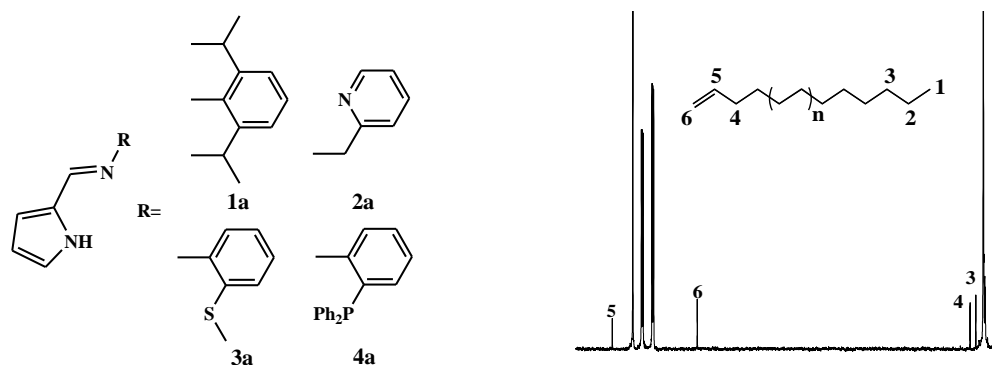
图1. (A) MC与LA单体的开环共聚 (B)侧链肉桂基的光致交联反应

论文的创新点在于首次将光敏基团引入到可生物降解聚乳酸及其共聚物中，赋予脂肪族聚碳酸酯及其共聚物以光响应功能和智能性，开辟这些生物可生物降解高分子材料的新的生物和医学领域的应用。

10. Ethylene polymerization by the new chromium catalysts based on amino-pyrrolide ligands

Lipeng He, Jingyu Liu, Li Pan, Jiqian Wu, Baochang Xu, Yuesheng Li  
*J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 47(3), 713-721 (2009)

在可催化烯烃聚合的过渡金属催化剂中，铬系催化剂占有非常突出的位置。例如由氧化铬和无机载体组成的 Phillips 催化剂和由低价的有机金属化合物组成的 Union Carbide 催化剂已经广泛应用于工业生产各种形态的聚乙烯。近年来非茂金属烯烃聚合催化剂得到了迅速发展，我们对研制出新型的非茂铬催化剂表现出极大的兴趣。本研究小组曾报道过一类吡咯亚胺中性镍催化剂，可以高效催化降冰片烯聚合。在此基础上，我们设计合成了一系列带有边臂的吡咯亚胺配体并考察了由这些配体与  $\text{Cr}_3\text{Cl}_3(\text{thf})_3$  混合制成的原位催化体系对乙烯的聚合能力。



原位聚合结果表明：二齿吡咯亚胺/ $\text{Cr}_3\text{Cl}_3(\text{thf})_3$  体系对乙烯聚合没有催化活性，而带有边臂原子的三齿吡咯亚胺/ $\text{Cr}_3\text{Cl}_3(\text{thf})_3$  体系则可以有效催化乙烯聚合。含有“软”电子“P,S”配体/ $\text{Cr}_3\text{Cl}_3(\text{thf})_3$  体系的催化能力要明显优于含有“硬”电子“N”配体/ $\text{Cr}_3\text{Cl}_3(\text{thf})_3$  体系，其中 [N,N,P]/ $\text{Cr}_3\text{Cl}_3(\text{thf})_3$  体系表现出最高的催化活性。三齿[N,N,P]配体进一步脱氢后与  $\text{Cr}_3\text{Cl}_3(\text{thf})_3$  配位得到了结构单一的铬催化剂。聚合实验表明，该催化剂可以高效催化乙烯聚合，得到单峰分布、末端带有双键的低分子量线性聚乙烯。反应条件（助催化剂用量，聚合温度，聚合时间）对催化活性有着明显的影响。

**特色与创新点：**利用原位聚合筛选的方法发现了一类新型铬催化剂，可高活性催化乙烯聚合。该工作丰富了非茂铬催化剂的研究。

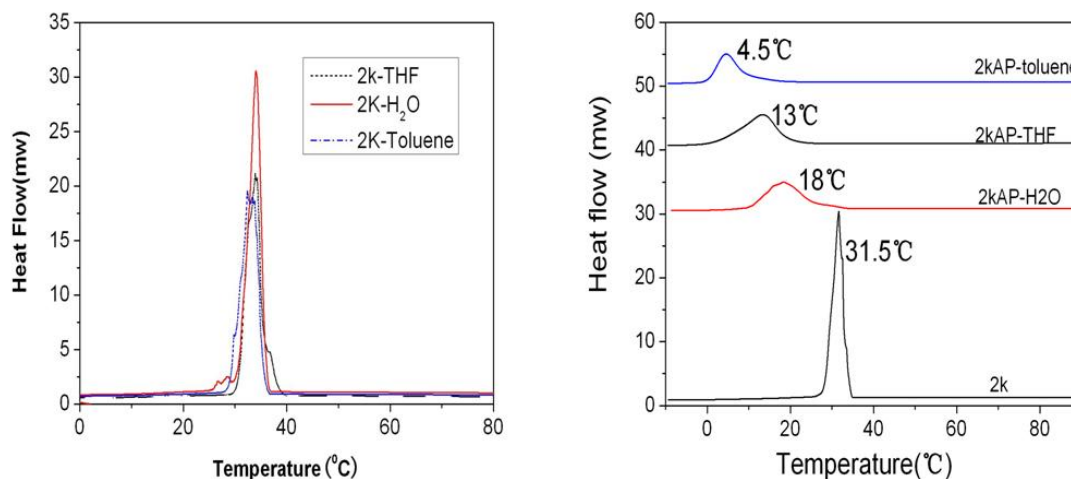
11. The Study of Electroactive Block Copolymer Containing Aniline Pentamer Isolated from Different Solvents

Jun Hu, Lihong Huang, Le Lang, Yadong Liu, Xiuli Zhuang, Xuesi Chen\*,  
Yen Wei\*, Xiabin Jing  
*J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 47(5), 1298-1307 (2009)

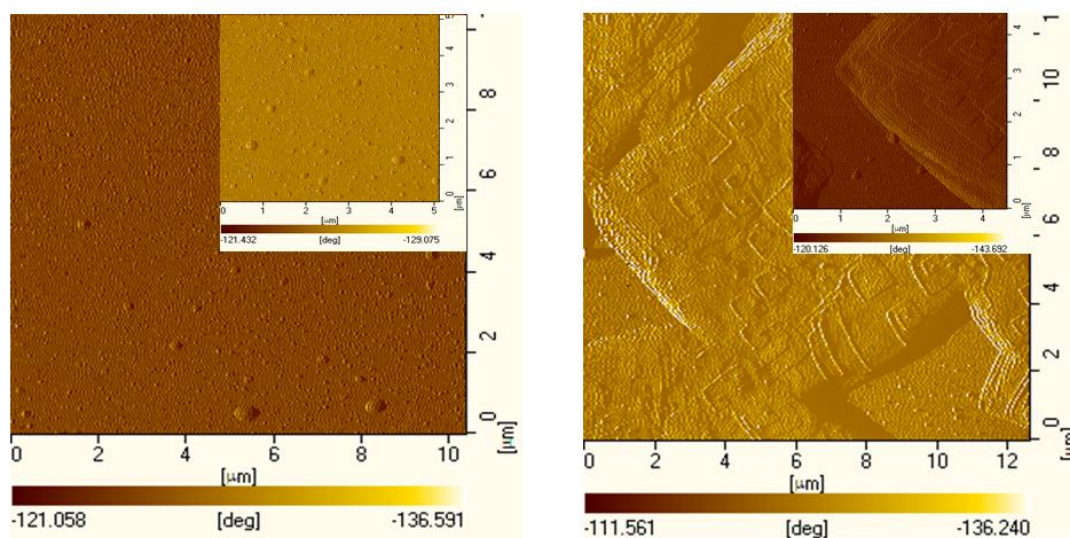
苯胺低聚体作为聚苯胺的研究模型，具有和聚苯胺类似的电化学性质。然而，由于其共轭链短，纯的苯胺低聚体和含有低聚体的高聚物的导电率远远低于聚苯胺。研究证明，导电高分子的导电性除了取决于其共轭长度，还取决于共轭分子的排布，苯胺低聚体由于其结构的规整，有望通过提高分子排布的规整性以提高其导电性。由于苯胺低聚体不溶于常用的溶剂，难以在溶剂中直接观察低聚体的排布，陈学思课题组组合成了聚乙二醇 2k-苯胺五聚体(AP)-

聚乙二醇(2k)三嵌段共聚物(2kAP), 利用聚乙二醇优良的溶解性, 系统的研究了从不同溶剂中制备的共聚物的形貌、结晶性和光学性质, 间接的证明了苯胺五聚体在不同溶剂中的不同排列。从实验结果来看, 溶剂的极性、溶解性对苯胺五聚体的排布具有决定性的作用, 当低聚体在极性高, 溶解性好的溶剂中时, 形成规整的排布, 促进了聚乙二醇段的结晶, 甚至形成规整的单晶; 当低聚体在极性低, 溶解性差的溶剂中时, 无规的分布于胶束的核中, 限制聚乙二醇段的结晶。

该实验结果为选择更佳的溶剂以提高含苯胺低聚体的高聚物的导电性提供了依据。



不同溶剂制备的共聚物的 DSC 曲线



共聚物在甲苯中形成的胶束和在四氢呋喃中形成的片晶堆积体

## 12. Tunable Multiresponsive Methacrylic Acid Based Inverse Opal Hydrogels Prepared by Controlling the Synthesis Conditions

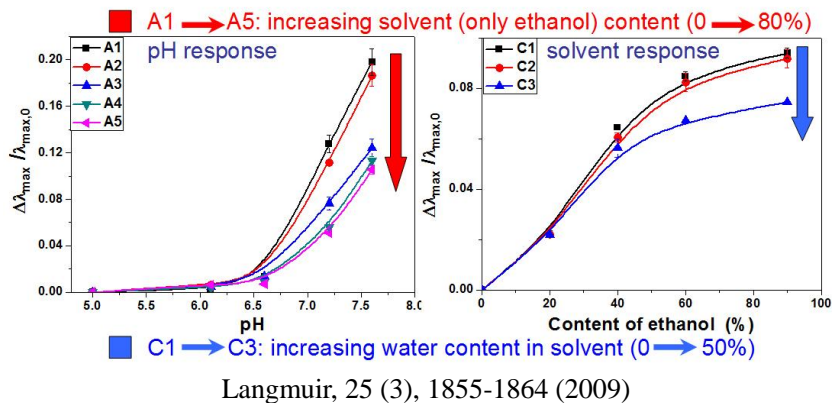
Jianying Wang, Yanchun Han\*

*Langmuir*, 25 (3), 1855-1864 (2009)

响应性光子晶体材料在物理, 化学和生物传感器, 调制器和显示器等领域有着广泛的应用前景, 已经受到了科学界的广泛关注。目前, 响应性水凝胶光子晶体材料成为响应性光子

晶体材料研究的热点由于水凝胶具有高刺激响应能力。因此，各种高性能水凝胶光子晶体材料（高响应程度，高敏感性，高机械强度）已经被开发出来。上述材料的制备来自于特定的分子设计和不同的制备条件，不同的制备条件会导致不同的响应性能。而如何控制制备条件得到理想的响应性能以及具有多重响应性能的响应性光子晶体的实现是目前开发响应性光子晶体材料的一个方向。

为实现多重响应以及响应性能可调的响应性光子晶体材料，韩艳春课题组以具有反蛋白石结构的聚甲基丙烯酸水凝胶光子晶体为研究对象，通过调控制备条件（交联剂含量，溶剂（仅乙醇）含量以及溶剂中水的含量）实现了具有多重响应性（溶剂，pH，离子强度等响应）以及响应程度可调的水凝胶光子晶体材料。在各种响应中，随溶剂（仅乙醇）含量和溶剂中水含量的增加将降低聚甲基丙烯酸水凝胶光子晶体的响应程度，这一结果类似于增加交联剂起到的作用。然而，改变溶剂的响应机理不同于改变交联剂的响应机理，其来自于水凝胶内部溶剂诱导的不均一结构，这种不均一结构包括紧密交联的微凝胶及其外层疏松交联的聚合物网络。具体响应情况如图所示：



该水凝胶光子晶体材料不仅实现了多重响应能力包括：溶剂响应，pH响应，离子强度响应以及小分子（对苯二胺盐酸盐）的响应，而且在各种响应中的响应程度可以通过精确控制制备条件（交联剂含量，溶剂（仅乙醇）和溶剂中水含量等）而得到优化。

### 13. Constructing thin polythiophene film composed of aligned lamellae via controlled solvent vapor treatment

Guanghao Lu, Ligui Li, Sijun Li, Yunpeng Qu, Haowei Tang, Xiaoni Yang\*

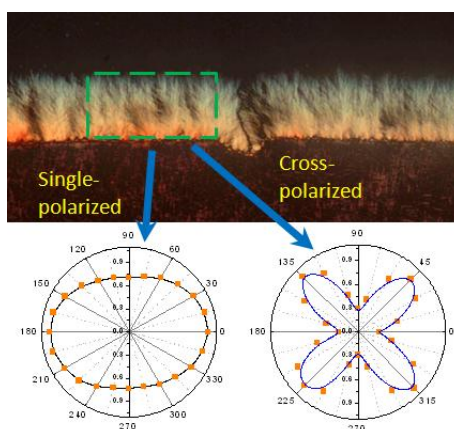
Langmuir, 25(6), 3763-3768 (2009)

共轭聚合物半导体材料有望在下一代柔性柔性电路中得到应用，目前各种新型光电功能性聚合物薄膜材料的开发研究进行得如火如荼，高性能材料和器件的涌现不断增强科研人员在柔性电子器件研究方面的信心。然而，往往高性能聚合物电子器件需要配套开发出制备高有序薄膜的解决方案。尽管如此，制备多尺度多维度有序薄膜始终是高分子物理学界的一个难题。

杨小牛课题组利用可控溶剂气氛处理方法通过二维薄膜受限结晶生长成功实现了聚噻吩薄膜材料多尺度多维度有序化。如图所示：聚（3-丁基）噻吩薄膜在良溶剂二硫化碳气氛下会沿薄膜边界向外不断生长。研究表明这种新生成的薄膜是准平行的片晶构成的。在薄膜生长过程中，聚合物发生相变，即从晶型I转变成晶型II，其中晶型II的形态结构为截面宽度约为40纳米而高度约为15纳米的纤维状。相变产生的纤维生长时由于受到附近纤维生长的限



制从而基本上沿垂直于薄膜边界方向生长。紧密排列的纤维不断的向外生长形成了由取向排列聚噻吩纤维晶构成的新的聚合物薄膜区域。整个过程中，二硫化碳溶剂蒸气压的选择是关键。合适的蒸气压窗口是：高于聚合物相变蒸气压阈值并低于聚合物的特征溶解蒸气压。因为过低的蒸气压不会起到作用；过高的蒸气压会让薄膜彻底溶解形成不稳定的液膜。



Langmuir 25(6), 3763-3768(2008)

所制备的薄膜表现出较高的取向度，从而产生明显的光学各向异性（如图）。这种材料有望在高性能半导体器件和光学异性材料方面取得应用。但更重要的是，本工作发展的薄膜形态调控理念为制备大面积微观有序结构贡献了应尽的努力。

#### 14. Vesicles Formed by Oligostyrene-b-Oligoaniline-b-Oligostyrene Triblock Oligomer

Hanfu Wang, Yanchun Han\*

Macromol. Rapid Comm., 30, 521-527 (2009)

文献研究表明，利用  $\pi$ -共轭棒状分子嵌段共聚物的自组装可以获得具有纳米尺度规则结构的自组装功能材料。但以往的研究过分地强调了柔性链段分子构象对聚合物凝聚态结构或聚集态行为的影响，很少有报道从刚性分子构象变化的角度考虑体系自组装行为的转变。为此，课题组设计并合成了一系列苯胺齐聚物的棒线嵌段共聚物，从聚合物在选择性溶液中的自组装聚集行为出发开展了针对这一问题的深入研究。

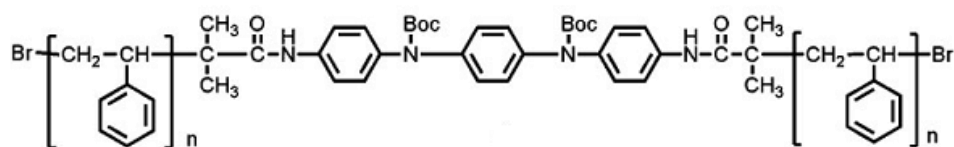


图 1 苯胺三聚体棒线嵌段齐聚物的分子结构

图 1 所示的分子结构是通过 ATRP 活性聚合得到的苯胺三聚体嵌段齐聚物。其中单臂苯乙烯的聚合度控制在 60 以内，苯胺齐聚物的重量比例控制在 2-5%。



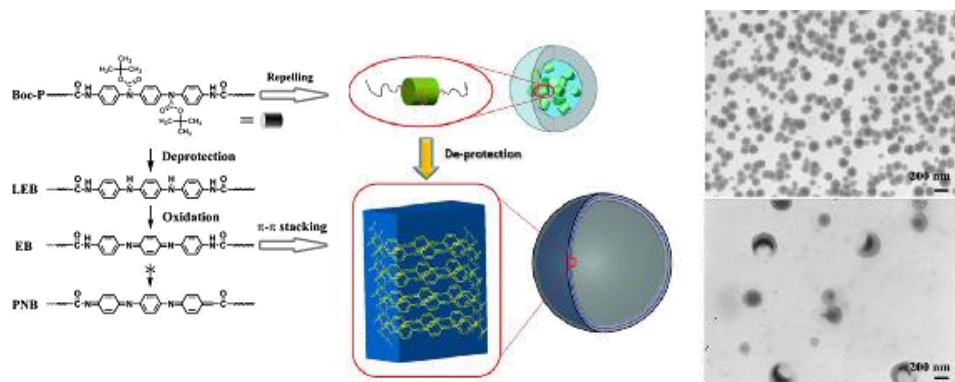


图 2 苯胺齐聚物嵌段的自组装行为转变

这一系列嵌段共聚物样品在没有解除 Boc 保护之前能够在 THF 溶液中自组装形成球状胶束（图 2）。当大体积的 Boc 保护基团被移除后，苯胺三聚体便形成了含有酰胺结构的棒状基元。相同条件下，聚合物的自组装聚集形态由球形胶束转变为囊泡。从聚合物的紫外-可见吸收变化中可以分析得到苯胺三聚体的聚集行为转变。在 Boc 基团解除以前，三聚体分子之间呈分散的随机分布状态，分子之间没有明显的聚集行为。在 Boc 基团解除后，三聚体通过酰胺间  $\pi$ - $\pi$  堆叠效应形成连续的聚集相，并在柔性链段的两亲性驱动力作用下自组装形成囊泡。这一结果表明，刚性分子的构象变化能够明显地影响到体系的自组装平衡状态，从实验的数据可以看到，即使刚性链段的比例低于 2.5%，这种效应也是十分明显的。

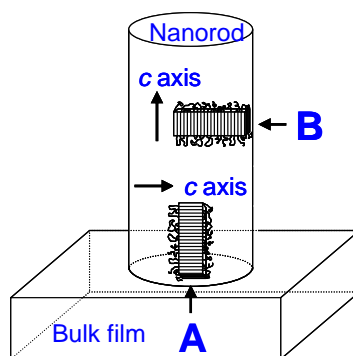
#### 15. Orientation of syndiotactic polystyrene crystallized in cylindrical nanopores

Hui Wu, Wei Wang, Yan Huang, Zhaohui Su\*

*Macromol. Rapid Comm.*, 30(3), 194-198 (2009)

聚合物在空间受限条件下的形态研究一直是人们关注的热点。我们选用间规聚苯乙烯为对象，以多孔阳极氧化铝为模板，用偏振红外方法研究了模板孔径对聚合物取向的影响。我们研究发现，聚合物在纳米孔洞内结晶时，晶体的垂直取向度随着模板孔洞直径的减少而降低。

文献中纳米孔洞内的晶体的取向机理有异相成核和均相成核两种。聚偏二氟乙烯在纳米孔洞内结晶时，由于本体中异相晶核的诱导作用，致使纳米棒内的晶体具有垂直取向。而聚乙烯在纳米孔洞内结晶时，由于均相成核以及纳米孔洞对聚合物的强受限作用，纳米棒内晶体的垂直取向随着纳米棒直径的减少而增大。我们的发现与这两种机理的预期相反，根据实验结果我们认为间规聚苯乙烯在纳米孔洞内的晶体取向由表面诱导的成核行为主导，如下图所示：



在纳米棒的结晶过程中，有两种取向类型的晶核对纳米棒的结晶产生重要影响。第一种取向的晶核是垂直取向的晶核。由于纳米棒的结晶温度低于本体，因此熔体结晶时，结晶首先在本体内发生。本体中的晶体充当晶核作用，从而完成纳米棒的结晶过程。由于纳米孔洞的限制，其中只有一部分晶体通过“闸门效应”（Gate Effect）从本体长入纳米棒中，增长为垂直或者近似垂直取向的晶体（图中的 A）。随着孔洞直径减小，纳米棒中的这些垂直取向的晶体的量也降低。另一方面，孔壁表面会沉积具有平行取向的聚合物链段。这些链段在结晶过程中，在孔壁处形成平行取向的晶核并且随后增长为具有平行取向的晶体。这些附加出现的平行晶体降低了纳米棒的垂直取向。当纳米棒的直径减少时，纳米棒的表面积与体积之比增加，孔壁表面诱导生长的平行结晶的贡献增大。这些平行取向的晶核与垂直取向的晶核在结晶过程中相互竞争增长，综合结果是随着直径的减少，纳米棒的垂直取向也随之降低。

在纳米尺寸上对聚合物进行研究，可以帮助我们更好地了解聚合物在低维尺度下的结构与行为，深入研究聚合物纳米材料，建立微观结构与性能的内在联系，使其更能满足实际需要，对构建理想性能的纳米材料具有指导意义。

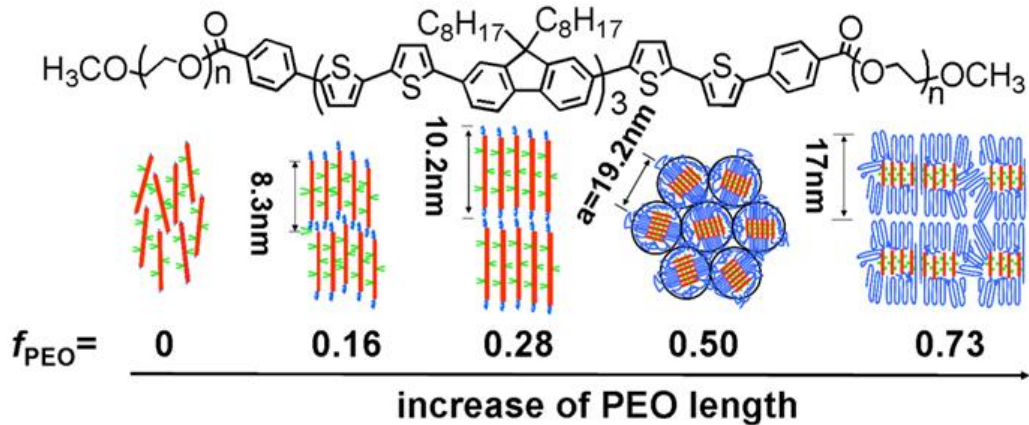
#### 16. Synthesis and characterization of coil-rod-coil triblock copolymers comprising fluorene-based mesogenic monodisperse conjugated rod and poly(ethylene oxide) coil

Laju Bu, Yao Qu, Donghang Yan, Yanhou Geng\*, Fosong Wang

*Macromolecules*, 42 (5), 1580-1588 (2009)

共轭分子的超分子结构对其光电性能有重要的影响。将共轭分子与柔性聚合物链段共价连接来构筑 rod-coil 嵌段共聚物是一种调控共轭分子纳米结构的有效手段。另一方面，单分散共轭齐聚物具有确定的分子结构，是构筑具有规整超分子结构的嵌段共聚物的理想单元。因此，本文设计并合成了以单分散液晶性齐聚（苜-*alt*-联二噻吩）（**F3T8**）为 rod 段，PEO 为 coil 段的系列 PEO-*b*-OFbT-*b*-PEO 三嵌段共聚物（如图所示）及不含 PEO 的参比化合物 **F3T8ME2**。研究了 coil 的体积分数  $f_{\text{PEO}}$  对分子在溶液、本体和薄膜中的聚集状态的影响。

PEO 的引入使共轭分子在混合溶剂（THF/H<sub>2</sub>O）中的吸收光谱相对于 THF 溶液发生了蓝移，荧光光谱红移，即从 J-聚集转变为 H-聚集。随着  $f_{\text{PEO}}$  的增大，聚集强度减弱。更为重要的是，PEO 的引入可以有效调控共轭片段的聚集态结构。 $f_{\text{PEO}}=0.16$  时，共轭段分子的液晶相从 **F3T8ME2** 的向列相转变为近晶相；当  $f_{\text{PEO}}$  增大至 0.28 时，近晶相液晶的层间有序性进一步增强；当  $f_{\text{PEO}}=0.50$  时，随温度升高聚合物依次形成六方柱状结晶相、四方柱状液晶相、近晶 B 和近晶 A 相。当  $f_{\text{PEO}}=0.73$ ，PEO 的结晶占主导，液晶相消失。室温下，三嵌段共聚物的组装结构随  $f_{\text{PEO}}$  的变化如下图所示：



17. Ambipolar permeable metal-base transistor based on NPB/C60 heterojunction

Jinying Huang, Mingdong Yi, Ivo A. Hümmelgen\*, Dongge Ma\*

*Org. Electron.*, 10(1), 210-213 (2009)

有机半导体逻辑电路研究和发展对有机薄膜晶体管提出更高的要求，基于互补器件的逻辑单元不仅功耗低、噪声容限宽，而且可靠性高，故双极性有机薄膜晶体管的研究成为关键课题。在双极性晶体管中同时能积累和传导空穴和电子，也为进一步研究有机器件的物理机制开辟了新的途径，为此，对于双极性器件的研究和优化工作需要不断深入。到目前为止，国际上关于双极性晶体管的研究工作不多，而且大都是基于平面结构，且性能不稳定。垂直结构晶体管输出电流大、响应速度快，基于垂直结构的双极性晶体管将更具有市场竞争潜力。

有机晶体管实现双极性可以通过将空穴材料和电子材料互混或者制备异质结构双层薄膜，也可基于单质空穴/电子材料通过双金属电极或者加电极修饰层来实现。我们通过研究基于 NPB/C60 双层异质结的渗透型基极晶体管，实现了双极性垂直结构晶体管。晶体管结构和双极性测试如图 1 所示：

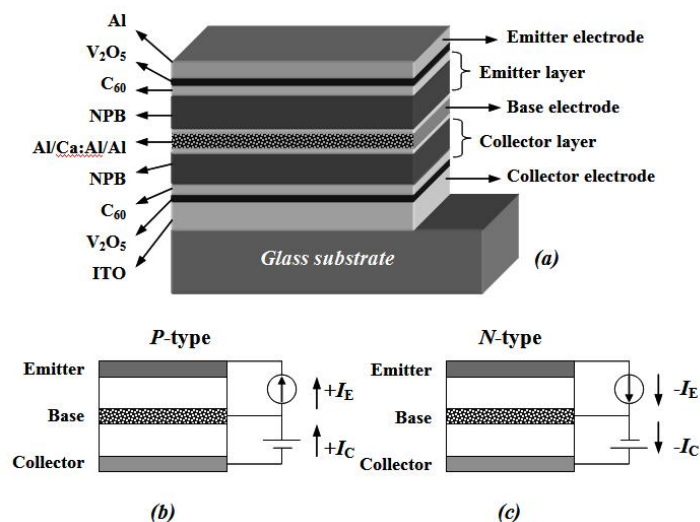


图 1 器件结构和测试电路图

根据上述结构制备的渗透型基极晶体管在施以不同极性的偏压和电流，器件表现出很好的双极性特性。器件的 P 型和 N 型共基极电流增益分别达到 0.998 和 0.999（图 2），而且器件具有很好的空气稳定性。本项工作为垂直结构双极性晶体管的研究开辟了有效途径，也为进一步研究有机集成电路奠定了基础。

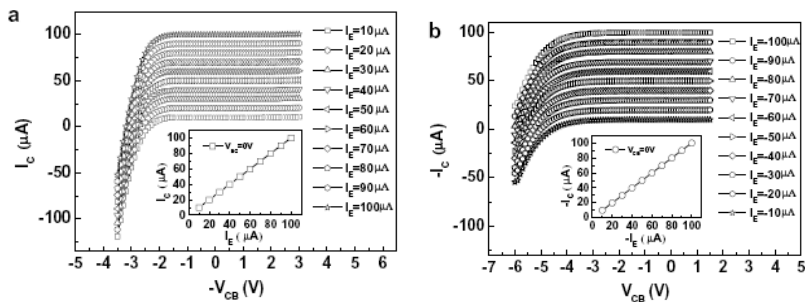


图 2 工作在 p 模式和 n 模式条件下的器件的电特性

18. Origin of improvement in device performance via the modification role of cesium hydroxide doped tris(8-hydroxyquinoline) aluminum interfacial layer on ITO cathode in inverted bottom-emission organic light-emitting diodes

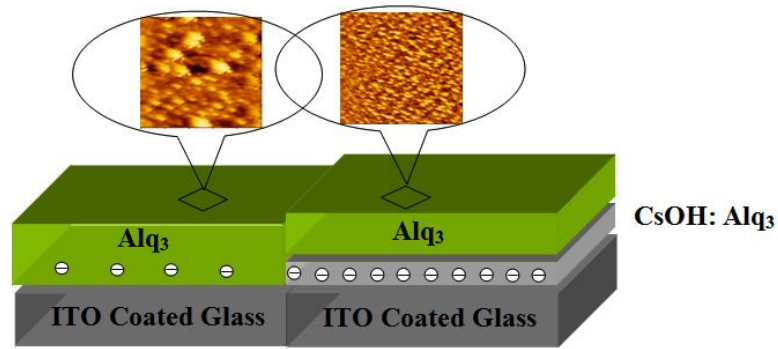
Fengxia Wang, Tao Xiong, Xianfeng Qiao, Dongge Ma\*

*Org. Electron.*, 10(2), 266-274 (2009)

金属/有机界面由于能够影响载流子的注入、传输及有机功能层的稳定性，进而影响有机电致器件的性能，已成为有机电致发光器件理论与实验研究的热点。目前，人们引入了很多种界面处理方法来提高有机电致发光器件的效率及稳定性。尤其是对于反转底发射有机电致发光器件，由于一般采用高透光性、易处理的 ITO 作为底阴极，高的电子注入势垒仍是导致器件性能差的一个主要原因。最近人们发现，含铯的化合物如  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ， $\text{CsOH}$ ， $\text{Cs}_2\text{O}$  等作为阴极界面材料和 N-型掺杂剂，不仅能够克服低功函金属或低功函金属掺杂作为阴极界面层存在的难蒸镀、难处理及低透光性等问题，而且引入  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ， $\text{Cs}_2\text{CO}_3:\text{Alq}_3$ ， $\text{Cs}_2\text{CO}_3:\text{Bphen}$ ， $\text{Cs}_2\text{CO}_3:\text{BCP}$  及  $\text{CsOH}:\text{Alq}_3$  阴极界面层还能够使得有机电致发光器件取得了高的效率和高稳定性。然而，对于这些界面层改善器件性能的机制，人们仍然不清楚。

为了阐明引入含铯的化合物如  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ， $\text{CsOH}$ ， $\text{Cs}_2\text{O}$  作为阴极界面材料和 N-型掺杂剂提高有机电致发光器件性能的机制，马东阁研究组研究了  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ， $\text{Cs}_2\text{CO}_3:\text{Alq}_3$ ， $\text{Cs}_2\text{CO}_3:\text{BCP}$  及  $\text{CsOH}:\text{Alq}_3$  界面层对不同基底温度制备的有机电致发光器件性能的影响，并利用了原子力，X-射线光电子能谱，紫外光电子能谱，电容-电压特性阐明了基于  $\text{CsOH}$  掺杂  $\text{Alq}_3$  为界面层的器件取得更好性能的原因。

结果表明  $\text{Alq}_3:\text{CsOH}$  界面层不仅能像其的界面层一样与 ITO 电极形成界面偶极，降低电子的注入势垒、增强电子的注入，而且还能够更加明显地抑制电子传输层  $\text{Alq}_3$  的结晶，增强掺杂膜中自由载流子的浓度（如图所示），这充分说明了  $\text{Alq}_3:\text{CsOH}$  是一种非常有效的的电子注入材料。同时，上述研究结果为选择合适的阴极界面材料及 N-型掺杂剂实现高效、高稳定性的有机电致发光器件提供了借鉴。



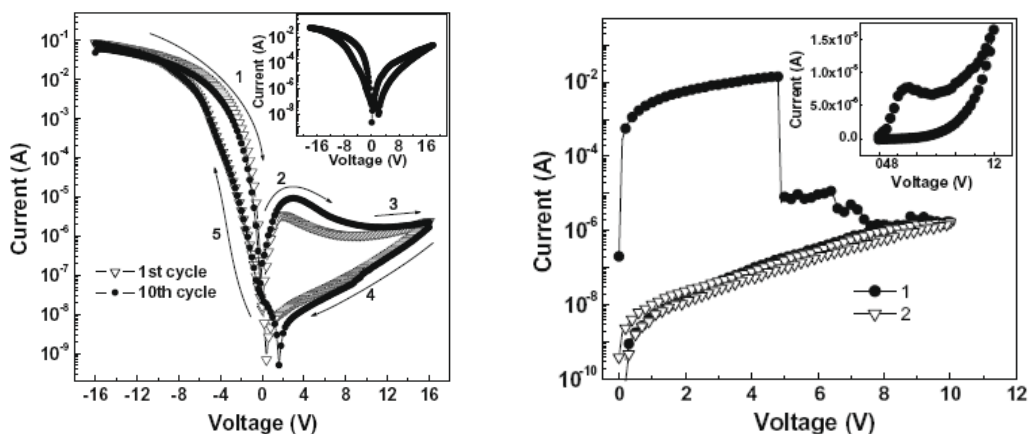
19. Realization of negative differential resistance and switching devices based on copper phthalocyanine by the control of evaporation rate

Jian Lin, Dongge Ma\*

*Org. Electron.*, 10(2), 275-279 (2009)

负微分电阻器件在低功耗存储和逻辑电路领域中有潜在的应用前景。在负微分电阻器件，电流-电压特性通常表现电流随电压降低的区域。有机半导体材料非常适合制备薄膜、柔性和低成本的电子器件。最近基于有机半导体的负微分电阻器件也已经了人们的广泛研究兴趣。

本文用有机半导体 CuPc 作为有源介质，采用 ITO/CuPc/Al 单层器件结构，通过控制与 Al 接触的 CuPc 薄膜的蒸发速率成功制备出了具有负微分电阻和开关特性的有机二极管。由于该器件在电流-电压特性曲线上表现了可重复的、大的负微分电阻，使该器件能在电的作用下在高电导态和低电导态之间进行转换，并且开关器件显示了写一次读多次存储特性，维持时间超过了 1000 秒而没有退化。研究发现，负微分电阻和开关特性完全受 CuPc/Al 界面特性的影响，通过改变 CuPc 的蒸发速率可很好地调控器件特性，有机层内的陷阱和界面偶极很好地解释了负微分电阻和开关特性。器件的负微分电阻和开光的电流-电压特性如下图所示。



20. Formation of low surface energy separators with undercut structures via a full-solution process and its application in inkjet printed matrix of polymer light-emitting diodes

Rubo Xing, Tengling Ye, Yan Ding, Dongge Ma, Yanchun Han\*

*Org. Electron.*, 10(2), 313-319 (2009)



低表面能图案可以辅助喷墨打印溶液的沉积，提高沉积薄膜的图案化精度。具有倒梯形结构的隔离柱则可以在有机发光显示器件加工中实现阴极在沉积过程中的分离和图案化。本文中利用软印刷实现了具有 T 型截面的隔离柱结构的加工和图案化，并采用单分子自组装层化学改性的方法得到了低表面能隔离柱。该隔离柱结构具有双重功能：1、辅助喷墨打印沉积聚合物发光材料的溶液，得到更高精度的发光聚合物薄膜图案；2、在金属阴极沉积过程中作为隔离柱实现金属阴极的分离和图案化。

利用微转移图案化在光刻胶/P4VP 薄膜表面形成的 PS 薄膜条纹状图案为模板和保护层，有效实现了金属薄膜在裸露 P4VP 薄膜区域的选择性化学沉积，得到了与 PS 薄膜图案互补的 Ni/Au 复合金属薄膜图案。以金属薄膜为模板对下层光刻胶曝光实现了光刻胶的图案化，得到了与金属薄膜图案一致的光刻胶图案。由于曝光过程中的衍射导致的光刻胶非曝光区域边缘轻度曝光和在显影过程中溶解，使金属薄膜和光刻胶组成了具有 T 型横截面的条纹状隔离柱结构。隔离柱结构顶表面为 Au 层，采用氟代烷基硫醇自组装分子层进行表面化学改性得到低表面能隔离柱结构。

低表面能隔离柱结构首先用于辅助喷墨打印沉积发光聚合物溶液。低表面能图案有效限制了喷墨打印沉积溶液在基底上的自由铺展，提高了喷墨打印图案化精度，得到了与隔离柱间沟道区域相同的发光聚合物薄膜图案。其次具有 T 型界面的隔离柱结构在沉积金属阴极过程中实现了金属阴极的分离，得到了聚合物发光矩阵显示器件。

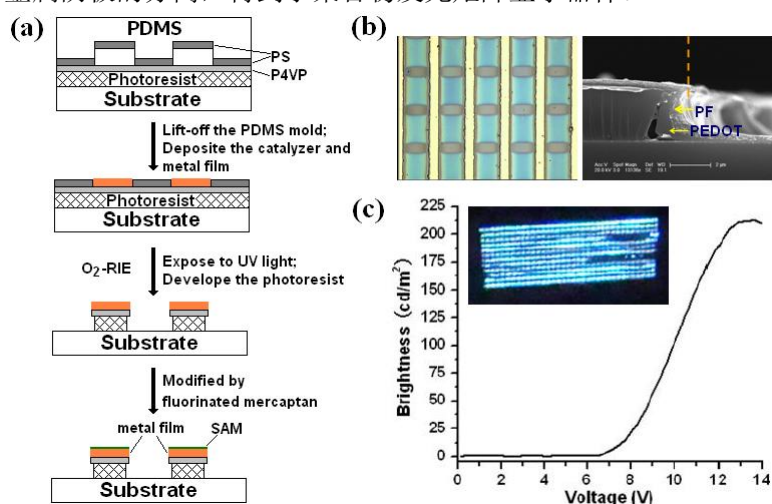


图 1 (a)图案化过程示意图; (b)辅助喷墨打印沉积聚芴薄膜的光学照片和横截面的扫描电镜照片; (c)喷墨打印图案化发光显示器件的 I-V 曲线和光学图片。

## 21. Reactivity of rare-earth metal complexes stabilized by an anilido-phosphinimine ligand

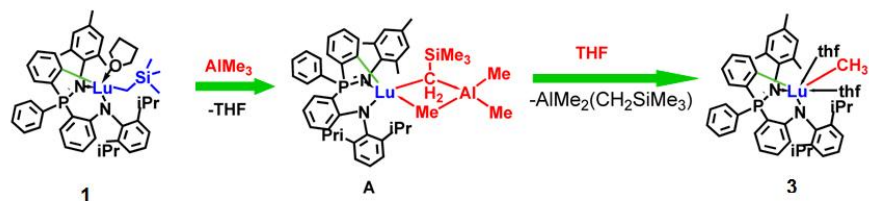
Bo Liu, Xinli Liu, Dongmei Cui\*, Li Liu

*Organometallics*, 28 (5), 1453-1460 (2009)

由于磷原子的 Lewis 碱性和配位能力适中，近几年基于含磷配体的稀土配合物已有报道，并展现出了独特、丰富的反应性和催化活性，引起了人们浓厚的研究兴趣。我们利用胺基磷配体与三烷基稀土金属配合物通过去质子化反应和 C-H 键活化反应合成了基于胺基磷配体的稀土金属烷基配合物 **1** 和 **2**。该类稀土金属配合物中含有两种不同的金属-碳键：Ln-C<sub>alkyl</sub>，Ln-C<sub>aromatic</sub>。为了研究这两种金属-碳键的相对反应活性，将配合物 **1** 和 **2** 与 AlMe<sub>3</sub>，PhSiH<sub>3</sub>，C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>（异戊二烯），[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]-LiCl，PhC≡CH 等反应。

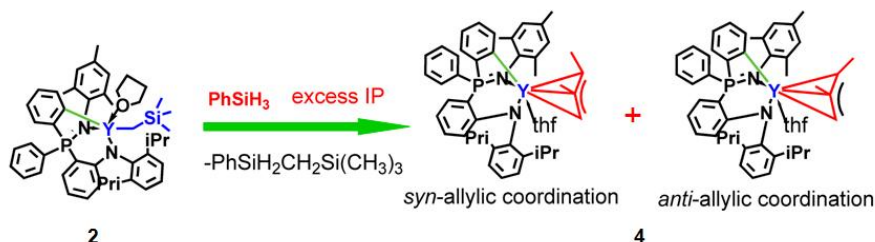
a) 与 AlMe<sub>3</sub> 通过烷基交换反应得到了少有的端甲基稀土金属配合物 **3** (Scheme 1)。





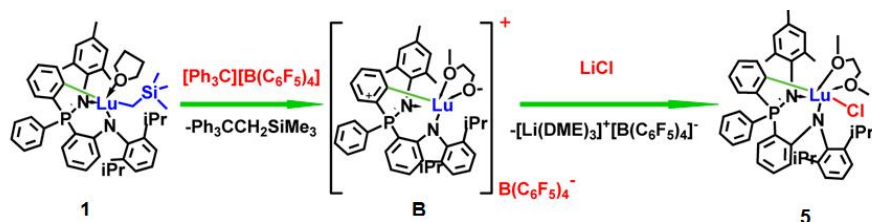
Scheme 1

b) 与  $\text{PhSiH}_3$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$  原位反应得到了  $\square^3$ -配位的戊烯基配合物 **4**。通过  $^1\text{H}$  NMR 谱图证明戊烯基以 *syn*-和 *anti*-两种异构体形式与金属配位，以 *syn*-异构体为主 (Scheme 2)。



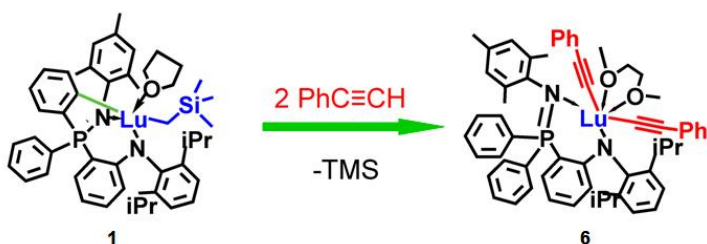
Scheme 2

c) 与  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \text{LiCl}$  反应，通过稀土金属阳离子中间体 **B** 与 LiCl 之间复分解反应得到端氯稀土配合物 **5** (Scheme 3)。



Scheme 3

d) 与较强的 Lewis 酸  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  反应，得到了第一个含非茂配体的双端炔基稀土金属配合物 **6** (Scheme 4)。



Scheme 4

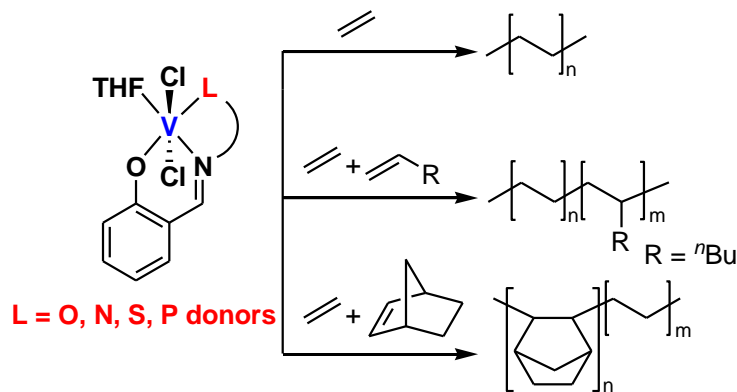
上述研究表明，与 Lewis 酸性较弱的化合物如： $\text{PhSiH}_3$ 、 $\text{AlMe}_3$ 、 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  反应时，只有  $\text{Ln}-\text{C}_{\text{alkyl}}$  键参与反应；而与 Lewis 酸性较强的化合物  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  反应时， $\text{Ln}-\text{C}_{\text{alkyl}}$  键和  $\text{Ln}-\text{C}_{\text{aromatic}}$  键同时参加反应。因此， $\text{Ln}-\text{C}_{\text{alkyl}}$  键的反应活性比  $\text{Ln}-\text{C}_{\text{aromatic}}$  键的高。

## 22. Synthesis, structural characterization, and olefin polymerization behavior of vanadium(III) complexes bearing tridentate schiff base ligands

Jiqian Wu, Li Pan, Yanguo Li, Sanrong Liu, Yuesheng Li\*

*Organometallics*, 28 (6), 1817-1825 (2009)

钒金属配合物作为最早发现的Ziegler-Natta 催化剂，广泛用于生产高分子量聚乙烯、乙烯/丙烯共聚物、乙烯/丙烯/二烯弹性体及间规聚丙烯等。尽管钒催化剂具有重要的商业应用价值，但钒系烯烃聚合催化剂的一个最大缺点是在聚合过程中，高温聚合时容易失活，即催化剂的热稳定性差，催化剂的寿命很短。解决这个问题有一个有效办法是引入辅助配体来稳定钒活性中心。先前本课题组的研究结果表明，双齿水杨醛亚胺钒催化剂在常温时能高活性催化乙烯(共)聚合。但是随着聚合温度升高催化活性有降低的趋势。

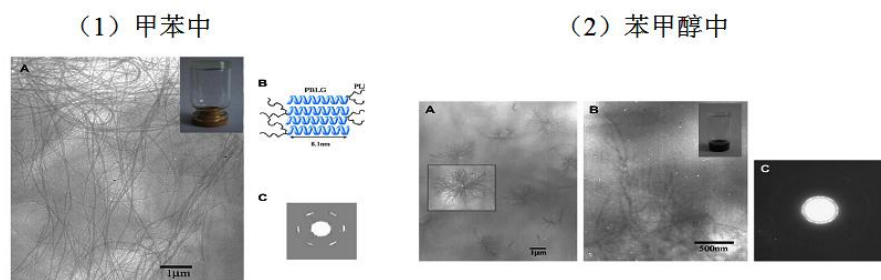


图例1. 新型钒催化剂用于催化乙烯(共)聚合。

本工作中设计合成了一系列水杨醛亚胺三齿钒配合物（如图例1），并将它们用于催化乙烯(共)聚合，水杨醛亚胺三齿配体的侧臂上引入许多不同的 $\pi$ 电子修饰基团，对配合物进行空间结构和电子性能上的调控。在助催化剂 $\text{Et}_2\text{AlCl}$ 作用下，高温时三齿水杨醛亚胺钒配合物催化乙烯聚合活性最高达 $20.64 \text{ kgPE}/\text{mmol}_V \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ ，而且所得聚合物为单分散性（ $\text{PDI} \leq 3.0$ ）线性聚乙烯，说明催化剂有较好的热稳定性。催化剂寿命研究表明引入侧臂集团有利于延长催化剂的寿命，尤其当侧臂原子为软电子给体(S, P)时催化剂在高温时催化寿命较长。另外，该类催化剂还能高活性催化乙烯与己烯，乙烯与降冰片烯共聚合，得到高分子量的共聚物。**特色与创新点：**发明了一系列高活性高热稳定性的钒系烯烃聚合催化剂，利用这些催化剂催化乙烯(共)聚合可以得到高分子量的聚合物。

23. Synthesis and self-assembly of a novel Y-shaped copolymer with a helical polypeptide ARM  
Jing Sun, Xuesi Chen, Jinshan Guo, Quan Shi, Zhigang Xie, Xiabin Jing\*  
*Polymer*, 50(2), 455-461 (2009)

氨基酸是自然界和人体中大量存在的天然物质，将聚氨基酸引入到嵌段共聚物中就是将天然高分子引入了合成材料中，可以达到结构杂化和优势互补的目的。近年来关于脂肪族聚酯与氨基酸共聚物的研究引起了人们的广泛研究。但目前文献中报道的基于脂肪族聚酯和聚氨基酸的共聚物，都是仅限于线性结构，至今还没有关于脂肪族聚酯和聚氨基酸杂多臂嵌段共聚物的报道。由于多臂聚合物、星形聚合物、梳型聚合物和树枝状聚合物等在理论研究和工业应用方面有很重要的意义和价值。在本文中，我们采用了一种较为简单的方法合成了一种新型的Y-型三臂嵌段共聚物 poly(L-lactide)-b-poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamic acid) (PLLA2-b-PBLG)。用 $^1\text{H NMR}$ , FT-IR, GPC, WAXD, DSC详细表征了聚合物的结构。初步研究了聚合物在甲苯以及苯甲醇中的自组装行为，分别得到了一种以PBLG条带为骨架的凝胶体系以及一种树枝状的聚集体，如图1所示。



图(1): (A) The TEM image of PLLA2-b-PBLG(1) (10 mg/ml)/toluene solution after solvent evaporation. The inset shows the transparent gel. (B) Schematic graph of the dried gel. (C) The ED image of sample A on the copper grid which has been heated to 80 °C for 1 h.

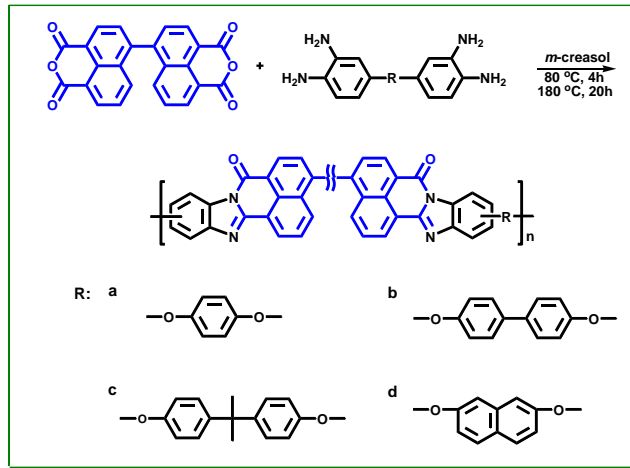
图(2): (A) TEM image of the dried PLLA2-b-PBLG(1)/benzyl alcohol solution (10 mg/ml). The inset in (A) is the magnification of the aggregates. (B) TEM image of the dried PLLA2-b-PBLG2 (5 mg/ml)/benzyl alcohol gel. The inset shows the transparent gel. (C) ED image of the dried PLLA2-b-PBLG(1)/benzyl alcohol solution (10 mg/ml).

通过研究发现，聚合物PLLA2-b-PBLG在溶液中自组装的聚集态的结构取决于所用的溶剂和PBLG链段的长度。这种通过大分子自组装技术制备各种结构性能可调的纳米材料是一个非常重要的研究方向，所制备的结构可调的纳米材料将会在材料科学以及仿生学等方面起到重要作用。

24. Synthesis and properties of soluble poly[bis(benzimidazobenzisoquinolinones)] based on novel aromatic tetraamine monomers  
Junhua Wang, Nanwen Li, Feng Zhang, Suobo Zhang\*, Jia Liu  
*Polymer*, 50(3), 810-816 (2009)

聚吡咯(PPy)材料具有半梯形结构，是1965年于实验室首次合成的。其后的几十年时间里人们发现其具有许多独特的性质，例如优良的耐高温性能以及极为优异的耐辐射性能。此外这类材料在某些特殊的情况下还表现出优良的气体分离性和导电性，因而在航空、航天以及核领域中得到广泛应用，成为芳杂环高分子材料研究领域内的热点话题之一。但与其它芳杂环高分子类似，传统PPy材料较差的加工性能，以及受到起始原料或单体种类的限制，在很大程度上阻碍了其发展。因此，在保持PPy固有的耐热性能及其它优良特性的同时，增加其在有机溶剂中的溶解能力，是十分必要且极具挑战性的。

为了制备有机可溶的六元环聚吡咯分离膜材料，张所波研究组利用亲核取代及还原反应成功的合成了四种醚桥联的四胺单体，并且提出利用联萘二酐和醚四胺作为反应单体一步高温制备高分子量有机可溶的六元环聚吡咯。具体合成路线如下所示：



所得材料的性能评价表明：含醚桥联及非共平面的聚吡咯能很好地溶解在浓硫酸及酚类溶剂，如间甲酚、对氯酚等。PPy同时保持了良好的热稳定性，在氮气气氛中，其5%的分解温度在427-449 °C之间。PPy具有良好的力学性能、较高的拉伸强度、模量和断裂伸长率。所得PPy表现出极其优异的气体分离性能，如基于4,4'-bis(3,4-aminophenoxy)biphenyl的聚吡咯 (PPy-b)的气体分离性能超过了Robeson上限( $P_{O_2} = 15.5$ ,  $\alpha_{O_2/N_2} = 5.7$ ;  $P_{CO_2} = 79.8$ ,  $\alpha_{CO_2/CH_4} = 40.3$ )。

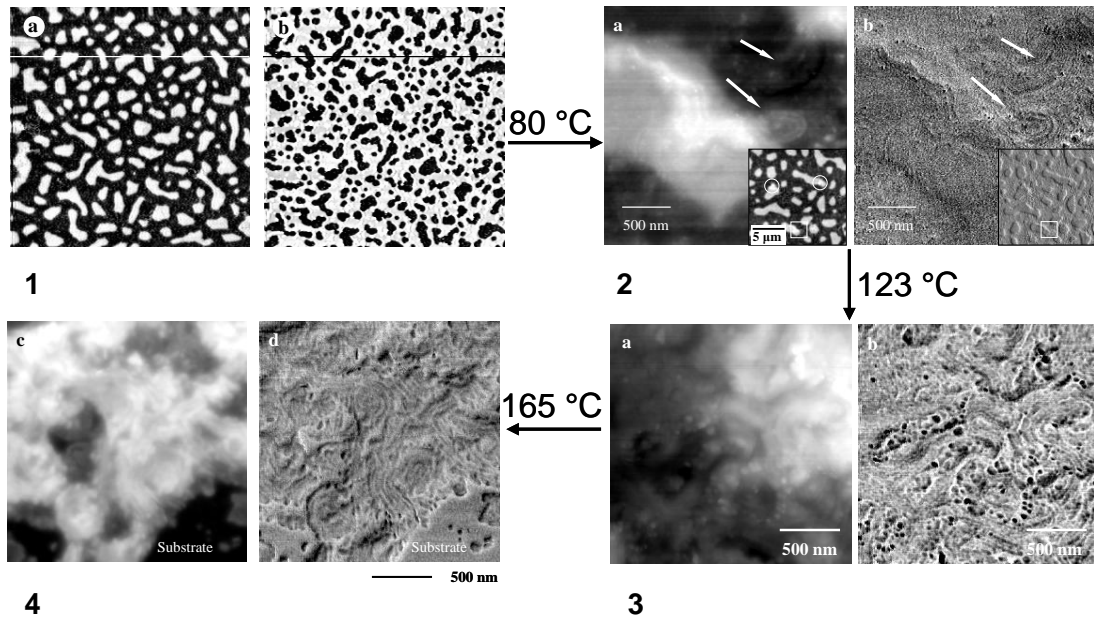
25. Lamella reorientation in thin films of a symmetric poly(L-lactic acid)-blockpolystyrene upon crystallization at different temperatures

Jun Fu, Yuhan Wei, Longjian Xue, Bin Luan, Caiyuan Pan, Binyao Li, Yanchun Han\*

*Polymer*, 50(6), 1588-1595 (2009)

本工作系统研究了 PLLA-PS 薄膜中 PLLA 结晶对微相分离结构取向的影响。我们选择了三个结晶温度：80 °C ( $< T_g^{PS}$ ), ( $T_g^{PS} <$ ) 123 °C ( $< T_m^{PLLA}$ ), 165 °C ( $> T_m^{PLLA}$ ) 和 180 °C ( $< T_{ODT}$ )，比较两种不同形貌（孔洞，岛状）的相分离薄膜结构在结晶过程中的形态变化。通过 AFM, XPS, 接触角等手段综合表征，并结合理论分析，证明 PLLA 结晶导致 PLLA-PS 相分离片层结构从平躺向侧立转变。

PLLA-PS 薄膜被加热到 PLLA 熔点以上时，发生微相分离，形成平躺的片层状微相分离结构，由于薄膜初始厚度的不同，微相分离后，薄膜表面呈现孔洞或者岛屿结构，如图 1。



在 80 °C 下等温结晶 33 个小时后，相分离结构基本保持不变。结晶总是在孔洞和岛的边缘开始，导致在孔洞/岛的边缘形成大量的突起。通过原子力显微镜可以清楚地看到直立的片晶结构（如图 2）。一般认为，在孔洞和岛状结构的边缘，由于几何形状的要求和相分离过程中液体的流动，靠近薄膜/空气界面的分子链采取伸展的构象，这种伸展的分子链易于折叠结晶，在等温结晶时充当了均相成核剂。

当结晶温度为 123 °C 时，等温结晶 28.5 小时后，薄膜结构已经被破坏，岛状（孔洞）结构及其下方的薄膜都被“撕裂”，岛状（孔洞）结构的平均相对高度大约为 20-28 纳米，大于 PLLA-PS 片层厚度（20 纳米）。PLLA 片晶垂直于表面排列，厚度约 25 纳米（如图 3）。在此条件下，结晶结构不仅存在于岛/孔的边缘，而且广泛存在于薄膜中的几乎所有地方。晶体之间互相挤压排斥，形成杂乱的结构（如图 3）。

进一步升高结晶温度到 165 °C 时，凸出结构的平均相对高度进一步增大，薄膜结构的破坏更为严重。但从 AFM 相位图中可以看到具有较好有序度的直立片晶，厚度约 20-25 纳米（如图 4）。

本工作的创新点在于：

1. 以半结晶性二嵌段共聚物体系为研究对象，系统研究了聚合物受限结晶对薄膜中微相分离结构的影响。证实微相分离结构边缘的分子链的伸展构象利于结晶。
2. 在较低结晶温度下 ( $\geq T_g^{PS}$ )，非晶的 PS 相运动能力差，限制了 PLLA 链的调整与折叠，形成多分散的，大小不一的微晶。
3. 在较高温度 ( $\gg T_g^{PS}$ ) 下，PS 链可以充分运动，PLLA 微晶发生部分熔融并且再结晶，形成较大的、完善的片晶。
4. PLLA 结晶导致体积收缩，PS 链之间的排斥增强。因此，PLLA-PS 片层结构倾向于采取侧立构象，以使 PS 链获得额外的自由空间，从而降低相互排斥。

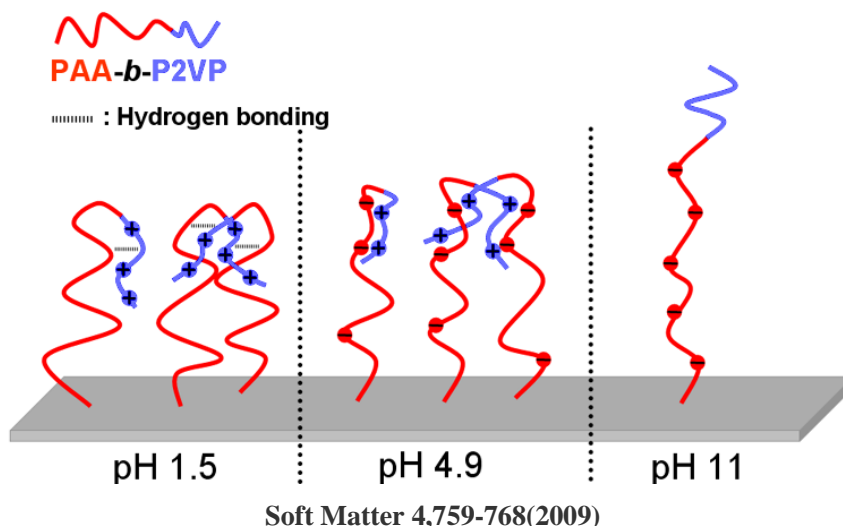
26. Effect of block sequence and block length on the stimuli-responsive behavior of polyampholyte brushes: hydrogen bonding and electrostatic interaction as the driving force for surface rearrangement

Kai Yu, Yanchun Han\*

*Soft Matter*, 5(4), 759-768 (2009)

嵌段两性弱聚电解质刷指的是同时含有阳离子型聚电解质链和阴离子型聚电解质链的嵌段共聚物刷。对弱聚电解质刷来说，解离程度是由酸碱对之间的平衡决定的。改变离子强度、pH 可实现聚电解质刷在不同解离状态下的过渡从而实现表面性质，包括表面能、水和程度和电荷分布等的改变。嵌段两性弱聚电解质刷的行为并不是两嵌段性质的加和。在一定 pH 条件下，由于两嵌段之间存在包括静电相互作用、氢键相互作用等短程作用力和长程作用力，并且由于两嵌段存在一定的不相容性，所有这些都导致嵌段两性弱聚电解质刷呈现出非常复杂的行为。

我们利用表面引发 ATRP 制备了不同序列结构和嵌段长度的 P2VP(聚(2-乙烯基吡啶))/PAA(聚丙烯酸)两性聚电解质刷。通过系统研究聚电解质刷在不同 pH 下表现出来的行为尝试给出聚合物刷在不同 pH 条件下采取的构象，同时探究其内在的驱动力。聚合物刷的 pH 响应性表现出与序列结构和嵌段长度一定的依赖关系（示意图）。实验结果表明：在中性条件下，所有两性聚电解质刷由于两嵌段之间的静电相互作用均生成聚电解质复合物。并且由于两嵌段之间的静电相互作用会使 P2VP 链段向下迁移最终导致表面呈现类似胶束的形貌。在强酸性区域，随着 PAA-b-P2VP 刷的 PAA 嵌段长度的增加，两嵌段之间的氢键相互作用逐渐增强，P2VP 链段就从表面最外层向下迁移至 PAA 层。聚合物刷实现表面重排并导致表面粗糙度增加。在强碱性条件下，由于 PAA<sup>-</sup>和 P2VP 嵌段之间的溶解度参数差较大抑制了表面重排。外嵌段占据表面的最外层致使聚合物刷的表面较平整。





## 二、学术交流

- ◆ 高分子科学前沿报告会  
报告题目：生物医用高分子  
报告人：景遐斌 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2月27日（星期四）下午 14:30
  
- ▶ 高分子科学系列讲座  
报告题目：聚肽共聚物的自组装行为  
报告人：林嘉平 教授  
单位：华东理工大学材料科学与工程学院  
报告时间：2009年3月27日（星期五）上午 9:00
  
- ▶ 高分子科学系列讲座  
报告题目：阴离子聚合机理的新探讨  
报告人：郑安呐 教授  
单位：华东理工大学材料科学与工程学院  
报告时间：2009年3月27日（星期五）上午 9:00
  
- ▶ 高分子科学系列讲座  
报告题目：生物医用界面的仿生修饰与组装—生物相容性和生物功能性设计的新途径  
报告人：计剑 教授  
单位：浙江大学  
报告时间：2009年1月8日（星期四）上午 9:00
  
- 应用化学学术讲座  
报告题目：Characteristics of dye-sensitized solar cells: from electronic processes to device properties  
报告人：Prof. Juan Bisquert  
单位：Departament de Física, Universitat Jaume I  
报告时间：2009年3月26日（星期四）下午 14: 00

## 三、其他

01.21 “可完全生物降解聚酯材料的辐射高性能化研究”通过了长春市科技局组织的专家验收。

02.11 “二氧化碳共聚物产业化开拓”通过了吉林省科技厅组织的专家鉴定。

\*\*\*\*\*

3月10日-14日，受国家科技部委托，国家自然科学基金委员会化学部组成评估专家组对我室等进行了现场评估。评估专家组认真听取了实验室主任的实验室工作报告以及科研人员的代表性学术报告。实验室主任从实验室总体情况、研究水平与贡献、代表性科研成果、队伍建设和人才培养、对外开放与运行管理等方面汇报了实验室5来的工作进展，并现场回答了专家组就实验室的定位、科研工作、合作交流等方面提出的问题；科研人员汇报了具有代表性的科研成果；评估专家组围绕着创新能力建设等方面对实验室进行了现场考察，严格核查了实验室提交的各种书面材料，并对实验室有关人员进行了访谈。

\*\*\*\*\*

- 01.15 周光远荣获“2007年度中国科学院院地合作贡献奖”管理类先进个人贡献奖。
- 02.20 王利祥研究员当选长春市科协副主席
- 02.26 崔冬梅研究员荣获省“三八”红旗手荣誉称号