

# 第三季度工作报告

(2010.07.01-09.30)

<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 .....	4
二、学术交流 .....	31

高分子物理与化学国家重点实验室（长春）

2010年11月10日

## 一、研究工作进展

实验室2010年三季度在*Adv. Funct. Mater.*, *Anal. Biochem.*, *Appl. Phys. Lett.*, *Biomacromolecules*, *Chem. Commun.*, *Dalton Trans.*, *J. Chem. Phys.*, *J. Mater. Chem.*, *J. Phys. Chem. B*, *J. Phys. Chem. C*, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, *Langmuir*, *Macromol. Rapid Comm.*, *Macromolecules*, *Org. electron.*, *Organometallics*, *Polymer*, *Soft Matter* 等SCI收录杂志上发表学术论文89篇, 其中影响因子大于3的29篇(实验室为第一单位)。

主要论文如下:

1. High-performance all-polymer white-light-emitting diodes using polyfluorene containing phosphonate groups as an efficient electron-injection layer  
Baohua Zhang\*, Chuanjiang Qin, Junqiao Ding, Lei Chen, Zhiyuan Xie, Yanxiang Cheng, Lixiang Wang  
*Adv. Funct. Mater.*, 20(17), 2951-2957, 2010
2. Synthesis and characterization of multifunctional poly(glycidyl methacrylate) microspheres and their use in cell separation  
Xiaoqing Dong, Yonghui Zheng, Yubin Huang, Xuesi Chen, Xiabin Jing\*  
*Anal. Biochem.*, 405(2), 207-212, 2010
3. On the origin of efficient electron injection at phosphonate-functionalized polyfluorene/aluminum interface in efficient polymer light-emitting diodes  
Baohua Zhang, Chuanjiang Qin, Xiaodi Niu, Zhiyuan Xie\*, Yanxiang Cheng, Lixiang Wang, Xinglin Li  
*Appl. Phys. Lett.*, 97(4), 043506, 2010
4. Biodegradable block copolymer-doxorubicin conjugates via different linkages: preparation, characterization, and in vitro evaluation  
Xiuli Hu, Shi Liu, Yubin Huang, Xuesi Chen, Xiabin Jing\*  
*Biomacromolecules*, 11 (8), 2094-2102, 2010
5. Stereoselective and hierarchical self-assembly from nanotubular homochiral helical coordination polymers to supramolecular gels  
Yabing He, Zheng Bian\*, Chuanqing Kang, Lianxun Gao  
*Chem. Commun.*, 46(31), 5695-5697, 2010
6. Isoprene polymerization with aminopyridinato ligand supported rare-earth metal complexes. Switching of the regio- and stereoselectivity  
Yi Yang, Kui Lv, Lingfang Wang, Yang Wang, Dongmei Cui\*  
*Chem. Commun.*, 46(33), 6150-6152, 2010
7. Synthesis of linked half sandwich rare-earth metal chlorido and borohydrido complexes and their catalytic behavior towards MMA polymerization  
Zhongbao Jian, Wei Zhao, Xinli Liu, Xuesi Chen, Tao Tang, Dongmei Cui\*  
*Dalton Trans.*, 39(29), 6871-6876, 2010

8. Monte carlo simulation of a single ring among linear chains: structural and dynamic heterogeneity  
Yongbiao Yang, Zhaoyan Sun, Cuiliu Fu, Lijia An\*, Zhengang Wang  
J. Chem. Phys., 133(6), 064901, 2010
9. High solubility and photoluminescence quantum yield water-soluble polyfluorenes with dendronized amino acid side chains: synthesis, photophysical, and metal ion sensing properties  
Chuanjiang Qin, Xiaofu Wu, Hui Tong, Lixiang Wang\*  
J. Mater. Chem., 20(37), 7957-7964, 2010
10. A feasibly synthesized ladder-type conjugated molecule as the novel high mobility n-type organic semiconductor  
Hongkun Tian, Yunfeng Deng, Feng Pan, Lizhen Huang, Donghang Yan, Yanhou Geng\*, Fosong Wang  
J. Mater. Chem., 20(37), 7998-8004, 2010
11. Design of star-shaped molecular architectures based on carbazole and phosphine oxide moieties: towards amorphous bipolar hosts with high triplet energy for efficient blue electrophosphorescent devices  
Junqiao Ding, Qi Wang, Lei Zhao, Dongge Ma, Lixiang Wang\*, Xiabin Jing, Fosong Wang  
J. Mater. Chem., 20(37), 8126-8133, 2010
12. Single crystals of polythiophene with different molecular conformations obtained by tetrahydrofuran vapor annealing and controlling solvent evaporation  
Xinli Xiao, Zongbao Wang, Zhijun Hu, Tianbai He\*  
J. Phys. Chem. B, 114(22), 7452-7460, 2010
13. Double functions of chlorinated carbon nanotubes in its combination with Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for reducing flammability of polypropylene  
Haiou Yu, Zhenjiang Zhang, Zhe Wang, Zhiwei Jiang, Jie Liu, Lu Wang, Dong Wan, Tao Tang\*  
J. Phys. Chem. C, 114(31), 13226-13233, 2010
14. Bis(beta-enaminoketonato) vanadium (III or IV) complexes as catalysts for olefin polymerization  
Jiqian Wu, Baixiang Li, Senwang Zhang, Yuesheng Li\*  
J. Polym. Sci. Pol. Chem., 48(14), 3062-3072, 2010
15. Tunable wettability and rewritable wettability gradient from superhydrophilicity to superhydrophobicity  
Liming Wang, Bo Peng, Zhaohui Su\*  
Langmuir, 26 (15), 12203-12208, 2010
16. Structural evolution of a colloidal crystal fiber during heating and annealing studied by in situ synchrotron small angle X-ray scattering  
Shanshan Hu, Jens Rieger, Zhiyong Yi, Jianqi Zhang, Xuelian Chen, Stephan V. Roth, Rainer Gehrke, Yongfeng Men\*  
Langmuir, 26 (16), 13216-13220, 2010

17. Vesicle formation and microphase behavior of amphiphilic ABC triblock copolymers in selective solvents: a monte carlo study  
Jie Cui, Wei Jiang\*  
Langmuir, 26 (16), 13672-13676, 2010
18. Film Thickness dependence of phase separation and dewetting behaviors in pmma/san blend films  
Jichun You, Yonggui Liao, Yongfeng Men, Tongfei Shi\*, Lijia An\*  
Langmuir, 26 (18), 14530-14534, 2010
19. Facile synthesis of glycopolypeptides by combination of ring-opening polymerization of an alkyne-substituted n-carboxyanhydride and click "glycosylation"  
Chunsheng Xiao, Changwen Zhao, Pan He, Zhaohui Tang, Xuesi Chen\*, Xiabin Jing  
Macromol. Rapid Comm., 31(11), 991-997, 2010
20. Transport of star-branched polymers in nanoscale pipe channels simulated with dissipative particle dynamics simulation  
Ziqi Li, Yajie Li, Yongmei Wang\*, Zhaoyan Sun\*, Lijia An  
Macromolecules, 43(13), 5896-5903, 2010
21. Facile synthesis of hydroxyL-ended, highly stereoregular, star-shaped poly(lactide) from immortal ROP of rac-lactide and kinetics study  
Wei Zhao, Dongmei Cui\*, Xinli Liu, Xuesi Chen  
Macromolecules, 43(16), 6678-6684, 2010
22. Synthesis of hyperbranched polymers via a facile self-condensing vinyl polymerization system - glycidyl methacrylate/Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>/Zn  
Xiaohui Liu, Youmei Bao, Xiulan Tang, Yuesheng Li\*  
Polymer, 51(13), 2857-2863, 2010
23. Preparation of multifunctional supported metallocene catalyst using organic multifunctional modifier for synthesizing polyethylene/clay nanocomposites via in situ intercalative polymerization  
Changyi Ren, Xiaohua Du, Li Ma, Yanhui Wang, Zheng Jun, Tao Tang\*  
Polymer, 51(15), 3416-3424, 2010
24. Synthesis of novel poly(ethylene-ter-1-hexene-ter-dicyclopentadiene)s using bis (beta-enaminoketonato)titanium catalysts and their applications in preparing polyolefin-graft-poly(epsilon-polycaprolactone)  
Miao Hong, Li Pan, Baixiang Li, Yuesheng Li\*  
Polymer, 51(16), 3636-3643, 2010
25. Ethylene/hexene living copolymerization and ethylene/methyl 10-undecenoate copolymerization by titanium complexes bearing phenoxy-phosphine or thiophenoxy-phosphine ligands  
Lipeng He, Miao Hong, Baixiang Li, Jingyu Liu\*, Yuesheng Li  
Polymer, 51(19), 4336-4339, 2010

26. Transition between crystallization and microphase separation in PS-b-PEO thin film influenced by solvent vapor selectivity  
Ping Yang, Xinhong Yu\*, Yanchun Han  
Polymer, 51, 4948-4957, 2010
27. Temperature-induced reversible transformation between toroidal and cylindrical assemblies under shear flow  
Zhida Wang, Wei Jiang\*  
Soft Matter, 6(16), 3743-3746, 2010
28. Controlled assembly of protein in glass capillary  
Yuan Lin, Zhaohui Su, Elizabeth Balizan, Zhongwei Niu\*, Qian Wang  
Langmuir, 26 (15), 12803-12809, 2010

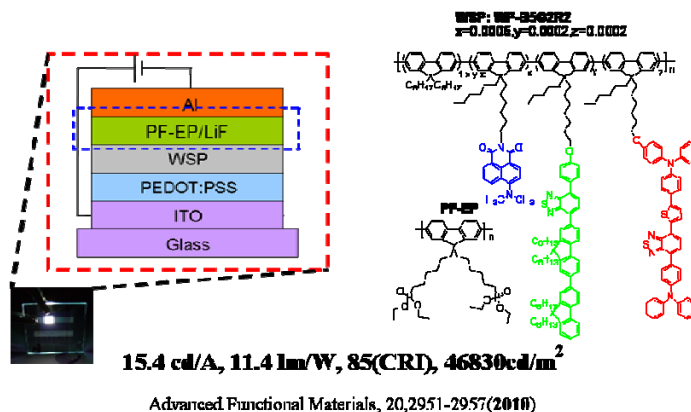
主要进展如下:

1. High-performance all-polymer white-light-emitting diodes using polyfluorene containing phosphonate groups as an efficient electron-injection layer  
Baohua Zhang\*, Chuanjiang Qin, Junqiao Ding, Lei Chen, Zhiyuan Xie, Yanxiang Cheng, Lixiang Wang  
Adv. Funct. Mater., 20(17), 2951-2957, 2010

白光有机电致发光器件(WOLEDs)作为新兴固态照明光源和液晶显示背光源应用前景广阔。其中,基于溶液加工制备方法的白光聚合物电致发光器件(WPLEDs)因为其低成本等优势而备受关注,但通常采用的以共混多组分为白光发光层的WPLEDs由于存在相分离的问题,器件效率和EL光谱稳定性不佳。为此,基于单一白光高分子的白光器件由于从本质上克服了物理共混体系相分离问题而成为当前WPLEDs发展的热点方向。长春应化所在以聚芴(PF)为主体的单一白光高分子研究方面做了系统的研究工作。

基于载流子平衡性和金属电极界面处激子淬灭显著影响器件性能的关键问题,谢志元课题组通过引入高效聚合物电子注入/传输材料磷酸酯聚芴PF-EP(替代传统低功函数金属阴极Ca)来发展基于三色系单一白光高分子WP-B5G5R2的全聚合物型高效WPLEDs。结果表明:采用高效电子注入阴极结构不仅显著降低器件驱动电压,而且器件外量子效率、功率效率、发光亮度等指标均有近一倍的增加。与此同时,基于聚芴PF薄膜聚集态结构显著影响器件性能的这一特性,我们采用热退火的方法对发光层薄膜实施聚集态调控。薄膜XRD、吸收、PL实验结果显示,热退火(PF的T<sub>g</sub>-T<sub>m</sub>)

温度之间)诱导使得发光层薄膜中 PF 主链的出现  $\alpha$  晶相。与不处理的参比器件相比,发光层薄膜热处理之后,PF 主链的发光峰位置 (PL、EL) 从 422nm 红移至 439nm 和 467nm,且在整个 EL 光谱中的相对强度显著增强。为此,器件 EL 白光光谱的色坐标从 (0.38, 0.45) 改善至 (0.37, 0.42), 而且由于 PF 主链中  $\alpha$  晶相作为蓝光自掺杂剂的电荷捕获效应,器件发光效率及发光亮度又有进一步的改善。



器件评价结果表明:采用新型阴极结构及发光层热退火处理的白光器件不仅 EL 光谱稳定,而且峰值 EQE、发光亮度和效率分别达到 (6.7%,46830 cd/m<sup>2</sup>,15.4 cd/A 和 11.4 lm/W)。这不仅是单一白光高分子器件功率效率首次突破 10 lm/W 的文献报导,而且也是文献报导目前非掺杂体系 WPLEDs 的国际最好器件结果。

## 2. Synthesis and characterization of multifunctional poly(glycidyl methacrylate) microspheres and their use in cell separation

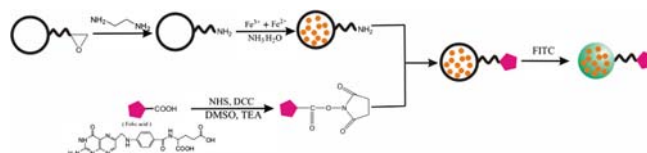
Xiaoqing Dong, Yonghui Zheng, Yubin Huang, Xuesi Chen, Xiabin Jing\*

Anal. Biochem., 405(2), 207-212, 2010

细胞富集和筛选对基础科学研究和临床诊断有重要意义。随着材料科学和纳米技术的发展,具有磁性、荧光和靶向的多功能微球开始应用于细胞富集和分选。为保护荧光和磁性功能单元在生物环境内稳定存在,通常把荧光和磁性单元用高分子材料包裹起来。通常采用的方法是先制备荧光磁性单元,然后通过特殊高分子材料和技术将其包裹起来,此种方法很难得到尺寸均一,高荧光强度的多功能微球,在本文中我们采取“嵌入法”,即先制备尺寸均一的微球,然后再引入磁性和荧光单元,此种方法可以制得尺寸可控,粒径均一,表面光滑的多功能微球,非常利于其在细胞富集和分选方面应用。

本文选择甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 作为基体材料,通过分散聚合得到粒

径均匀的微球, 乙二胺与 GMA 环氧基反应将其改性为氨基, 在微球中沉积  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ , 在氨水作用下原位生成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 表面键合叶酸用于细胞靶向, 包裹荧光素 FITC, 从而得到具有磁性、荧光和细胞靶向的多功能微球。制备过程如下:



结果表明, 通过本方法制备微球尺寸均匀 (约 2  $\mu\text{m}$ ), 原位合成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  后呈现超顺磁性, 表面成功键合叶酸。将荧光素 FITC 渗入微球, 最终制得磁性荧光双功能微球。细胞试验表明: 表面叶酸过表达的肿瘤细胞结合微球数量明显高于表面叶酸表达少的正常细胞, 并且由于微球本身有颜色, 我们肉眼就可以观察到结合微球的肿瘤细胞在磁场作用下移动。因而这些多功能微球有可能用于指定细胞的鉴定和分离富集。

### 3. On the origin of efficient electron injection at phosphonate-functionalized polyfluorene/aluminum interface in efficient polymer light-emitting diodes

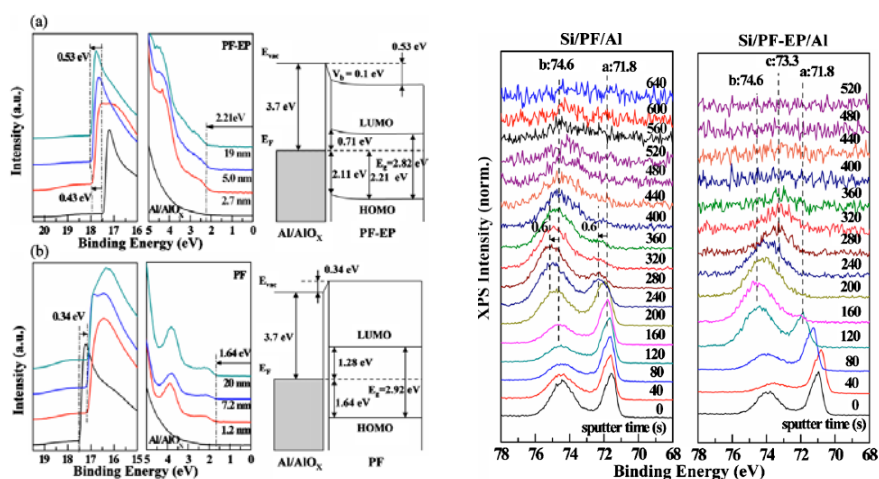
Baohua Zhang, Chuanjiang Qin, Xiaodi Niu, Zhiyuan Xie\*, Yanxiang Cheng, Lixiang Wang, Xinglin Li

Appl. Phys. Lett., 97(4), 043506, 2010

发展高效稳定的阴极结构对聚合物电致发光器件 (PLEDs) 的发展显得至关重要。带特殊极性基团的聚电解质和极性聚合物由于能结合高功函金属阴极 (例如 Al) 实现有效电子注入而备受关注, 而且它们溶与水/醇等极性溶剂的特性保证了高效多层 PLEDs 得以成功实现。目前真正有效的这一类材料种类还很有限, 而且对它们实现有效电子注入的机理还存在争论。水/醇溶性的含磷酸酯侧链基团的聚芴衍生物 PF-EP 结合铝电极能可实现有效的电子注入和高性能器件 (优于采用 Ca, Ba 传统阴极的参比器件), 为了揭示其注入机理, 谢志元研究组利用紫外光电子能谱 (UPS) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 对 PF-EP/Al 界面特性开展了系统研究。

UPS 结果显示, 与聚芴 (PF)/Al 界面处形成的正向偶极层相比, 由于 PF-EP 表层磷酸酯极性基团的存在, PF-EP/Al 界面形成了反向的利于电子注入的偶极层和微弱的能带弯曲 (0.1 eV), 为此磷酸酯界面偶极的贡献使得 PF-EP/Al 界面的电子注入势垒相对于 PF/Al 降低了约 0.6 eV。逐层刻蚀 XPS 结果显示, 在 PF/Al 实际器件制作界面, 蒸镀 Al 原子仅存在单质 (metallic, a) 和部分氧化 ( $\text{AlO}_x$ , b) 的化学态, 因此说明热蒸镀 Al

原子未与 PF 形成明显的化学键合，而在 PF-EP/Al 界面，由于磷酸酯基团与金属强的配位能力，热蒸镀的 Al 原子在与 PF-EP 直接接触的界面形成了新的 P-O-Al 配位键合。因此这些对比结果表明，PF-EP/Al 接触相对于 PF/Al 实现有效电子注入应归咎于两方面的贡献：磷酸酯极性基团的本征界面偶极和磷酸酯基团与热的金属 Al 原子接触界面的配位键合。



#### 4. Biodegradable block copolymer-doxorubicin conjugates via different linkages: preparation, characterization, and in vitro evaluation

Xiuli Hu, Shi Liu, Yubin Huang, Xuesi Chen, Xiabin Jing\*

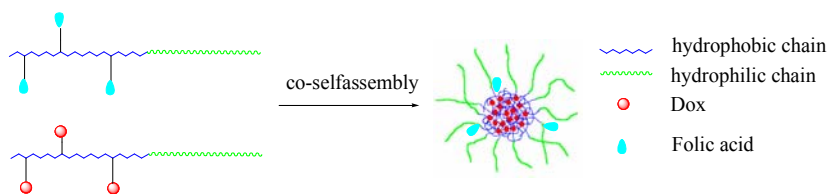
Biomacromolecules, 11 (8), 2094-2102, 2010

在各种药物载体中，可生物降解纳米胶束由于其水溶性、低毒性、血液的长循环、增加在肿瘤组织的蓄积等优点越来越引起人们的关注和兴趣。其中，基于纳米胶束的高分子键合药更是近年来研究的热点。“高分子键合药”，就是将药物分子用共价键结合到高分子上，制成一定的剂型，采用相应的给药方式，将高分子连同药物送到病人体内，在生理条件下，药物分子从高分子上解离下来，发挥治疗或诊断的作用。药物与高分子键合后可以改善亲油性药物的亲水性，在高分子的保护下，药物可以免受生理环境中酶和免疫系统的攻击，达到缓释和长效的目的。所以它既具有传统物理包埋胶束的优点，又避免了因动力学上的不稳定造成的药物突释，从而可提高药物的生物利用度和减少药物的毒副作用。

阿霉素作为一种一线的抗癌药，人们一直没有停止过对它的改性研究。研究的目标，一是提高它的抗癌活性，二是降低它的毒副反应，主要是心脏毒性、骨髓毒性、



呕吐、恶心、脱发等。阿霉素分子结构上有多个不同种类的反应基团，如 14 位上的羟基、13 位上的羰基、糖环上的氨基和羟基等。研究表明，聚合物与阿霉素分子之间的间隔基不同，键合药的药效有很大的区别。为了考察不同间隔基对药效的影响，景遐斌课题组在其聚乳酸功能化工作的基础上，选用含有不同功能基团的两亲性嵌段共聚物作为载体，通过不同的化学键，将阿霉素通过不同的反应基团连接到聚合物上，从而制备不同类型的键合药纳米胶束。考察了这些键合药的体外释放行为和药效，并选用卵巢癌细胞模型，测定键合药的细胞毒性，键合药被细胞摄取情况，以及键合药在细胞内的分布。这些研究结果有望开发出具有自主知识产权的键合阿霉素抗癌药新品种和新剂型。



Biomacromolecules, 11 (8), 2094-2102 (2010)

## 5. Stereoselective and hierarchical self-assembly from nanotubular homochiral helical coordination polymers to supramolecular gels

Yabing He, Zheng Bian\*, Chuanqing Kang, Lianxun Gao

Chem. Commun., 46(31), 5695-5697, 2010

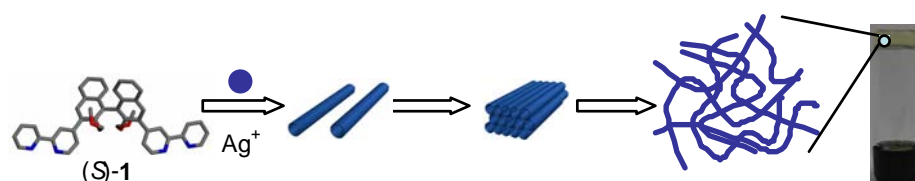
基于金属螺旋的超分子结构具有非常美丽的图案,在分子识别和催化方面有潜在的应用.已知双联吡啶配体能广泛与过渡金属离子形成螺旋配合物,特别是不对称碳中心和轴手性旋转位阻在配体中间或末端的引入能制备出单一手性的金属螺旋体.但目前它们大多数是单个多核螺旋配合物,纳米管状单一螺旋手性的配位聚合物还很少被报道.

另外,基于金属的小分子凝胶最近也引起化学家的兴趣,金属的介入可能使凝胶具备不寻常的光、电、磁、氧化还原和催化的性质。已经报道的金属基凝胶大多是单个的金属配合物或3D交联配位聚合物,仅有几个基于1D金属配位聚合物有机凝胶的例子,并且形成机理还不清楚。

本文设计和合成了一种新的手性联萘双联吡啶配体,发现它与一价银离子经过非对映自组装生成纳米管状的单一螺旋的配位聚合物,并且进一步这些纳米管能层次性

自组装成凝胶有机溶剂的纳米纤维。自组装整个过程合理演绎如下：配体和银离子通过配位作用形成纳米管，纳米管通过相互间联吡啶片段的 $\pi$ - $\pi$ 作用形成面，面与面之间通过静电作用和弱的C-H...F作用形成长的纤维。有趣的是阴离子的不同会导致不同的超分子结构，相应导致不同的凝胶性质。

本文报道的超分子结构非常新颖，通过单晶解析和干凝胶粉末XRD分析，演绎出凝胶和单晶结构的相似处，从而能很好地解释凝胶形成机理，这为功能化金属凝胶的设计提供非常宝贵的思路。



## 6. Isoprene polymerization with aminopyridinato ligand supported rare-earth metal complexes. Switching of the regio- and stereoselectivity

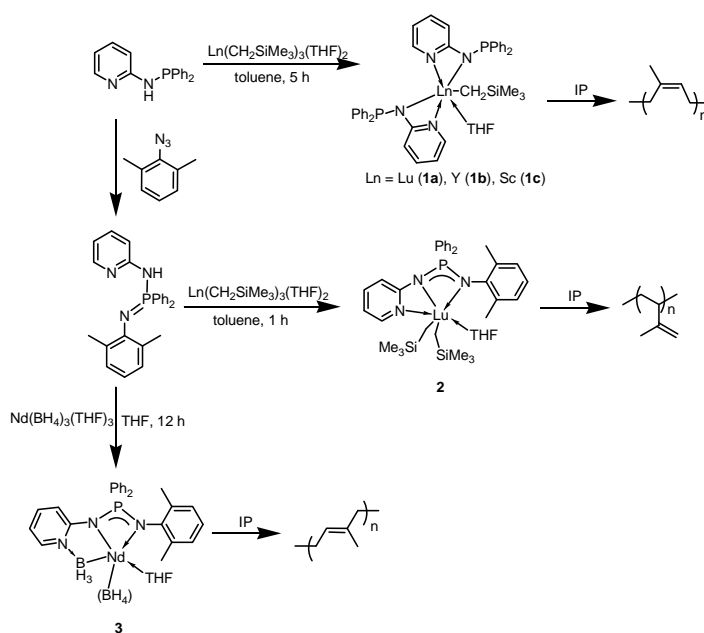
Yi Yang, Kui Lv, Lingfang Wang, Yang Wang, Dongmei Cui\*

Chem. Commun., 46(33), 6150-6152, 2010

1, 3-共轭双烯烃聚合是最重要的工业过程之一，所得聚合物因为性能优异而被广泛应用于生活的各个领域。因为聚合物的性能主要依赖于其微结构，所以人们做了大量工作来设计高顺-1, 4、高反-1, 4、高 3, 4 区域及立体选择性催化剂，来制备具有特定单一微结构的聚合物。中性的齐格勒-纳塔催化体系及非茂阳离子稀土烷基化合物或氯化物体系已经被人们深入研究，并在共轭双烯烃聚合中表现出很高的顺-1, 4 选择性。茂基稀土单甲基化物及氯化物在有机硼盐及烷基铝的作用下表现出很好的顺 1, 4 选择性，然而非茂稀土配合物在这方面报导还很少。同时，在共轭双烯烃反-1, 4 聚合方面，稀土双烷基或单烷基化合物，稀土-铝双金属甲基化合物及钆的三(或双)硼氢化物具有较好的效果。然而，能够催化双烯烃高反-1, 4 且具有活性聚合特征的催化体系目前还没有报导。在异戊二烯 3, 4 选择性聚合方面，只有少数单茂稀土烷基化合物及配体空间位阻比较大的 NPN 型三齿稀土配合物能够实现。

同时，通过对主催化剂和助催化剂进行简单的修饰来实现对选择性的调节的方法已经越来越引起人们的注意。例如，催化体系  $\text{Cp}^*_2\text{Gd}[(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2(\mu\text{-Me})_2\text{GdCp}^*_2/\text{AlR}_3/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ( $\text{R} = \textit{i}\text{Bu}$ )对丁二烯的顺

-1,4 选择性为 97.3%，但当稀土金属中心为 Ce 时，同样条件下对丁二烯则主要表现为反-1,4 选择性 (93,8%); 又如， $[(\text{PhC}(\text{NC}_6\text{H}_4^i\text{Pr}_2-2,6)_2)\text{Y}-(o\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)_2]$  与  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  所组成的双组分催化体系可催化异戊二烯高 3,4-选择性聚合，但当向催化体系中加入三甲基铝后，体系则表现为顺-1,4 选择性;  $[^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{N})\text{-NC}_6\text{H}_3\text{-}^i\text{Pr}_2]\text{ScR}_2(\text{THF})$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{CH}_2\text{Ph}$ ) 可催化异戊二烯 3,4-可控聚合，但当 R 为  $\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$  时，该化合物则表现为顺-1,4 选择性。然而，在异戊二烯聚合过程中同时实现对三种选择性(顺-1,4、反-1,4、3,4-)的调节到目前还没有报导。



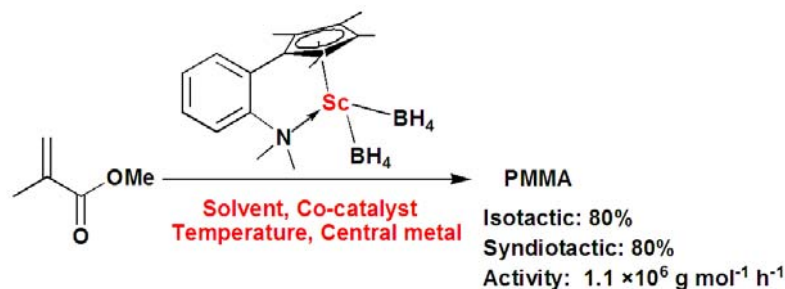
我们合成了一类 N-磷基-吡啶胺整合的稀土烷基化合物。在烷基铝及有机硼盐的作用下，该类配合物可催化异戊二烯高顺-1,4 选择性聚合，这是首个非茂稀土单烷基化合物催化异戊二烯顺-1,4 选择性聚合的例子。通过将配体变为 N-磷亚胺基-吡啶胺，所得稀土双烷基化合物催化异戊二烯聚合得到 3,4-聚异戊二烯，而其相应的稀土硼氢化物可催化异戊二烯反-1,4 聚合，且具有活性聚合特征。在以上工作中，我们通过对主催化剂进行简单的修饰而实现了异戊二烯聚合过程中三种不同选择性之间的相互转变，对新型高性能催化剂的合成及高性能高分子材料的开发具有指导和借鉴意义。

## 7. Synthesis of linked half sandwich rare-earth metal chlorido and borohydrido complexes and their catalytic behavior towards MMA polymerization

在过去的几十年里，稀土金属有机配合物已经经历了非常快速的发展，并且其在极性/非极性单体聚合方面表现出了优异的性能。对于稀土金属有机配合物的研究，人们主要集中在含 Ln- $\sigma$ -C 键, Ln- $\sigma$ -H 键, Ln- $\sigma$ -X (X = Cl、Br、I)键配合物的研究，而对于稀土硼氢化物的研究则比较少。然而一般说来，含 Ln- $\sigma$ -C 键或 Ln- $\sigma$ -H 键的配合物对水和空气都比较敏感、热不稳定、易发生配体重排，而含 Ln- $\sigma$ -X (X = Cl、Br、I)键的配合物虽然很稳定，但溶解性通常很差。因此稳定性较好、溶解性较好、结构多样化的稀土硼氢化物近年逐渐受到研究者的关注。并且进一步研究发现其在极性/非极性单体聚合方面也有一定的优势。

另一方面，自从日本的 Yasuda 教授首次通过二茂钆的氢化物成功实现甲基丙烯酸甲酯的高间规活性聚合以来，许多研究者已经通过稀土金属烷基、烯丙基、苄基化合物或稀土金属胺化物成功实现甲基丙烯酸甲酯的选择性聚合。然而，利用稀土硼氢化物（特别是离子半径小的钪）聚合甲基丙烯酸甲酯的报道却很少。

立足于前人的研究基础上，本文创新之处在于首次在四氢呋喃介质中成功合成了一类氨基苯基官能化的限制几何构型钪硼氢化物，反应进行过程中没有发生配体重排、四氢呋喃配位、以及四氢呋喃开环反应。通过合成的限制几何构型钪硼氢化物对甲基丙烯酸甲酯进行了系统的聚合研究。研究表明，在无助催化剂的存在下，限制几何构型钪硼氢化物本身就可以对甲基丙烯酸甲酯进行溶液聚合，在非极性苯溶剂中获得的聚甲基丙烯酸甲酯的等规度最高可达 80%；而相反在极性四氢呋喃溶剂中获得的聚甲基丙烯酸甲酯的间规度最高可达 74%。进一步研究发现，在助催化剂正丁基镁的存在下，无论是在非极性苯溶剂中还是在极性四氢呋喃溶剂中，都只能得到间规聚甲基丙烯酸甲酯；而在助催化剂正丁基锂存在的情况下，在非极性苯溶剂中可以得到等规聚甲基丙烯酸甲酯，相反在极性四氢呋喃溶剂中却得到间规聚甲基丙烯酸甲酯。当考察聚合温度对反应的影响时，我们发现在 $-20^{\circ}\text{C}$ 的聚合温度下，限制几何构型钪硼氢化物和助催化剂正丁基锂组成的双组份体系可以实现对甲基丙烯酸甲酯的高活性聚合，聚合活性高达  $1.1 \times 10^6 \text{ g mol}_{\text{Sc}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ，同时获得的聚甲基丙烯酸甲酯间规度也高达 75%。就我们所知，这是第一个稀土硼氢化物对甲基丙烯酸甲酯实现高活性聚合的报道。



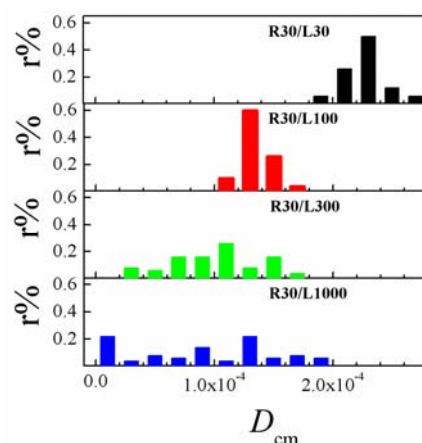
## 8. Monte carlo simulation of a single ring among linear chains: structural and dynamic heterogeneity

Yongbiao Yang, Zhaoyan Sun, Cuiliu Fu, Lijia An\*, Zhengang Wang

J. Chem. Phys., 133(6), 064901, 2010

高分子链的缠结问题一直是高分子科学领域的重点和难点。对于一般的线形高分子本体来讲，当分子量小于缠结分子量时，高分子的运动遵循 Rouse 模型；当分子量大于缠结分子量时，高分子的运动按照 Reptation 模型所描述的规律。当线形高分子体系出现缠结时，由于缠结点的存在，导致体系内部各处的结构并不统一，即出现了结构异质性。同时，由于又由于缠结点的存在，使得缠结点附近高分子链的运动受到强烈的限制，因此导致体系的动力学也出现了异质性。为了进一步描述高分子缠结体系中的异质性问题，我们分别在缠结和非缠结的线形高分子体系中放入目标环形高分子单链，并对目标单链的高分子结构和运动行为进行追踪，对比目标环形单链在不同体系中的运动规律，进一步明确高分子缠结体系中的异质性现象。

为了深入理解线形基体中目标环形链的动力学性质并给出其扩散的微观物理图像，安立佳研究组采用基于键涨落模型的 Monte Carlo 模拟方法，考察了在不同长度的线形链基体中扩散的环形单链的静态性质和动力学性质。通过考察和分析环形单链的均方回转半径、分子线团形状、质心扩散系数、质心扩散位移以及非高斯参数等物理量，发现在线形链基体中扩散的环形单链具有动力学异质性，即在特定时间范围内环形单链的扩散机理可以有非常大的差别。这一发现进一步由通过基于分子动力学的基本路径分析方法得到的不同的环线贯穿态直观地得到证实。



J. Chem. Phys., 133, 064901–9, 2010

以上结果表明，环形高分子单链在线形基体中时，环线贯穿的分子构型普遍存在。环形链可能不被线形链贯穿，也可能被一次贯穿或多次贯穿。当环形链没有被线性链贯穿时，环形单链可以以很快的方式扩散。当环形链受到线性链贯穿时，如果这种贯穿很难解脱，那么环形单链的扩散将变得十分缓慢甚至停滞不动，表现出强烈的动力学异质性。这种构型和动力学上的异质性表明系综平均得到的结果并不足以描述体系的动力学行为。每个构型都可以说是具有自身特性的结构和动力学行为的个体。这种“分子个体性”是由环形单链不同的贯穿态以及各种贯穿态之间较慢的相互转换造成的，因此，对这种贯穿体系，当前的平均场方法还不足以进行有效的描述。

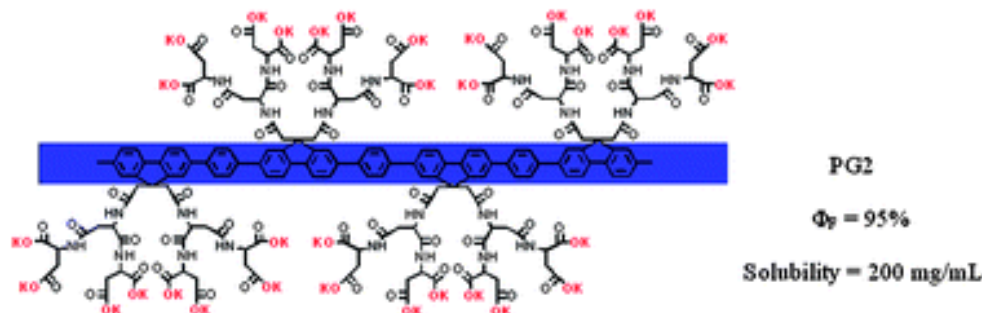
## 9. High solubility and photoluminescence quantum yield water-soluble polyfluorenes with dendronized amino acid side chains: synthesis, photophysical, and metal ion sensing properties

Chuanjiang Qin, Xiaofu Wu, Hui Tong, Lixiang Wang\*

J. Mater. Chem., 20(37), 7957-7964, 2010

水溶性共轭聚电解质主要是指含离子型官能团侧链的共轭聚合物，这类化合物把传统共轭聚合物的光电性质和聚电解质的水溶性特点结合在一起。近十几年来这个领域的研究受到越来越热切的关注，主要是因为它们化学、生物荧光传感器中获得的广泛的应用。但是由于共轭聚合物主链的疏水作用，大多数报道的水溶性共轭聚电解质在水溶液中的溶解性较低或不能完全溶解在纯水中。因此导致其在水溶液中产生强烈的聚集，使得荧光量子效率较低，对聚合物传感性能产生较大的影响。

王利祥课题组将不同代数的树枝状天冬氨酸作为侧枝引入到共轭聚芴主链上。树枝状天冬氨酸的引入，可以增加每个重复单元的电荷密度，从而提高水溶性；同时大尺寸的树枝状侧基能够有效地防止主链聚集，提高聚合物在水溶液中的荧光量子产率；而且多酰胺侧基可能与金属离子络合，从而改变聚合物荧光发射，得到金属离子荧光传感器。



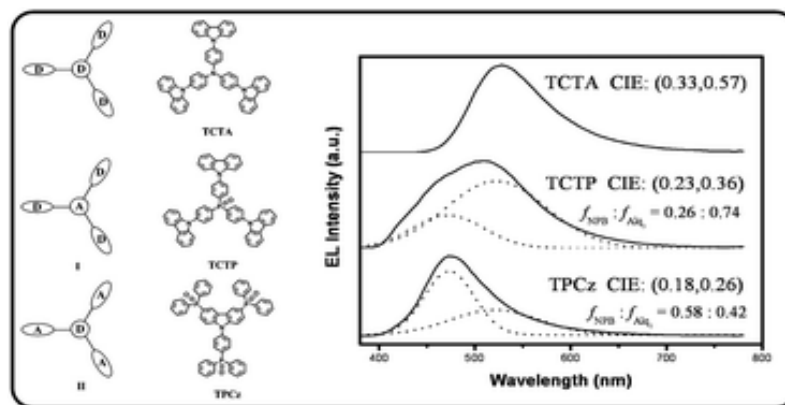
随着树枝状天冬氨酸代数的增加，共轭聚电解质的水溶性、水溶液中的荧光量子产率也同时增加，最高在水溶液中具有优异的溶解性(200 mg/mL)和相当高的荧光量子产率(95%);同时 pH 的改变、盐浓度的增加对聚合物溶液发射光谱的影响也大大减弱。金属离子的识别也发生了改变。

## 10. Design of star-shaped molecular architectures based on carbazole and phosphine oxide moieties: towards amorphous bipolar hosts with high triplet energy for efficient blue electrophosphorescent devices

Junqiao Ding, Qi Wang, Lei Zhao, Dongge Ma, Lixiang Wang\*, Xiabin Jing, Fosong Wang

J. Mater. Chem., 20(37), 8126-8133, 2010

金属有机配合物用作磷光电致发光材料，既可利用单线态激子又可利用三线态激子发光，因此，内量子效率可达 100%。但磷光金属有机配合物应用于有机/高分子电致发光器件必须与主体材料(Host)同时使用，因此主体材料的设计就变得十分关键。其中蓝光电磷光器件的主体材料的设计，由于既要是无定形材料，又要具有高的三线态能垒，还最好能够同时传输电子与空穴，就更加困难。针对这些问题，王利祥课题组提出了采用刚性咔唑分子与磷氧分子作为结构基元构筑星形主体分子材料的设计思路，发展了具有高三线态能垒的无定形双极材料体系。分子设计如图所示：



设计和合成的双极型主体材料 TCTA 与 TCTP 的蓝光器件效率达到了 35.0–36.4 cd/A，相对于以非双极型的 TCTA 为主体的蓝光器件（15.9 cd/A），效率增加了一倍多，为进一步设计双极型主体材料提供了坚实基础。

#### 11. Single crystals of polythiophene with different molecular conformations obtained by tetrahydrofuran vapor annealing and controlling solvent evaporation

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

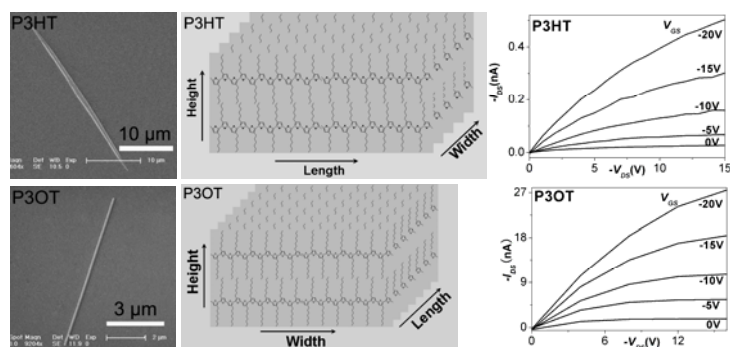
J. Phys. Chem. B, 114(22), 7452-7460, 2010

聚 3-烷基噻吩因其良好的溶解性，稳定性和较高的电荷传输能力，在有机场效应晶体管、太阳能电池、非线性材料等领域具有广阔的应用前景。聚噻吩凝聚态结构与性能的关系是指导其工程设计与应用的基础。尽管人们已经对此展开了大量研究，但是多数研究对象是包含多种结构和缺陷的多晶薄膜，很难进行正确的数据分析。相比于薄膜器件，单晶器件能将微观结构的因素降低到最小程度，因而能更好地表现出材料的内在电学性能。目前有关聚噻吩单晶的报道很少，单晶中分子链取向、烷基侧链长度与载流子迁移率之间的确切关系尚不明确。立构规整聚(3-己基噻吩)(P3HT)和立构规整聚(3-辛基噻吩)(P3OT)是在实际中应用最为广泛的两种聚 3-烷基噻吩 (P3AT)。因此，本工作采用两种不同的结晶方法成功制备了这两种聚噻吩的单晶，并研究其结构与导电性能的关系。

通过四氢呋喃蒸汽退火的方法制备了 P3HT 的针状单晶，X 射线和电子衍射分析证明，该单晶中分子链的排列方向是  $\pi$ - $\pi$  堆积方向垂直于晶体长轴方向。通过控制溶剂挥发速率的方法制备了 P3OT 的棒状单晶，该单晶中分子链的排列方向是  $\pi$ - $\pi$  堆积方向平行于晶体长轴方向。我们用这两种晶体制备晶体管，单晶的长轴方向是电流方向。晶体管测试表明：(1) P3HT 单晶的长轴方向，载流子迁移率  $1.57 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，



大于同样  $\pi$ - $\pi$  堆积方向垂直于晶体长轴方向的 P3OT 单晶 ( $1.54 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )。该结果说明在 P3AT 中，烷基侧链对载流子的传输起阻碍作用，侧链越长，载流子迁移率越低。(2) P3OT 单晶的长轴方向，载流子迁移率  $0.62 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，远大于  $\pi$ - $\pi$  堆积方向垂直于晶体长轴方向的 P3OT ( $1.54 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )，但小于  $\pi$ - $\pi$  堆积方向平行于晶体长轴方向的 P3HT ( $10^1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )。该结果说明，聚噻吩单晶中载流子的最大迁移率方向沿着  $\pi$ - $\pi$  堆积方向，并进一步证明了烷基侧链对载流子的传输起阻碍作用。



*J. Phys. Chem. B*, 114(22), 7452-7460 (2010)

本工作明确了不同的分子链取向（即不同的  $\pi$ - $\pi$  堆积方向）和不同的烷基侧链长度对 P3AT 导电性能的影响。该结构-性能关系的确认既有利于指导和优化光电器件的设计与应用，也有利于深入理解导电聚合物的导电机理。

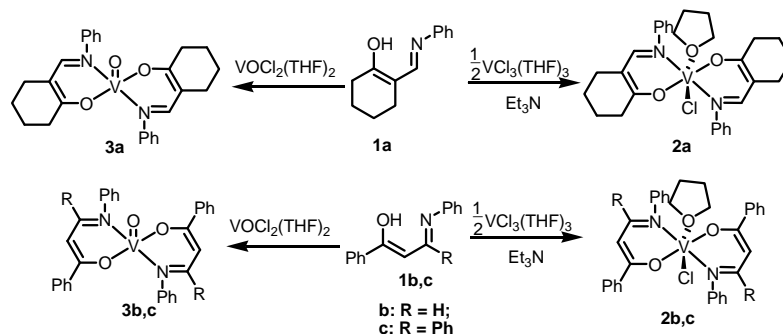
## 12. Bis(beta-enaminoketonato) vanadium (III or IV) complexes as catalysts for olefin polymerization

Jiqian Wu, Baixiang Li, Senwang Zhang, Yuesheng Li\*

*J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 48(14), 3062-3072, 2010

作为最早发现的 Ziegler-Natta 催化剂之一，钒系烯烃聚合催化剂在工业上有着不可替代的作用，可用于制备高分子量窄分布的聚乙烯、高插入率的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物和间规聚丙烯等。但与 IVB 族催化剂相比，钒催化剂的活性较低，主要原因是催化过程中活性种容易被还原为低价态的低活性或无活性产物。我们的研究表明，水杨醛亚胺钒可高效催化乙烯聚合，并且双配体催化剂的热稳定性明显高于单配体催化剂。最近，我们又发现了单  $\beta$ -二酮亚胺钒配合物能在常温常压下能高效催化乙烯聚合、乙烯与己烯、乙烯与环烯烃的共聚，但热稳定性有待进一步提高。针对上述情况，

我们引入另外一个  $\beta$ -二酮亚胺来保护钒催化活性中心，期望进一步提高催化剂的热稳定性。



这些三价和四价钒配合物均可高效催化乙烯聚合反应，尤其高温聚合时表现出更高催化活性，最高可达  $237.6 \text{ kg}/\text{mmol}_V \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$ 。N,O 配体骨架上的共扼效应对于催化剂的稳定性具有较大影响。在高温聚合时，随着配体中共扼效应的增强，催化剂活性显著增加，并产生单峰分布聚合物。另外，这类催化剂还能高效率引发乙烯与己烯的共聚合反应，催化活性和单体插入率以及聚合物分子量，可以通过催化剂的结构和聚合条件在较宽范围内进行调节。研究表明，可以通过外加链转移剂来进一步调控催化活性和聚合物性质。乙烯均聚合时加入链转移剂后，可得到宽峰或双峰分布聚乙烯，链转移剂的种类直接影响聚合物的分子量和分子量分布。在优化聚合条件下，乙烯/己烯共聚合时加入  $\text{ZnEt}_2$  也能调控聚合物的分子量和分子量分布，并且高温聚合时能大幅提高己烯插入率。乙烯/己烯共聚合时加入  $\text{MgCl}_2$  可明显提高聚合物的分子量，并且得到单峰分布的线性低密度聚乙烯，说明  $\text{MgCl}_2$  在催化体系中不是链转移剂而是起到催化剂载体的作用。

### 13. Tunable wettability and rewritable wettability gradient from superhydrophilicity to superhydrophobicity

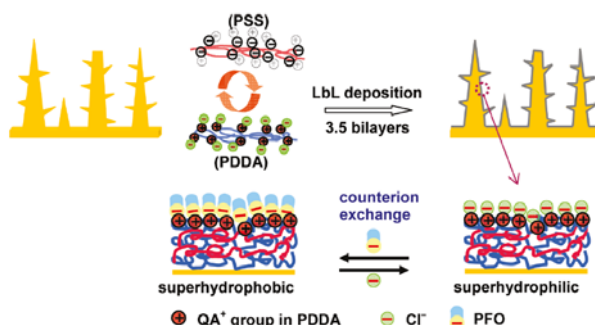
Liming Wang, Bo Peng, Zhaohui Su\*

Langmuir, 26 (15), 12203-12208, 2010

设计和制备一种在外界因素的刺激下，润湿性随之响应性变化的固体表面，因其可广泛适用于自清洁、抗吸附、微流体及生物传感等领域，一直以来是表面科学研究中的一个热点。通常人们可以通过热处理、pH 值升降、溶剂作用及光辐射等方法调控固体表面的化学组成以及物理形貌从而实现对表面润湿性的动态调控。上述方法虽可以实现超亲水至超疏水之间的系统调节，但是存在处理过程复杂且条件要求严格等

不足。相比之下，交换表面分子中带电基团的抗衡离子来改变表面化学组成进而改变其润湿性的方法则显得十分简单实用。

目前关于固体表面修饰特定分子或官能团的方法已有许多报道，而其中层层自组装因普适、成熟且有效多年来吸引了持续而深入的研究。原则上，无论固体基底表面物理形貌及化学性质如何，层层自组装均可在其上进行，故而是固体材料表面改性的一个通适性方法。我们利用聚阴阳电解质之间的静电组装在具有不同粗糙度的固体基底表面吸附带电的季铵盐基团(QA<sup>+</sup>)，结合 QA<sup>+</sup>基团中的抗衡离子交换，成功实现对固体表面润湿性的大范围可逆调控。结果同时显示，基底表面的粗糙程度对表面的润湿性有着十分显著的影响。将同一抗衡离子交换到具有不同粗糙度的表面，所得的表面润湿性各异，如亲水的 Cl<sup>-</sup> 离子交换到平整的金表面，接触角约为 17°，而在具有微米/纳米二维粗糙结构的金表面，对应的表观接触角为 0°，这显示出这种粗糙结构的引入可使这类亲水表面更亲水。而疏水性的全氟代辛酸 (PFO) 离子对应的平整及粗糙表面的接触角分别为 100°和 164°，显示出粗糙结构同时可使这类疏水的表面更疏水。以上结果反映出表面润湿特性是表面粗糙结构与表面化学组成共同作用的结果。



*Langmuir*, 26, 12203–12208 (2010)

这种基于静电自组装及带电基团抗衡离子交换的表面改性方法具有良好的可逆调控性。在亲水的 Cl<sup>-</sup> 离子与疏水的 PFO 离子之间进行多次重复交换可反复获得分别具有超亲水/超疏水特性表面，并且交换其它离子也能得到与之相应的表面润湿性。这使我们可以制备润湿性从超亲水至超疏水逐渐变化的系列表面。不仅如此，调控超亲水表面不同部分交换疏水性 PFO 离子的时间，我们可以获得润湿性梯度变化表面。这为我们动态可逆调控固体表面润湿性提供了一个简单而实用的途径。

#### 14. Structural evolution of a colloidal crystal fiber during heating and annealing studied by in situ synchrotron small angle X-ray scattering

Shanshan Hu, Jens Rieger, Zhiyong Yi, Jianqi Zhang, Xuelian Chen, Stephan V. Roth,  
Rainer Gehrke, Yongfeng Men\*

Langmuir, 26 (16), 13216-13220, 2010

高分子乳胶干燥后通常不能在常温下通过乳胶颗粒间的高分子链扩散而形成微观结构均匀的膜，乳胶粒子之间互相挤压形成蜂窝状结构，粒子间存在明显的界限，这种界限由乳液中存在的非高分子材料 - 如乳化剂、表面活性剂和盐等 - 构成。通过高温退火可以实现相邻乳胶粒子间高分子的扩散从而增加乳胶膜的力学稳定性。我们对这类体系在退火过程中的结构演化的认识是进一步提高和改进其性能的基础。我们有针对性地选择了胶体晶体结构具有纤维对称特性的乳胶膜进行了在线同步辐射小角 X 射线散射退火研究。这一样品的优点在于我们可以轻易地将体系中晶体的衍射信号从其他信号中分离出来（如图 1 所示）。在线实验数据表明，在退火温度超过某一温度后，粒子间的隔膜非高分子材料开始被缓慢挤出并最终聚集成块，同时相邻乳胶颗粒中的高分子链互相扩散形成连续结构。整个过程如图 2 所示。

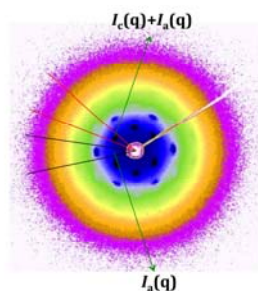


图 1. 具有纤维取向胶体晶体结构的高分子乳胶膜的小角 X 射线散射图案。

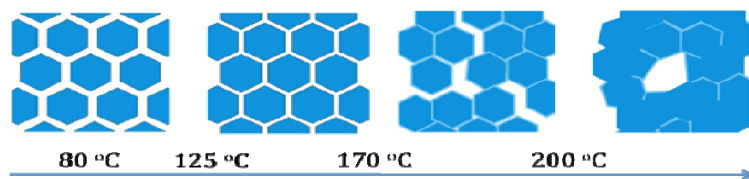


图 2. 乳胶膜在退火过程中的结构演化示意图。

15. Vesicle formation and microphase behavior of amphiphilic ABC triblock copolymers in selective solvents: a monte carlo study

Jie Cui, Wei Jiang\*

Langmuir, 26 (16), 13672-13676, 2010

聚合物囊泡由于其独特的中空膜结构在近年来受到众多科学家的关注。通常囊泡的膜可以分为三层：内外两个亲水层以及处于二者之间的疏水层。如果忽略囊泡膜曲率的影响，绝大多数囊泡相对于它们的疏水层而言具有对称结构，即囊泡的内外表面由相同的嵌段构成，这一对称性使得囊泡具有相同的内外溶液环境。然而，在一些实际应用领域（诸如药物的输运与靶向定位等），具有非对称层结构的囊泡更具应用价值。目前，在调控囊泡的非对称层结构的研究方面人们已取得重大进展。研究结果表明，溶液的 pH 值以及亲水嵌段的长度对于不同亲水嵌段在囊泡内外表面的分布有着至关重要的影响。然而，由于实验条件以及表征手段的限制，影响了人们寻找除链长以外其他能够影响囊泡层结构的因素，并且使得人们在探索囊泡微观结构及其形成过程等方面遇到困难。

基于此，我们采用 Monte Carlo 模拟方法研究了 ABC 三嵌段共聚物在 A、C 嵌段的选择性溶剂中自组装形成囊泡的动力学过程，并考察影响囊泡非对称层结构的主要因素。模拟结果表明亲水嵌段 A、C 之间的亲水性差异是决定囊泡膜结构的一个重要因素。如果 A、C 嵌段链长相等，则亲水性较弱的嵌段倾向于形成囊泡的内表面而亲水性较强的嵌段倾向于分布在囊泡的外表面，形成 ABC 三层膜结构，如图 1 所示。同时，通过对体系中不同嵌段间的相互作用对数等微观结构参量的分析发现，如果亲水性差异足够弱，ABC 三层膜结构将在囊泡形成后形成。否则如果亲水性差异足够强，则 ABC 三层膜结构在囊泡形成之前就已经形成。此外模拟结果还表明与亲水嵌段 A、C 间的亲水性差异相比，A、C 间的链长比更容易影响囊泡的膜结构，即较短的亲水嵌段更倾向于分布在囊泡的内表面，尽管其具有较强的亲水性。

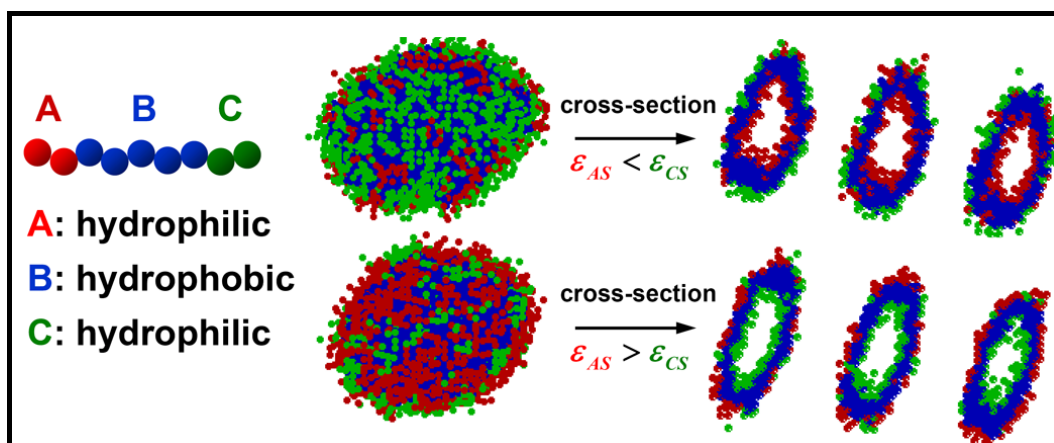


图 1. ABC 两亲性三嵌段共聚物在 A、C 嵌段的选择性溶剂中所形成的囊泡

以上模拟结果不仅为人们提供了具有非对称层结构的囊泡状胶束在形成过程中微相行为的新认识，还为结构可控囊泡的制备提供了新思路。

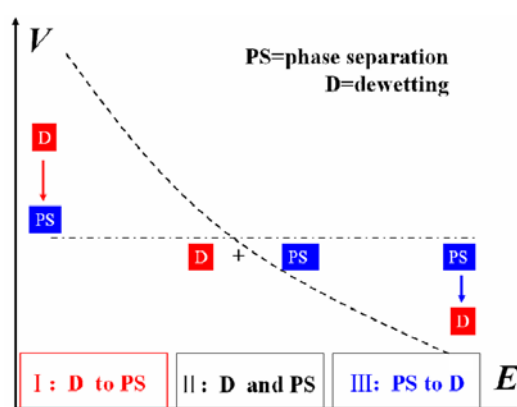
## 16. Film Thickness dependence of phase separation and dewetting behaviors in pmma/san blend films

Jichun You, Yonggui Liao, Yongfeng Men, Tongfei Shi\*, Lijia An\*

Langmuir, 26 (18), 14530-14534, 2010

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，混合物薄膜兼具薄膜和混合物双重性质，即一方面存在稳定性问题（润湿和去润湿），另一方面存在相分离问题。近来虽然有文献报道关于二者之间的耦合行为，但由于该体系相当复杂的，人们还无法真正理解二者之间的耦合行为，比如膜厚到底是如何相分离和去润湿/润湿之间的关系。

本工作利用原位的 AFM 和同步辐射超小角掠入射 X-光散射探讨了膜厚对 PMMA 和 SAN 共混薄膜体系的相分离和去润湿复杂耦合行为的影响。发现膜厚对于相分离速率的影响并不明显，但是膜厚却强烈影响去润湿的速率，并定性揭示了为什么膜厚会强烈影响去润湿速率；进一步阐明了从厚膜到超薄膜的变化过程中，经历三种不同机理的成因（即：去润湿-相分离/润湿、去润湿/润湿-相分离和相分离/润湿-假去润湿）是相分离和去润湿相对速率的改变。我们工作的重要性在于提出了控制去润湿路径的方法，并为复杂相行为体系的结构控制提供依据。



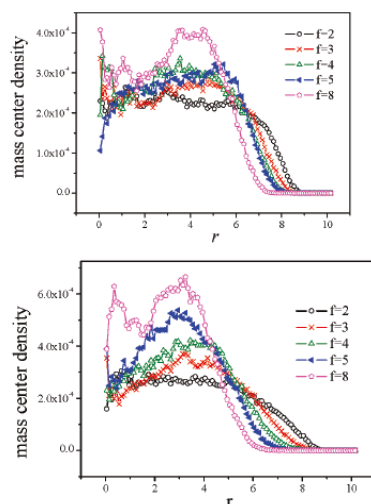
Langmuir, 26(18), 14530-14534, (2010)

## 17. Transport of star-branched polymers in nanoscale pipe channels simulated with dissipative particle dynamics simulation

Ziqi Li, Yajie Li, Yongmei Wang\*, Zhaoyan Sun\*, Lijia An

Macromolecules, 43(13), 5896-5903, 2010

长链支化对高分子的力学性能和流变性能具有十分重要的影响。随着合成技术的发展和成熟，人们已经能够比较容易地合成具有复杂链结构的聚合物分子，但是，如何对合成出的支化高分子进行有效的分离提纯以及表征将成为一个巨大的挑战。de Gennes 早在1974年就提出可以通过利用高分子通过纳米孔洞的受限运输来表征支化结构。他假设存在临界流量 $J_c$ ，大于 $J_c$ 的所有线形高分子都能够通过纳米孔洞，小于 $J_c$ 则不能。因此，可以通过改变流量首先洗提出所有的线形链，然后，在高流量下，根据支化结构提纯支化高分子。此临界流量的存在直到最近才被中国香港中文大学的吴奇教授研究组证实。实验工作对发展高分子分离提供了新的思路，同时极需开展相应的计算机模拟工作来模拟支化高分子穿越纳米孔洞运输过程，从而帮助我们进一步理解分离过程的物理本质。



Macromolecules 2010, 43, 5896–5903

本工作采用耗散粒子动力学模拟方法，研究了不同臂数和臂长的星形高分子在压力流的驱动下穿越纳米孔洞的过程。星形高分子在平衡状态下，其动力学满足Zimm模型，表明耗散粒子动力学方法可以很好地描述体系的流体力学相互作用。在压力流的驱动下，拥有较多臂数的星形高分子倾向于朝着管道中心移动，使得在管道中心的星形高分子流速加快，因此，拥有较多臂数的星形高分子具有更少的保留时间。如果把星形高分子的Weissenberg数按照臂数约化，那么星形高分子链沿着流速方向的伸展遵循同线形高分子一致的标度行为。上述结果为星形高分子的分离和表征提供了相应的理论指导。

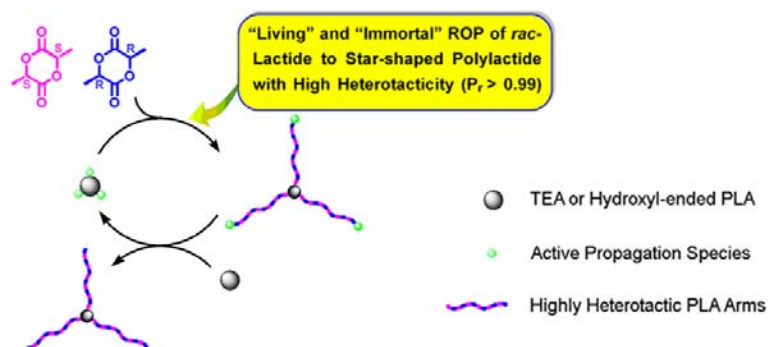
18. Facile synthesis of hydroxyl-ended, highly stereoregular, star-shaped poly(lactide) from immortal ROP of rac-lactide and kinetics study

Wei Zhao, Dongmei Cui\*, Xinli Liu, Xuesi Chen

Macromolecules, 43(16), 6678-6684, 2010

聚乳酸(PLA)是具有良好的生物相容性和生物可降解性的聚合物,是迄今认为最有市场潜力的生物可降解聚合物之一。PLA 可以加工成各种包装材料、塑料型材、薄膜、无纺布、纤维,以及手术缝合线、药物控释载体、骨科固定材料、组织工程支架和眼科材料等生物医用材料。但是,常见的线形聚乳酸(LPLA)具有较高的溶液和本体黏度、高结晶度、高脆性、低热稳定性和低降解速度,在一定程度上限制了其在医用、农业和包装等领域的广泛应用。因此,自 1992 年以来,具有独特空间结构的星形聚乳酸(SPLA)越来越受到关注,特别是近年来 SPLA 的合成、性能与应用的研究已成为乳酸类聚合物的热点研究课题之一。

文献中报道的星形聚乳酸大多采用辛酸亚锡/多元醇催化体系,由于辛酸亚锡是一种均配的多点催化剂,缺乏有效的支持配体,当用于催化外消旋丙交酯聚合时通常无法实现对影响聚合物性能的关键因素如:分子量,分子量分布及立构规整度的控制,所得聚乳酸大多是分子量分布较宽的无规聚合物,从而使聚合物的最终用途受到很大的限制。鉴于以上的不足,本工作采用希夫碱(salan 型)配体配位的钇配合物/三乙醇胺催化体系催化商业上非常容易获得的外消旋丙交酯单体进行立构规整聚合,通过调节希夫碱(salan 型)钇配合物/三乙醇胺/单体的比例高效率(最高催化效率可达 8100%)制备出一系列具有不同分子量( $1.36 \times 10^4$ - $32.54 \times 10^4$ )的高杂同(杂同含量大于 99%)三臂星形聚乳酸,且分子量分布都保持在 1.09 以下,从而实现了聚合物分子量,分子量分布,拓扑结构,立构规整性等多个关键因素的精确控制。





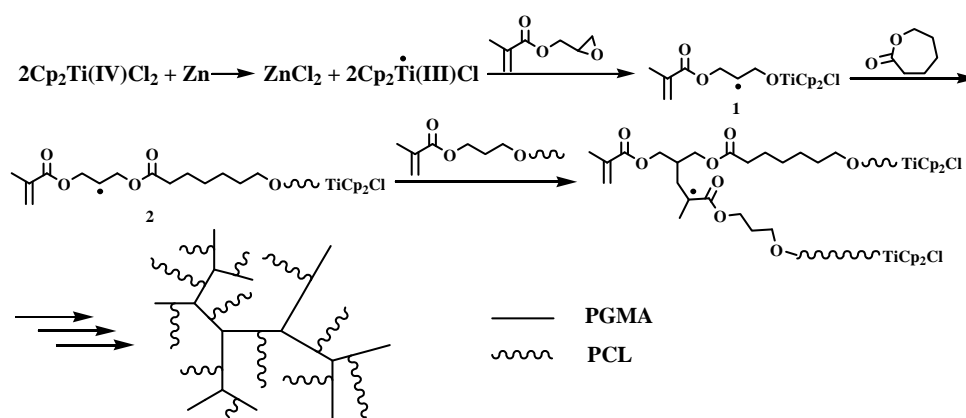
工作创新点主要表现在：1) 首次将具有立体选择性的催化剂应用于星形聚乳酸的合成，催化外消旋丙交酯制备出具有高杂同选择性（杂同选择性大于 99%）的星形聚乳酸；2) 所开发的催化体系催化丙交酯聚合时表现出活性聚合和“不死”聚合的特性，当聚合体系中加入大量的醇时，聚合反应仍可顺利进行，所得聚乳酸的分子量随醇的加入量有规律的改变，且分子量分布接近于 1；3) 由于该催化体系的“不死”特性，使得在聚合过程的任何阶段聚合物链末端都自动以羟基形式封端，而且可以方便的转化为羧基，为后期原位连入新的功能化基团，荧光标记分子，生物活性分子，以及新的单体单元带来很大的方便。

## 19. Synthesis of hyperbranched polymers via a facile self-condensing vinyl polymerization system - glycidyl methacrylate/Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>/Zn

Xiaohui Liu, Youmei Bao, Xiulan Tang, Yuesheng Li\*

Polymer, 51(13), 2857-2863, 2010

自缩合乙烯基聚合(SCVP)方法是一种制备超支化聚合物的常见方法,适用于合成结构特定、分子量分布较窄的超支化乙烯基聚合物。然而, SCVP 方法需要用到结构特定的单体-引发剂(inimer),其合成较为繁琐,而且利用 SCVP 方法合成的超支化聚合物通常只含有特定的官能团,给其后功能化反应带来一定困难。另外,目前尚无利用 SCVP 方法合成可生物降解的超支化聚合物的先例。本工作结合自由基开环聚合和可控自由基聚合两种活性聚合技术,利用 SCVP 方法合成超支化乙烯基聚合物,其侧链为可生物降解的聚丙交酯或聚己内酯。



我们以甲基丙烯酸环氧丙酯(GMA)、二氯二茂钛和锌的混合体系调控丙交酯(CL)或 L-己内酯(L-LA)的聚合反应。如图所示,以 CL 的聚合反应为例,在反应过程中,

二氯二茂钛和锌首先原位生成  $\text{Cp}_2\text{Ti(III)Cl}$ ，催化 GMA 的开环聚合，以形成中间体 1。1 中含有一个钛醇盐基团( $-\text{OTiCp}_2\text{Cl}$ )和一个链增长自由基。其中，前者可以引发 CL 开环聚合以形成 PCL 侧链，而后者能够引发 GMA 的可控自由基聚合，形成 PGMA 分子骨架。此聚合反应具有活性聚合特征，聚合产物的支化度很高，分子量分布较窄，而且所得超支化聚合产物具有可生物降解的 PCL 或 PLLA 侧链，其分子中还含有包括钛醇盐、羟基和双键在内的多种末端官能团，易于改性或继续引发其他单体聚合。

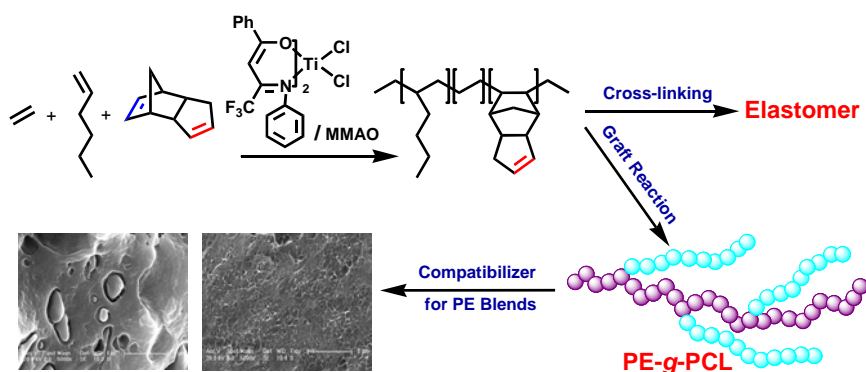
总之，我们首次利用 SCVP 方法合成了可生物降解的超支化聚合物。聚合物含有聚丙交酯或聚己内酯侧链，其分子末端含有羟基、双键和钛醇盐，易于后功能化。

## 20. Synthesis of novel poly(ethylene-ter-1-hexene-ter-dicyclopentadiene)s using bis(beta-enaminoketonato)titanium catalysts and their applications in preparing polyolefin-graft-poly(epsilon-polycaprolactone)

Miao Hong, Li Pan, Baixiang Li, Yuesheng Li\*

Polymer, 51(16), 3636-3643, 2010

由于聚烯烃是非极性高分子材料，因此聚烯烃和极性聚合物的相容性差，限制了它在很多方面的应用。研究发现：当加入聚烯烃接枝共聚物作为共混增溶剂时可以明显改进两者的相容性。但是，通常作为共混增溶剂的接枝共聚物都含有高结晶度的聚乙烯主链，这就要求相应的反应性中间体的接枝点密度低，这样的反应性中间体溶解性差，合成接枝共聚物时接枝效率不高。因此，本工作在乙烯和廉价环状双烯—双环戊二烯(DCPD)共聚的基础上，选择 1-己烯作为第三共聚单体，在保持反应性中间体结晶性的同时，增加溶解性，从而提高后续接枝反应的效率。



本工作利用自主发明的β-二酮单亚胺钛催化剂，首次实现了乙烯、1-己烯和 DCPD 的高效三元共聚，得到组成均一的三元共聚物。通过控制实验条件，聚合物的物理

力学状态可以在结晶性玻璃态和非晶态高弹态之间调控。在所有的聚合反应条件下，DCPD 都是选择性的聚合一个双键，没有交联现象发生。另外，选择低结晶度的三元共聚物作为“反应性中间体”进行  $\epsilon$ -己内酯( $\epsilon$ -CL)接枝反应。利用  $^1\text{H NMR}$  和 GPC 对接枝反应进行跟踪，证明了接枝反应的成功进行。值得注意的是，这种低结晶度的三元共聚物明显提高了接枝效率：在常温下反应 24 小时， $\epsilon$ -CL 的接枝含量就可以达到 27.0 mol%。SEM 和偏光显微镜测试表明该接枝共聚物对极性聚合物与非极性聚烯烃混体系有很好的增容效果。

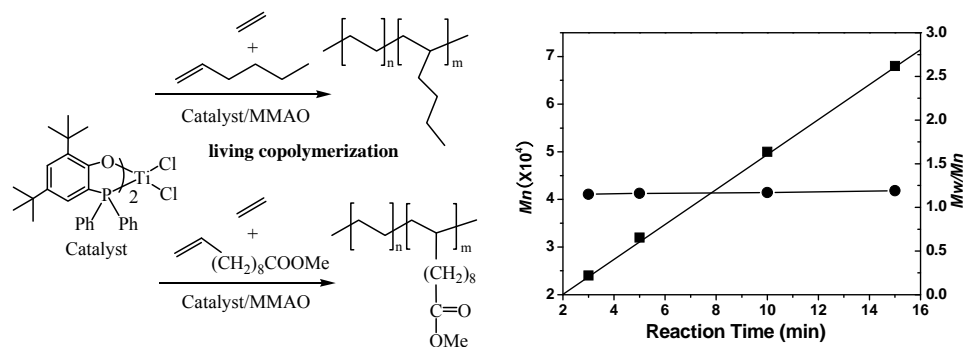
总之，我们利用  $\beta$ -二酮亚胺钛催化剂首次实现乙烯、1-己烯和 DCPD 的高效三元共聚，所得的三元共聚物可用于合成新型的弹性体以及功能化接枝共聚物。

21. Ethylene/hexene living copolymerization and ethylene/methyl 10-undecenoate copolymerization by titanium complexes bearing phenoxy-phosphine or thiophenoxy-phosphine ligands

Lipeng He, Miao Hong, Baixiang Li, Jingyu Liu\*, Yuesheng Li

Polymer, 51(19), 4336-4339, 2010

过渡金属催化的烯烃活性聚合引起了学术界的高度重视和广泛关注。烯烃配位活性聚合的意义在于通过配位活性聚合的研究，有助于深入了解烯烃催化剂的本质和催化机理，不仅可以制备窄分子量聚烯烃和聚烯烃嵌段共聚物，还可以制备端基功能化聚烯烃材料，而且通过“机理转换”还可以制备乙烯与极性单体的嵌段共聚物。因此，烯烃配位活性聚合既具有重要的科学意义，又有较好的应用前景，在烯烃配位活性聚合的研究中，催化剂的研究开发是关键。最近，我们课题组发现酚-膦钛催化剂可以有效催化乙烯降冰片烯活性共聚，我们利用这一性质合成了含有不同降冰片烯插入率的二嵌段共聚物。因此，在前期工作基础上，我们又合成出一些新的催化剂，并利用这一催化体系研究了乙烯与1-己烯的共聚反应。



研究表明, 酚-膦钛催化剂不仅可以有效催化乙烯-己烯的共聚合反应, 而且聚合产率及所得聚合物分子量均随着反应时间的增加而增加, 但分子量分布始终保持在1.2左右。这也表明, 在温和条件下, 通过对取代基的调节, 可以实现乙烯与1-己烯的活性共聚合。另外, 此类催化剂对极性单体也有较好的耐受性, 在常温常压下, 不用保护剂, 仍可实现乙烯与10-烯酸甲酯的高效共聚合反应, 得到带有极性基团的共聚物。

## 22. Transition between crystallization and microphase separation in PS-b-PEO thin film influenced by solvent vapor selectivity

Ping Yang, Xinhong Yu\*, Yanchun Han

Polymer, 51, 4948-4957, 2010

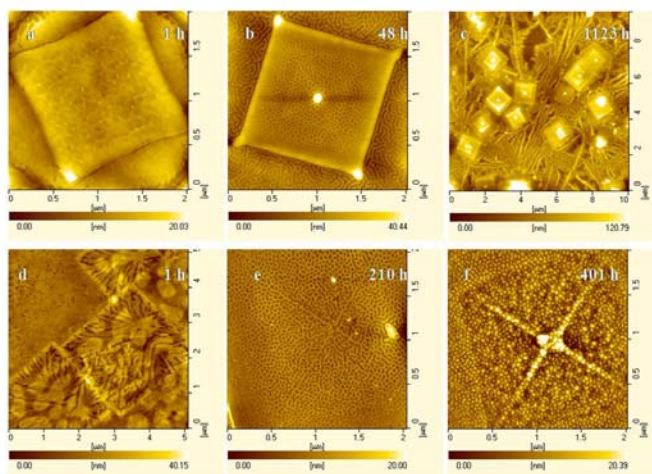
最近几年, 已有许多关于结晶-非晶嵌段共聚物的研究, 特别是结晶和微相分离相互作用引起的复杂结构和相转变。微相分离和结晶关于聚合物体系相转变有两种不同形式的协同作用。一种是静态的协同效应, 两种相转变几乎同时发生, 由时间或不同的外场 (例如温度, 电场等) 分开[1]。另外一种, 两种相转变在相同条件下以可比较的动力学速度发生, 可以看做是动力学上的协同效应。最终的相结构依赖于微相分离和结晶的相互竞争作用[2]。

大多数情况, 结晶和微相分离之间的竞争作用都是研究热力场[1], 其他研究的较少。而制备的嵌段共聚物薄膜在不同蒸汽条件下的处理被证明是一种很好的方法去制备复杂形貌。在本工作中, 我们研究了不同溶剂蒸汽中, 微相分离和结晶的竞争 (如下图所示)。

PS-b-PEO 薄膜在进行溶剂退火处理的过程中, 会发生结晶和微相分离的相互竞争, 溶剂的选择性对这种竞争关系有很大的影响。由于异相晶核的存在, 使得结晶优

先于微相分离发生。环己烷蒸汽中，溶剂分子在片晶周围非结晶的区域的快速扩散使得微相分离发生并影响片晶的稳定性。溶剂分子对片晶下区域的溶胀，嵌段间的不相容性，PS 链段的高迁移性，使得片晶内结晶结构被微相分离结构取代。然而在 PEO 不良溶剂蒸汽中，PEO 最终还是更倾向于结晶，使得微相分离不稳定，breakout 结晶为最终稳定态。水蒸气中，结晶成核与水对 PEO 晶体的溶解相互竞争，所以，生成不完善的片晶结构。随着水在薄膜中浓度增加，晶体保留 rims 被溶解。作为 PEO 嵌段的选择性溶剂，水分子对 PEO 嵌段的向上吸附作用，以及 PS 嵌段与水分子和 PEO 嵌段的不相容性，使得微相分离控制薄膜最终形貌。

可溶解嵌段的自由体积增加和结晶嵌段的低溶胀性分别是微相分离和结晶发生的关键因素。



*Polymer* 2010, 51, 4948-4957

### 23. Temperature-induced reversible transformation between toroidal and cylindrical assemblies under shear flow

Zhida Wang, Wei Jiang\*

*Soft Matter*, 6(16), 3743-3746, 2010

近期，环形胶束由于其在制备具有光、电、磁等特性的纳米材料方面具有潜在应用前景而吸引了广大科学工作者的兴趣。许多研究结果表明，环形胶束是由棒状胶束转变而来。Yagai 与 Kikkawa 等人发现，聚合物溶液浓度是调控体系形貌结构的关键因素，通过改变溶液浓度体系中会发生由纳米环到纳米棒的可逆形态转变。然而，人们更为关注的是在一定浓度的溶液中这种可逆的形态转变是否会发生，以及这两种胶

束之间的可逆转变如何发生。但是对于此，人们目前的了解还十分有限，因此使得关于环形聚合物胶束的形成以及诱发棒状胶束与环形胶束之间发生可逆转变因素的研究成为当前聚合物胶束的研究热点之一。

基于以上原因，我们研究了在剪切场作用下温度诱导 P4VP<sub>43</sub>-PS<sub>266</sub>-P4VP<sub>43</sub> 两亲性聚合物环状胶束与棒状胶束之间的可逆转变。研究表明，在温度诱导下，体系中能够发生由环形胶束至棒状胶束的可逆转变。当温度以不同速率升高至 60℃时，在 20℃下所形成的环形胶束能够在剪切场的作用下被拉伸至断裂，从而形成棒状胶束。反之，当温度从 60℃降至 20℃时，棒状胶束能够逐渐转变为环形胶束，值得注意的是，不同降温速率下棒状胶束至环形胶束的形态转变过程截然不同：将体系快速降温至 20℃时，棒状胶束经历了由球状到囊泡状的形态转变，最后由囊泡状胶束破裂从而形成环形胶束；然而将体系慢速降温时，棒状胶束是通过头尾相接的方式直接转变为环形胶束，如图 1 所示。这一结果表明，棒状胶束与环形胶束之间形态转变所遵循的路径强烈地依赖于降温速率，而这一依赖性反应了软物质的典型特性，即体系中存在着大量的亚稳态。这一研究结果不仅使人们对软物质的相行为及形态转变机制有了更深层次的认识，还为具有仿生特性的纳米纤维的制备提供新的模式。

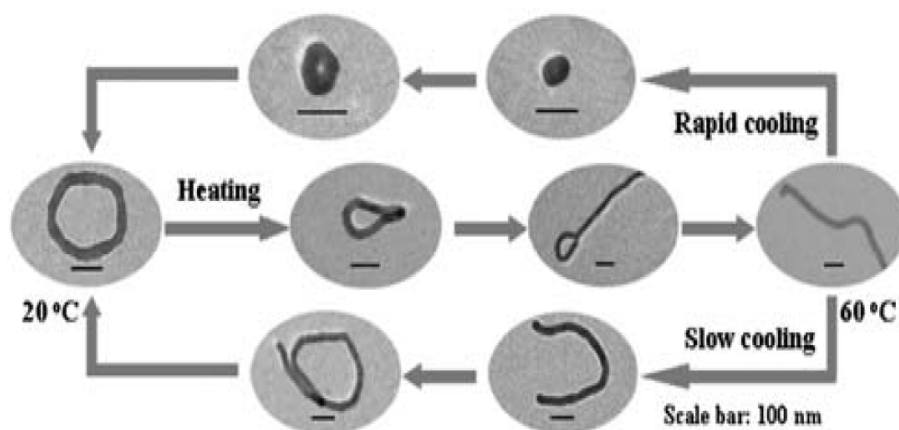


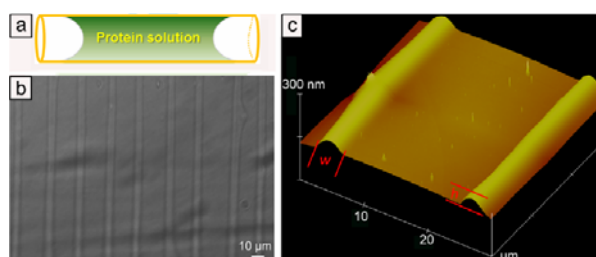
图 1. 温度诱导下环形胶束与棒状胶束之间的可逆转变

24. Controlled assembly of protein in glass capillary  
Yuan Lin, Zhaohui Su, Elizabeth Balizan, Zhongwei Niu\*, Qian Wang  
Langmuir, 26 (15), 12803-12809, 2010

蛋白质的图案化在生物医疗、生物传感器、药物缓释等方面有着重要的应用。如何在表面上精确地调控蛋白质的纳微拓扑结构一直是表面科学研究中的一个热点。到目前为止，用于构建图案化的蛋白质的方法还仅仅局限于二维平面，诸如喷墨打印，

微接触印刷，刻蚀技术等。这些技术对于在三维的曲面结构上的应用具有很大的挑战性，特别是管状结构。我们在前期的研究工作中发现利用干燥原理，可以在毛细管里构建烟草花叶病毒（TMV）的蛋白质条带结构。这些所得到的蛋白质条带结构可以被用来调控心血管平滑肌细胞的生长行为。从而这种具有蛋白质条带结构的毛细管可有望在人造血管上有着潜在的应用前景。

液滴在固体表面蒸发时有两种模式：一种为固定接触线模式，液滴在干燥过程中始终保持固定的接触面积，接触角逐渐减小，液滴内由内向外的径向对流阻止液滴收缩，从而将溶质带到接触线处沉积，形成干燥斑；另一种为非固定接触线模式，蒸发过程中接触线不能被固定，接触角保持恒定，气-液界面逐渐向内收缩，形成均匀沉积。接触线固定时液滴蒸发可以形成单个的环(如“咖啡环”)，或者以不连续的形式向中心收缩形成多环。然而在通常的蒸发条件下，往往得到不规则的、随机的同心环。我们采用毛细管受限体系在三维空间将液滴的蒸发局限在液滴的边缘，而不是在整个液滴的表面进行。组装得到了垂直于管的长轴方向规整排列的条带结构，并且通过控制蛋白质溶液的浓度、pH值及毛细管表面的带电性质从而调控条带跨距、高度及宽度。



*Langmuir*, 26 (15), 12803-12809 (2010)

研究结果表明通过控制蛋白质溶液的浓度、pH值以及材料表面的电荷特性，我们成功地在管状体系下构建了蛋白质的条带结构。此外，所得到的蛋白质条带蛋白质的生物活性依旧存在。这种基于干燥机理所得到的蛋白质条带，为我们提供了一种简单易行的在管中构建蛋白质纳微拓扑结构的办法，该方法可被应用于构建其它的具有生物功能的生物纳米材料，所得到的具有生物特殊响应功能的图案可被广泛应用于生物医药及组织工程等领域。同时该方法为纳米粒子在受限空间下自组装行为的研究提供了新的研究思路及理论依据。

## 二、学术交流

### 高分子科学系列讲座

报告题目: Integration of SWCNT into olefin polymer composites:

SWCNT-UHMWPE

报告人: Dr. Jingwen Guan

单位: National Research Council, Canada

报告时间: 2010年07月20日(星期二)上午09:00



### 高分子科学系列讲座

报告题目: Recent Advances in the f Element Chemistry of an Old Traditional Class of Ligands, Cyclopentadienides

报告人: Prof. William J. Evans

单位: Department of Chemistry University of California Irvine, USA

报告时间: 2010年08月09日(星期一)下午14:30



### 高分子科学前沿报告会

报告题目: 高分子碳化反应及其应用

报告人: 唐涛 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: 2010年08月27日(星期五)下午14:00-16:00



### 高分子科学前沿报告会

报告题目: 有机光电材料物理的发展趋势

报告人: 闫东航 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: 2010年09月17日(星期五)下午14:00-16:00

