

---

# 第一季度工作报告

(2012.01-2012.03)

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

## 目 录

一、研究工作进展 .....	1
主要论文.....	1
主要进展.....	4
二、学术交流 .....	27
高分子科学前沿报告 .....	27
高分子科学系列讲座.....	27
学术交流活动.....	28

高分子物理与化学国家重点实验室（长春）

2012年04月25日

## 一、研究工作进展

实验室2012年一季度在ACS Macro. Lett., Chem. Commun., Chem.Eur. J., Dalton T., J. Mater. Chem., J. Phys. Chem. B, J. Phys. Chem. C, J. Polym. Sci. Pol. Chem., Langmuir, Macromol. Biosci., Macromolecules, Org. Electron., Organometallics, Polymer, Prog. Polym. Sci., Soft Matter等SCI收录杂志上发表学术论文55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

1. Phase separation induced ordered patterns in thin polymer blend films  
Longjian Xue, Jilin Zhang, Yanchun Han\*  
*Prog. Polym. Sci.*, 37(4), 564-594, 2012
2. An asymmetric oligomer based on thienoacene for solution processed crystal organic thin-film transistors  
Hongkun Tian, Yang Han, Cheng Bao, Donghang Yan, Yanhou Geng\*, Fosong Wang  
*Chem. Commun.*, 48(29), 3557-3559, 2012
3. Rare-earth-metal-hydrocarbyl complexes bearing linked cyclopentadienyl or fluorenyl ligands: Synthesis, catalyzed styrene polymerization, and structure-reactivity relationship  
Zhongbao Jian, Dongmei Cui\*, Zhaomin Hou\*  
*Chem.-Eur. J.*, 18(?), 2674-2684, 2012
4. Solution-processable small molecules as efficient universal bipolar host for blue, green and red phosphorescent inverted OLEDs  
Jiangshan Chen\*, Changsheng Shi, Qiang Fu, Fangchao Zhao, Yue Hu, Yuling Feng, Dongge Ma\*  
*J. Mater. Chem.*, 22(11), 5164-5170, 2012
5. Promoting the responsive ability of carbon nanotubes to an external stress field in a polypropylene matrix: A synergistic effect of the physical interaction and chemical linking  
Yujie Wang, Xin Wen, Dong Wan, Zhijie Zhang, Tao Tang\*  
*J. Mater. Chem.*, 22(9), 3930-3938, 2012
6. Efficient electron injection layer based on thermo-cleavable materials for inverted bottom-emission polymer light emitting diodes  
Tengling Ye, Minrong Zhu, Jiangshan Chen\*, Qiang Fu, Fangchao Zhao, Changsheng Shi, Yue Hu, Dongge Ma\*, Chuluo Yang\*  
*J. Mater. Chem.*, 22(13), 6413-6418, 2012

7. Microphase separation and crystallization of all-conjugated phenylene-thiophene diblock copolymers  
Xinhong Yu, Hua Yang, Shupeng Wu, Yanhou Geng, Yanchun Han\*  
*Macromolecules*, 45(1), 266-274, 2012
8. Salt effects on sol-gel transition of telechelic polyelectrolytes in aqueous solutions  
Ran Zhang, Tongfei Shi\*, Lijia An, Qingrong Huang  
*Macromolecules*, 45(1), 555-562, 2012
9. Synthesis of diverse well-defined functional polymers based on hydrozirconation and subsequent anti-markovnikov halogenation of 1,2-polybutadiene  
Jun Zheng, Feng Liu, Yichao Lin, Zhijie Zhang, Guangchun Zhang, Lu Wang, Yan Liu, Tao Tang\*  
*Macromolecules*, 45(3), 1190-1197, 2012
10. Ligands dominate highly syndioselective polymerization of styrene by using constrained-geometry-configuration rare-earth metal precursors  
Yupeng Pan, Weifeng Rong, Zhongbao Jian, Dongmei Cui\*  
*Macromolecules*, 45(3), 1248-1253, 2012
11. Rhythmic Growth Combined with Lamellar Twisting Induces Poly(ethylene adipate) Nested Ring-Banded Structures  
Yiguo Li, Haiying Huang, Tianbai He\* and Zongbao Wang  
*ACS Macro. Lett.*, 1(1), 154-158, 2012
12. From molecules to materials: molecular and crystal engineering design of organic optoelectronic functional materials for high carrier mobility  
Yingfei Chang, Zhongyuan Lu\*, Lijia An\*, Jingping Zhang  
*J. Phys. Chem. C*, 116(1), 1195-1199, 2012
13. Spectroscopic study of the microstructure and phase transition of regioregular poly(3-dodecylthiophene)  
Yan Guo, Yin Jin, Zhaohui Su\*  
*Soft Matter*, 8(10), 2907-2914, 2012
14. Mechanism of adhesion between polymer fibers at nanoscale contacts.  
Qiang Shi\*, Shing-Chung Wong, Wei Ye, Jianwen Hou, Jie Zhao, Jinghua Yin\*  
*Langmuir*, 28(10), 4663-4671, 2012
15. The influence of residue aggregation in solution on photoluminescence and electroluminescence of polyoctylfluorene thin film  
Xi Chen, He Wan, Haidong Li, Fengmei Cheng, Wei Nie, Bing Yao, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang, Jidong Zhang\*  
*Org. Electron.*, 13(3), 475-482, 2012

16. Functionalization of vinylic addition polynorbornenes via efficient copolymerization of norbornene using Ni(II)-Me complexes  
Dongpo Song, Hongliang Mu, Xincui Shi, Yanguo Li, Yuesheng Li\*  
*J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 50(3), 562-570, 2012
17. Living syndiospecific polymerization of propylene promoted by C(1)-symmetric titanium complexes activated by dried MAO  
Yingyun Long, Yongxia Wang, Jingyu Liu, Yuesheng Li\*  
*J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 50(4), 638-648, 2012
18. Meta-linked and para-linked water-soluble poly(arylene ethynylene)s with amino acid side chains: Effects of different linkage on Hg<sup>2+</sup> ion sensing properties in aqueous media  
Xiaofu Wu, Bowei Xu, Hui Tong\*, Lixiang Wang\*  
*J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 50(8), 1521-1529, 2012
19. Facile synthesis and responsive behavior of PDMS-b-PEG diblock copolymer brushes via photoinitiated "thiol-ene" click reaction  
Muquan Yang, Jun Mao, Wei Nie, Zhixin Dong, Dapeng Wang, Ziliang Zhao, Xiangling Ji\*  
*J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 50(10), 2075-2083, 2012
20. Ligand steric and electronic effects on beta-ketiminato neutral nickel(II) olefin polymerization catalysts  
Dongpo Song, Xincui Shi, Yongxia Wang, Jixing Yang, Yuesheng Li\*  
*Organometallics*, 31(3), 966-975, 2012
21. A new grafting monomer for synthesizing long chain branched polypropylene through melt radical reaction  
Yujie Wang, Xin Wen, Dong Wan, Zhijie Zhang, Tao Tang\*  
*Polymer*, 53(1), 121-129, 2012
22. Synthesis of novel hyperbranched poly(ester-amide)s based on acidic and basic amino acids via "AD plus CBB" couple-monomer approach  
Youmei Bao, Jing He, Yuesheng Li\*  
*Polymer*, 53(1), 145-152, 2012
23. Fluorescent detection of heparin by a cationic conjugated polyfluorene probe containing aggregation-induced emission units  
Bowe Xu, Xiaofu Wu, Haibo Li, Hui Tong\*, Lixiang Wang\*  
*Polymer*, 53(2), 490-494, 2012
24. Effect of leaving group in dithiocarbamates on mediating melt radical reaction during preparing long chain branched polypropylene  
Haiping Xing, Zhiwei Jiang\*, Zhenjiang Zhang, Jian Qiu, Yanhui Wang, Li Ma, Tao Tang\*  
*Polymer*, 53(4), 947-955, 2012

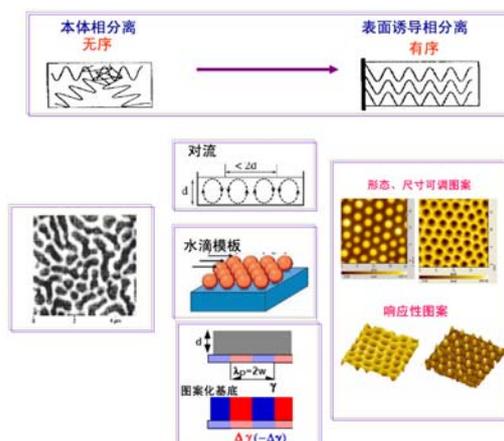
25. Neutral cuprous complexes as ratiometric oxygen gas sensors  
Xiaohui Liu, Wei Sun, Luyi Zou, Zhiyuan Xie, Xiao Li\*, Canzhong Lu, Lixiang Wang, Yanxiang Cheng\*  
*Dalton T.*, 41(4), 1312-1319, 2012
26. Rare-earth metal bis(alkyl)s that bear a 2-pyridinemethanamine ligand: Dual catalysis of the polymerizations of both isoprene and ethylene  
Zhongbao Jian, Dongmei Cui\*  
*Dalton T.*, 41(8), 2367-2373, 2012
27. Solvated crystals based on [6,6]-phenyl-c-61-butyric acid methyl ester (PCBM) with the hexagonal structure and their phase transformation  
Lidong Zheng, Yanchun Han\*  
*J. Phys. Chem. B*, 116(5), 1598-1604, 2012
28. Weak epitaxy growth of phthalocyanine on inducing layers of fluorinated 5,5''-bis(biphenyl-4-yl)-2,2':5',2''-terthiophene  
Xiaolan Qiao, Lizhen Huang, Jidong Zhang, Hongkun Tian, Yanhou Geng, Donghang Yan\*  
*J. Phys. Chem. B*, 116(6), 1812-1818, 2012
29. Delivery of active DACH-Pt anticancer species by biodegradable amphiphilic polymers using thiol-ene radical addition  
Haihua Xiao, Dongfang Zhou, Shi Liu, Ruogu Qi, Yonghui Zheng, Yubin Huang, Xiabin Jing\*  
*Macromol. Biosci.*, 12(3), 367-373, 2012

## 主要进展

1. Phase separation induced ordered patterns in thin polymer blend films  
Longjian Xue, Jilin Zhang, Yanchun Han\*  
*Prog. Polym. Sci.*, 37(4), 564-594, 2012

聚合物薄膜在很多领域，如电子学、光学、生物技术等得到越来越多的应用。很多情况下需要在这些聚合物薄膜的表面构筑有序结构以提高性能。高分子薄膜相分离诱导有序图案的形成是一种“自下而上”制备大面积图案的有效方法。相分离本身可以得到多种结构，如：双连续、岛状、孔洞等。通过改变聚合物的种类、混合比例、溶剂的选择性、溶液浓度等多种条件可以对这些结构地进行调节，并在外场的诱导下可以使无序分布的相分离结构高度有序化。

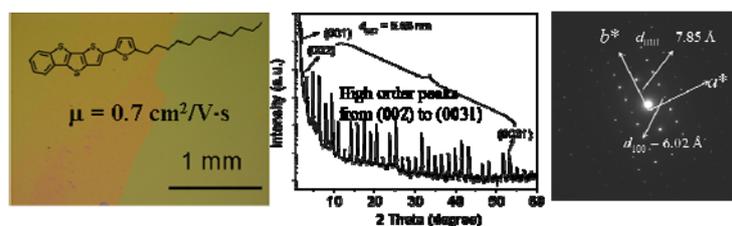
本文介绍了聚合物相分离理论和聚合物共混薄膜相分离的影响因素，详细讨论了图案化基底诱导的相分离、对流诱导的相分离、水滴



模板 (breath figures) 诱导的相分离的基本原理以及调控因素。利用聚合物混合物相分离在远离热力学平衡态时表现出的多种形态, 通过溶剂挥发时形成的对流和冷凝的水蒸汽液滴为模板的方法, 诱导聚合物混合物相分离, 实现了微图案尺寸的调控、复杂结构和形貌可转变的图案以及有序的智能图案的设计。最后讨论了相分离有序图案在图案复制、抗反射涂层、催化、生物芯片、光电器件中的应用, 并对聚合物相分离诱导有序图案构筑的未来发展进行了展望。

## 2. An asymmetric oligomer based on thienoacene for solution processed crystal organic thin-film transistors

Hongkun Tian, Yang Han, Cheng Bao, Donghang Yan, Yanhou Geng\*, Fosong Wang  
*Chem. Commun.*, 48(29), 3557-3559, 2012



*Chemical Communications*, 48, 3557-3559 (2012)

有机薄膜晶体管 (OTFTs) 的电荷传输性能与薄膜的品质密切相关, 具有大的晶区尺寸, 高有序性的有机半导体薄膜容易实现高的传输性能。单晶场效应晶体管 (SCFETs) 是研究有机半导体固有传输性质的理想工具。通常, SCFETs 的制备是通过将单晶转移到基片上实现的。最近, 也有直接在基片上生长单晶并制备器件的报道, 但是绝大多数是纳米或微米级的单晶 (一维或二维), 相应器件的制备也较为复杂。因此, 对于高性能 OTFTs 的制备, 直接在基片上生长厚度低于 100 nm 的大尺寸的二维 (2D) 单晶薄膜是较为理想和具有挑战性的。为实现上述目标, 不但要控制结晶过程, 同时也需要半导体分子具有合适的化学和晶体结构。有文献报道, 具有不对称结构的共轭齐聚物相比于对称结构的齐聚物能形成更大的晶粒尺寸。这样, 进一步增加齐聚物分子的不对称性有可能抑制分子在垂直于基片方向的生长, 从而有利于形成大尺度、薄的单晶。基于上述考虑, 我们设计、合成了如图所示的高度不对称的共轭齐聚物, 通过缓慢挥发溶剂的方法, 获得了片状的单晶, 结构分析表明, 分子具有鱼骨架 (herringbone) 型的层状堆积结构, 在每一层中, 分子间通过短的  $\text{S}\cdots\text{C}$  和  $\text{S}\cdots\text{C}$  形成 2D 网络, 这可能是形成片状晶体的内在驱动力。通过浸涂 (dip-coating) 的方法在 Si/SiO<sub>2</sub> 基片上制备了单晶薄膜, 厚度在 100 nm, 横向尺寸达到毫米级别。采用偏光显微镜, 原子力显微镜, 薄膜

XRD和选区电子衍射证实该薄膜为单晶（如图所示）。在此基础上制备了典型的底栅极、顶接触型的OTFTs器件，迁移率达到 $0.7 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。

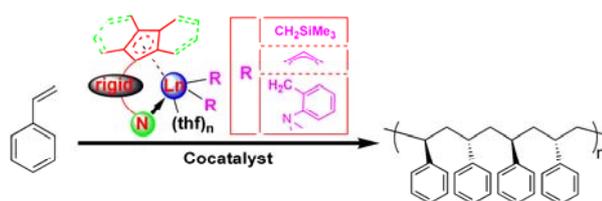
3. Rare-earth-metal–hydrocarbyl complexes bearing linked cyclopentadienyl or fluorenyl ligands: synthesis, catalyzed styrene polymerization, and structure–reactivity relationship

Zhongbao Jian, Dongmei Cui\*, Zhaomin Hou\*

*Chem.-Eur. J.*, 18(?), 2674-2684, 2012

本文选取氮官能化（胺基苯基或吡啶基）的四甲基环戊二烯或芴化合物作为辅助配体，通过复分解反应或简单的酸碱反应，合成了一系列限制几何构型稀土金属硅烷基、烯丙基、以及胺基苯基配合物。在有机硼盐和烷基铝的作用下，所有合成的配合物对催化苯乙烯聚合显示了完全不同的催化行为。通过聚合结果的系统分析，我们尝试建立了配合物结构（中心金属的空间位阻、配体的电子效应及配位模式、及中心金属的路易斯酸性）与苯乙烯聚合（催化活性及间规选择性）之间的关系。我们发现这类因素：相对吸电子的辅助配体、中心金属周围具有更加开阔的环境（小的咬角）、及更强路易斯酸性的金属中心，有利于配合物催化苯乙烯高活性聚合。同时这类因素： $\eta^5$ 配位模式的配体，有利于配合物催化苯乙烯高间规选择性聚合。因此，在有机硼盐 $[\Pi\eta^3\text{X}][\text{B}(\text{X}_6\Phi_5)_4]$ 助催化剂的作用下，吡啶基官能化的四甲基环戊二烯基钕双烯丙基配合物 $(\eta^5\text{-X}_5\text{Me}_4\text{-X}_5\text{H}_4\text{N})\Sigma\chi(\eta^3\text{-X}_3\text{H}_5)_2$ （小的咬角、相对吸电子的辅助配体、 $\eta^5$ 配位模式的配体、强的路易斯酸性金属中心）作为本文最优的催化体系，成功实现了苯乙烯的高活性及高间规选择性

（ $rrrr > 99\%$ ）聚合。这些因素的确立可以对更加有效的催化剂的设计提供一定的依据。



4. Solution-processable small molecules as efficient universal bipolar host for blue, green and red phosphorescent inverted OLEDs

Jiangshan Chen\*, Changsheng Shi, Qiang Fu, Fangchao Zhao, Yue Hu, Yuling Feng, Dongge Ma\*

*J. Mater. Chem.*, 22(11), 5164-5170, 2012

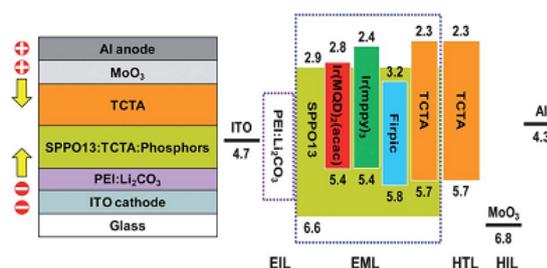
与常规有机发光二极管（OLED）不同，倒置型有机发光二极管（Inverted OLED）通常采用透明底电极（bottom electrode）作为阴极，而用不透明的金属顶电极（top electrode）作为阳极。由于倒置型 OLED 的底部为阴极，因此可以直接与 n 型薄膜晶体管（TFT）的漏极相连，使得 OLED 和 n 型 TFT 可以更好的集成在一起，从而提高了显示器件的稳定性。此外，由于 n 型 TFT 的材料可以采用更为廉价的无定形硅（a-Si）或透明氧化物半导体（TAOS），而

不是昂贵的低温多晶硅 (LTPS)，因此这种显示器件特别是大尺寸器件的成本会大大降低。因此，倒置型 OLED 已经成为 OLED 显示领域的又一个研究热点。

目前倒置型 OLED 的底阴极仍然采用 ITO (被常规 OLED 用作阳极)，但是其功函数较高 (约 4.7eV)，与大部分有机电子传输材料的最低未占据分子轨道 (LUMO，通常小于 3.5eV) 之间存在较大的电子注入势垒，从而使电子注入非常困难。因此，降低 ITO 与有机层之间的电子注入势垒，提高器件的电子注入能力成为制备倒置型 OLED 的关键因素。除增强电子注入外，改善电子和空穴在复合区的平衡对提高倒置型 OLED 的发光性能同样起到非常重要的作用。

本文采用聚合物电解质 (Polyethyleneimine, PEI) 与  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  掺杂作为电子注入层，用电子传输型材料 SPPO13 和空穴传输型材料 TCTA 共混作为蓝绿红磷光主体，TCTA 作为空穴传输层，而  $\text{MoO}_3$  和 Al 分别用作空穴注入层和阳极，制备了高性能的蓝绿红倒置型磷光 OLED，结构如下图所示。其中电子注入层和发光层采用溶液加工方法制备，可以简化器件制备工艺，进一步降低器件的制造成本。研究发现，PEI: $\text{Li}_2\text{CO}_3$  大大降低了 ITO 与有机层的电子注入势垒，提高了电子注入能力；同时，由于采用 SPPO13 和 TCTA 共混，使发光层具有双极特性，改善了发光层中电子和空穴的平衡，提高了器件的发光效率。用这种方法制备的蓝、绿、红倒置型磷光 OLED 的最大效率分别达到了

34.3、56.9、12.0 cd/A，即使在亮度为 1000  $\text{cd}/\text{m}^2$  时效率仍然能够达到 30.8、54.4、9.8 cd/A。这是首次报道用小分子溶液加工方法制备倒置型 OLED，为发展低成本、大尺寸和高性能有源矩阵 OLED (AM-OLED) 显示开辟了新的途径。



5. Promoting the responsive ability of carbon nanotubes to an external stress field in a polypropylene matrix: A synergistic effect of the physical interaction and chemical linking  
 Yujie Wang, Xin Wen, Dong Wan, Zhijie Zhang, Tao Tang\*  
*J. Mater. Chem.*, 22(9), 3930-3938, 2012

碳纳米管 (CNTs) 具有优异的力学和电学性能，如何将其与聚合物复合制备高性能的纳米复合材料备受关注。其中面临的关键问题是同时实现 CNTs 在聚合物中良好的分散与取向的控制。在制备聚丙烯 (PP) /CNTs 纳米复合材料过程中，唐涛课题组发现通过改变 CNTs 与 PP 基体的相互作用，可以同时改变 CNTs 在 PP 中的分散与取向能力。利用课题组制备长链支化聚丙烯的前期工作基础，采用自由基引发剂诱导，秋兰姆类试剂作为自由基调控试剂，通过 PP 大分子自由基与具有自由基捕捉能力的 CNTs 发生共价接枝，提供 PP 与 CNTs 的化学键接改善 CNTs 在聚合物中分散。同时调控秋兰姆类型，将  $\pi$ -共轭基团 (如：苯环) 接枝到 PP

上，与 CNTs 形成  $\pi$ - $\pi$  作用，进一步提高 PP 与 CNTs 之间的相互作用，可以显著提高 CNTs 在基体中对于外应力场的响应能力。其相互作用示意图如下：



(*J. Mater. Chem.*, 2012, 22(9), 3930-3938.)

需要指出的是，采用这种方法制备的 PP/CNTs 纳米复合材料在传统的加工工艺中就可以实现样品中 CNTs 的取向，如：模压和注塑成型工艺，在这类弱应力场的作用下，所获得的样品中 CNTs 在 PP 基体材料中分散均匀并实现取向排列，在保持 PP 良好刚性的同时显著提高了 PP 的韧性（达 300%）。

#### 6. Efficient electron injection layer based on thermo-cleavable materials for inverted bottom-emission polymer light emitting diodes

Tengling Ye, Minrong Zhu, Jiangshan Chen\*, Qiang Fu, Fangchao Zhao, Changsheng Shi, Yue Hu, Dongge Ma\*, Chuluo Yang\*

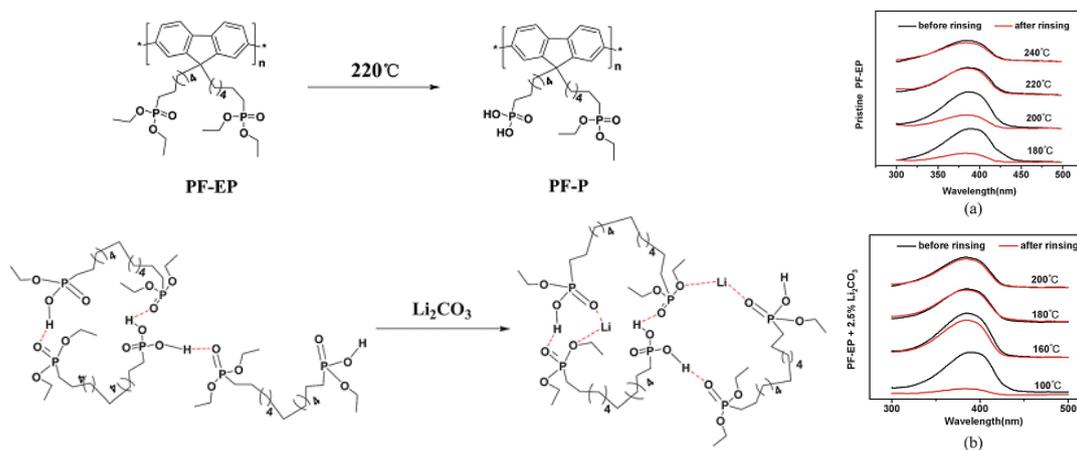
*J. Mater. Chem.*, 22(13), 6413-6418, 2012

聚合物发光二极管（PLED）由于可以用简单的溶液加工方法如旋涂、印刷等制备，容易实现大面积和低成本，具有广阔的市场前景。与常规 PLED 器件结构相比，倒置型 PLED 由于采用阴极作为底电极，因此可以直接与 a-Si 薄膜晶体管（TFT）集成，从而可以提高显示器件的稳定性，降低制造成本。

目前，金属氧化物如 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 等被用作倒置型 PLED 的电子注入材料，但是它们的空穴阻挡能力差，导致漏电流较大，因此器件性能较低。最近，醇/水可溶的共轭聚合物（CP）被成功用作常规 PLED 的电子注入层，即使用 Al 甚至高功函的 Ag 或 Au 作为阴极，也可以实现高的发光效率。但是，这些醇/水可溶的 CP 不太适合用作倒置型 PLED 的电子注入层，因为它们很容易被上面的聚合物发光层的有机溶剂溶解。因此，如何避免有机溶剂对聚合物电子注入层的破坏成为倒置型 PLED 这方面研究的重点。

热交联是降低溶剂对聚合物薄膜影响的一种行之有效的方法。这里我们采用醇溶性聚合物 PF-EP 作为倒置型 PLED 的电子注入材料，通过对 PF-EP 薄膜进行热处理来调节有机溶剂氯苯对它的溶解性。研究发现，PF-EP 在温度 220 °C 左右时发生 deethylation 裂解反应，使得 PF-EP 上的磷酸乙酯脱去乙基生成 PF-P（如下图所示），由于 PF-P 中的氢键相互作用而发生交

联，从而改善了对氯苯的溶解性。将  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  掺杂到聚合物薄膜中时，由于  $\text{Li}$  离子的协同作用，使得聚合物薄膜的交联程度大大增加，从而进一步改善了薄膜对氯苯的溶解性。当用这种  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  掺杂的 PF-EP 作为电子注入层时， $180^\circ\text{C}$  热处理就可以避免有机溶剂对电子注入层的破坏，制备的倒置型 PLED 的发光性能得到了显著提高。这种热裂解交联的方法为制备高性能倒置型 PLED 提供了新的研究思路。



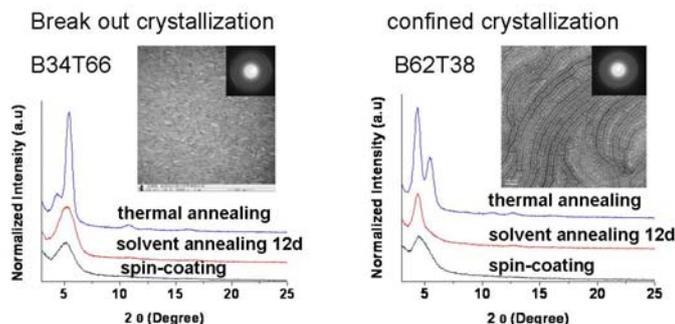
7. Microphase separation and crystallization of all-conjugated phenylene-thiophene diblock copolymers  
 Xinhong Yu, Hua Yang, Shupeng Wu, Yanhou Geng, Yanchun Han\*  
*Macromolecules*, 45(1), 266-274, 2012

棒杆-棒杆 (Rod-Rod) 共轭嵌段共聚物体系是近几年发展起来的一类新型自组装材料，其分子内电子的不对称性使其具有独特的光电性质，如光学吸收和发光，光电导性，能量转移以及电荷分离等。由于嵌段的不相容性导致的微相分离与可结晶共轭嵌段的结晶行为共同作用，使结晶性共轭嵌段共聚物的相行为变的更加复杂。对于结晶与微相分离之间的相互关系和作用方式的研究是实现共轭嵌段共聚物自组装结构调控的关键因素，并且为获得高度有序的多级有序结构提供可能的方案。

我们以苯撑和噻吩为刚性嵌段的双结晶性嵌段共聚物这一全新的体系为研究对象，开展了对于具有不同主链结构的共轭嵌段共聚物体系的自组装结构及其结晶与微相分离行为的研究。研究发现具有结晶性的共轭嵌段共聚物薄膜在形成过程中实际上包括了结晶与相分离的共同作用。由于成膜过程中溶剂的快速挥发，结晶嵌段没有充足的时间进行结晶，因此薄膜的结晶性较差，同时由于结晶行为的影响，其微相分离行为也受到了限制，相区界限并不明显。因此我们通过调节结晶与微相分离的强弱竞争来实现不同自组装结构的调控。

我们研究了退火方式对不同嵌段组成共聚物体系自组装结构的影响。我们选择了溶剂蒸气退火以及热退火两种方式促进结晶。对于噻吩嵌段较长的共聚物体系，我们得到了结晶破

坏相分离结构。而对于聚苯嵌段比例较高的共聚物体系，我们得到了受限结晶结构。其中噻吩嵌段的结晶性控制薄膜形貌：对于噻吩嵌段较长的共聚物体系，由于苯撑分子含量相对较少，不同微区内的噻吩嵌段可以穿越微区，通过分子间  $\pi$ - $\pi$  相互作用，进行结晶，破坏原有的旋节状微结构。对于苯撑嵌段较长的共聚物体系，不同微区内的噻吩分子不能穿越相区形成结晶结构。

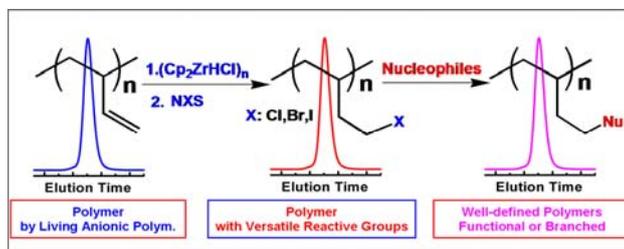


8. Synthesis of diverse well-defined functional polymers based on hydrozirconation and subsequent anti-markovnikov halogenation of 1,2-polybutadiene

Jun Zheng, Feng Liu, Yichao Lin, Zhijie Zhang, Guangchun Zhang, Lu Wang, Yan Liu, Tao Tang\*

*Macromolecules*, 45(3), 1190-1197, 2012

结合活性聚合原理和大分子化学改性方法可控合成各类结构明确的官能化聚合物一直是高分子合成的一个热点。而利用经典的有机化学反应开发和拓展高效的大分子化学改性方法将可能为该领域带来新的研究思路。唐涛课题组以活性阴离子聚合的 1, 2-聚丁二烯为主要研究对象，把经典有机化学反应-Schwartz 锆氢加成反应-引入到聚丁二烯的改性中，系统研究了聚丁二烯锆氢加成反应规律。通过锆氢加成-卤化反应，制备反马氏卤化 1, 2-聚丁二烯；并利用引入卤素的反应性，实现了多种官能团（胺，酚，醇，酸，叠氮以及金属有机化合物）对于大分子的亲核取代反应及大分子接枝反应。建立了利用活性阴离子聚合方法可控合成各类官能化聚合物和支化聚合物的新方法。



(*Macromolecules*, 2012, 45(3), 1190-1197.)

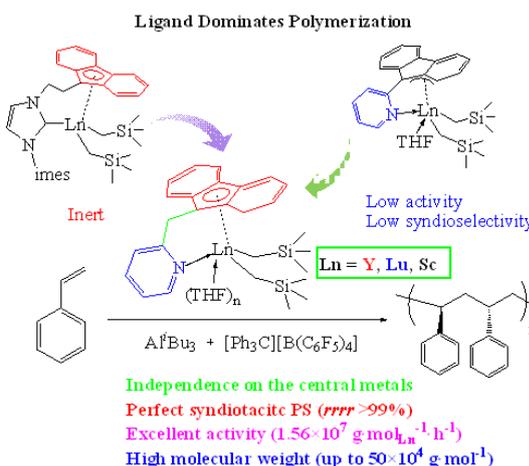
上述工作首次将锆氢加成反应引入到高分子可控合成领域，一方面提供了侧链含乙烯基聚合物可控官能化方法，另一方面也发现了经典的 Schwartz 试剂能够诱导主链双键聚合物的断链反应，为双烯橡胶的化学降解回收提供了潜在的方法。

9. Ligands dominate highly syndioselective polymerization of styrene by using constrained-geometry-configuration rare-earth metal precursors

Yupeng Pan, Weifeng Rong, Zhongbao Jian, Dongmei Cui\*

*Macromolecules*, 45(3), 1248-1253, 2012

聚苯乙烯在生产和生活中有着广泛的应用，间规聚苯乙烯因其高结晶性和强度、优良的耐热性能和介电性能有望用于工程塑料，其合成一直是学术和工业研究的热点。目前能够催化苯乙烯间规聚合的催化剂多数是过渡金属钛催化剂，近年来也有报道稀土钪催化剂对苯乙烯的间规聚合活性和选择性与钛催化剂相近或更高，但钪十分昂贵。我们课题组曾首次报道稀土镱具有与钪相同的催化性能，但不能生成高分子量的聚苯乙烯。本论文选取环戊二烯基的衍生物（四甲基环戊二烯基、茛基、芴基）通过桥联吸电子基团（吡啶基），得到新型的限制几何构型配体，并合成了一系列相应的稀土金属烷基配合物。在有机硼盐和烷基铝的作用下，这些配合物对苯乙烯聚合显示了不同的催化行为。研究发现如果辅助配体采取  $\eta^5$  配位模式时，取代基具有一定吸电子能力的配合物催化活性高，空间位阻大的配合物对苯乙烯聚合的间规选择性高；相反，含有一定供电性的配体的配合物催化活性下降，尤其是茂基配体采取  $\eta^1$  配位模式时抑制了电子的离域行为，相对的提高了配体的供电子能力，导致了催化体系活性的下降；此外，中心金属周围具有更加开阔的环境（小的咬角），有利于配合物催化苯乙烯高活性聚合。因此获得了具有吸电性的、大位阻芴基稀土金属钪具有超高催化活性（ $1.56 \times 10^7$  g-PS/(mol·Y·h)）和几乎 100%（ $r_{rrrr} > 99\%$ ）的间规选择性，并能够实现制备高分子量的间规聚苯乙烯。这是第一个价廉的稀土钪催化苯乙烯聚合的报道。并且通过合成一系列取代基不同和空间位阻大不同的配体和对配合物催化性能的综合结果的分析，建立了配合物结构（中心金属的空间位阻、配体的电子效应及配位模式）与催化苯乙烯聚合活性及间规选择性之间的关系。

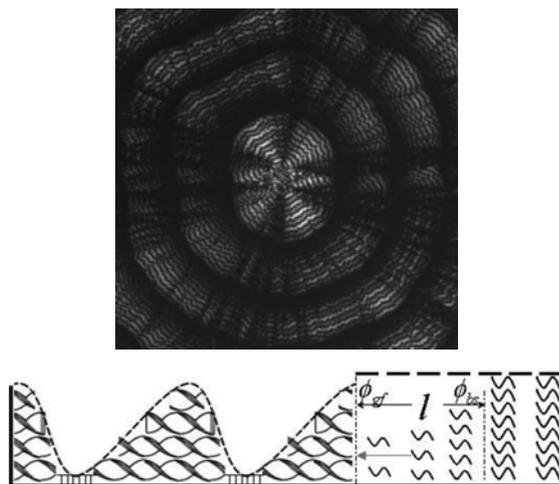


10. Rhythmic Growth Combined with Lamellar Twisting Induces Poly(ethylene adipate) Nested Ring-Banded Structures

Yiguo Li, Haiying Huang, Tianbai He\* and Zongbao Wang

*ACS Macro. Lett.*, 1(1), 154-158, 2012

聚合物球晶在光学显微镜下经常显示出环带结构。这一特色形貌已研究了 50 多年，但仍没有统一的认识。最被人们认可的是片晶扭曲模型：认为环带是片晶沿球晶径向周期性协同扭曲的光学现象；确实，在很多环带球晶中发现了扭曲的片晶。然而，通过模拟以及相应的实验，研究者发现在共混体系中，除了取向周期变化，组成的周期变化也可以产生环带。最近，在均聚物体系也得到了无扭曲片晶而厚度周期变化的环带形貌。我们认为这两种环带是不同动力学过程的结果，在特定条件下两种机理可以共存，从而形成嵌套的环带结构。



ACS Macro Letters, 2012, 1, 154-158

通过控制溶剂挥发的方法，我们首次得到了聚乙二酸乙二醇酯的嵌套环带结构，如图所示。大周期的同心环结构由周期性厚度变化的峰谷交替出现而组成，而在大环的峰部位出现了小周期的双消光环。大环的形成是浓度梯度周期性变化导致的物质供需节奏变化的结果，也就是组成的周期性变化；而双消光内环是双轴片晶沿光轴周期性扭曲的特征光学现象。因此，两种环带机制的同时作用导致了聚乙二酸乙二醇酯嵌套环带结构的形成。这一发现不仅丰富了聚合物的晶体形貌，也为我们理解聚合物环带结构的产生提供了新的视角。

11. From molecules to materials: Molecular and crystal engineering design of organic optoelectronic functional materials for high carrier mobility

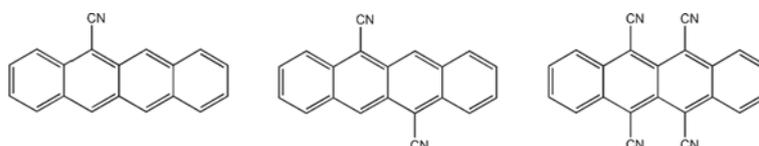
Yingfei Chang, Zhongyuan Lu\*, Lijia An\*, Jingping Zhang

*J. Phys. Chem. C*, 116(1), 1195-1199, 2012

在光电功能有机晶体的研究中，首先要建立有机晶体结构与光电功能之间的关系。影响晶体光电功能的因素是多种多样的：由于有机分子在晶体中的排列方式具有非常复杂的特性，晶体工程学上还不能控制特定的分子形成特定的分子排列。目前，对有机晶体结构与光电性能的研究仍然处在数据的积累阶段，解析大量的晶体结构并测量晶体的光电性能是必不可少的工作。而通过计算机模拟技术，可以对大量有机晶体进行研究，总结归纳出一定的规

律, 来进一步指导设计合成更加优越的有机光电功能材料。

我们以单分子的几何结构为起点, 提出了一个设计高迁移率有机半导体材料的方法。通过将氰基引入到并四苯的骨架结构中, 可以在很大程度上降低体系的内重组能, 并且在晶体结构中形成有利于载流子传输的紧密堆积结构 ( $\pi$ - $\pi$  堆积)。研究结果显示, 氰基取代的并四苯有可能成为具有高迁移率的有机半导体材料, 我们的研究得到了 2 个具有高空穴迁移率的结构, 其迁移率值分别为 6.0 和 6.2  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。如果可以在实验室合成这两种分子, 并通过实验手段控制其在晶体结构中的堆积模式, 就可以得到具有高空穴迁移率的光电材料。我们提出的这一方法, 实现了从单分子到体材料的构建, 为设计高性能有机光电材料提供了一个新的思路。



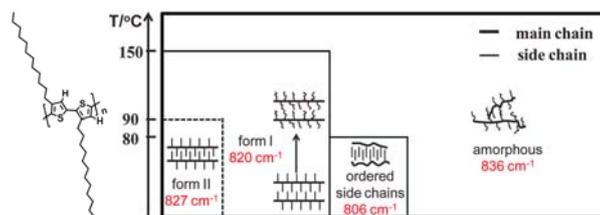
J. Phys. Chem. C, 116(1), 1195-1199 (2012)

## 12. Spectroscopic study of the microstructure and phase transition of regioregular poly(3-dodecylthiophene)

Yan Guo, Yin Jin, Zhaohui Su\*

*Soft Matter*, 8(10), 2907-2914, 2012

由于其优异的光电性能及溶液可加工性, 立构规整的聚(3-烷基噻吩)(P3AT)在有机太阳能电池及有机场效应晶体管等光电器件领域得到了广泛的运用。热退火处理能显著提高这些基于 P3AT 的器件的性能, 这引起了人们对于 P3AT 结构的温度依赖性研究的极大兴趣。同时, 将柔性的烷基链修饰到刚性的噻吩主链上不仅能大大提高了聚噻吩的可加工性, 而且也使材料的微结构及其性质多样化。但目前对于烷基侧链的引入, 尤其是长的烷基侧链的引入, 导致的 P3AT 微结构的变化及这些微结构的温度依赖性方面仍缺乏具体细致的研究。我们运用变温 FTIR 实时跟踪立构规整的聚(3-十二烷基噻吩)(P3DDT)薄膜结构随温度的变化, 发现与侧链相关的振动模式随温度的变化均在约 80°C 转折, 以此证实了 DSC 曲线在此温度出现的吸热(放热)峰对应于侧链的熔融(结晶)。通过详细分析噻吩主链上的  $\text{C}_\beta\text{-H}$  的面外弯曲振动模式, 发现了此重叠谱带中含有的一些新的谱峰, 并根据这些谱峰的温度依赖性将其与对应结构进行了关联, 其中 827  $\text{cm}^{-1}$  归属于 P3DDT 的 form II 晶型, 806  $\text{cm}^{-1}$  归属于无序主链区的侧链有序区, 800  $\text{cm}^{-1}$  归属于被空气中的氧气及水导致掺杂的链段。根据这些谱峰随温度的变化, 我们确定了 P3DDT 薄膜中存在的丰富的微结构及其随温度的相变过程。下图所示为 P3DDT 的化学结构式及其微结构及相变示意图。



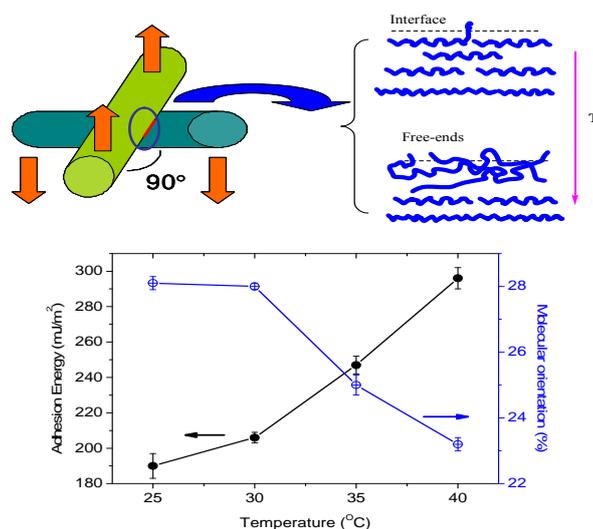
通过这项研究，我们确定了一些相结构的特征谱峰，并且明确了 P3DDT 的微结构及其相变过程，这对 P3AT 材料的结构研究及其加工、应用提供了指导。

13. Mechanism of adhesion between polymer fibers at nanoscale contacts.

Qiang Shi\*, Shing-Chung Wong, Wei Ye, Jianwen Hou, Jie Zhao, Jinghua Yin\*

Langmuir, 28(10), 4663-4671, 2012

自然界中，许多生物体（如：壁虎，甲虫）可以在树干、墙壁、天花板甚至垂直的光滑玻璃板纹丝不动地停留或轻松自如的行走，这种奇异的行走能力激发人类设计和研发类似壁虎功能的仿生干型粘合材料。这类仿生粘合材料粘合强度较高，在某方向上容易剥离，可以反复使用，可广泛应用于生物医用领域，如组织器官粘合剂和生物芯片修复材料；以及体育休闲物品如足球手套和“蜘蛛人”的装备等,并在军队装备和国防建设领域有重要应用。研究表明：生物体粘附能力主要来源于其脚趾上微纳米纤维的特殊粘附能力。因而，深入研究微、纳米纤维之间以及微、纳米纤维与物体表面的粘附机理，对于设计和制备仿生功能材料 具有十分重要的意义。



Langmuir, 28(10), 4663-71, 2012

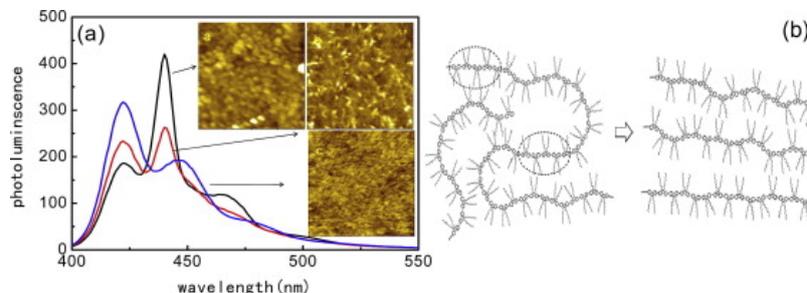
殷敬华课题组利用纳米力拉伸测试机测定了微纳米纤维间的粘附力。微纳米纤维通过电纺丝方法制备，纤维直径为0.4–2.2 μm。单根纤维固定到纸板上，纤维以正交方式排列。

通过研究温度、湿度、拉伸速率等参数对粘附力的影响规律，发现：纤维之间的粘附能与纤维内部无定形区的分子链取向密切相关；纤维之间的粘附力主要取决于纤维界面高分子扩散链的相互作用。本研究不仅提供了研究微纳米材料相互作用的基础数据，同时为设计和制备生物医用材料，壁虎仿真粘附材料提供了理论基础和实验指导。

14. The influence of residue aggregation in solution on photoluminescence and electroluminescence of polyoctylfluorene thin film

Xi Chen, He Wan, Haidong Li, Fengmei Cheng, Wei Nie, Bing Yao, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang, Jidong Zhang\*  
*Org. Electron.*, 13(3), 475-482, 2012

在聚芴类材料薄膜的制备过程中经常会出现发光效率不稳定，甚至出现部分  $\beta$  相异常发光的现象。针对这一问题我们细化了实验条件，发现这种现象来源于溶液制备过程：当溶解温度较低而且溶解时间较短时，虽然用肉眼观察溶液已经澄清，但是用光散射方法表征发现其内部存在着 100nm 左右的未完全溶解的聚集体。原子力显微镜的结果表明成膜后这种聚集体结构依然存在，掠入射 X 射线衍射的结果同时表明这种结构导致了薄膜内部的分子链堆积更加无序。分析其成因应该是粉末在合成的最后一步——快速沉降时形成了比较松散的  $\beta$  相结构，当溶解不好时这种结构残留下来，导致了  $\beta$  相异常发光，同时因其缺陷导致荧光效率下降。因此在大规模生产的时候为了保证器件制备的稳定性，配置溶液时应该注意溶解温度与时间。

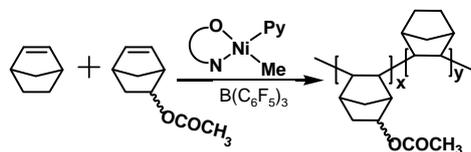


15. Functionalization of vinylic addition polynorbornenes via efficient copolymerization of norbornene using Ni(II)-Me complexes

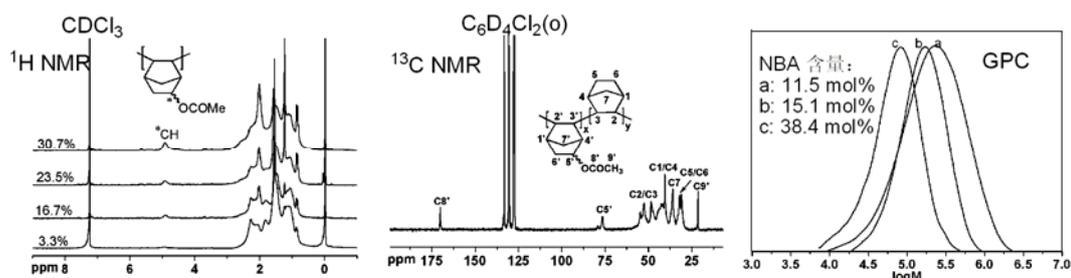
Dongpo Song, Hongliang Mu, Xincui Shi, Yanguo Li, Yuesheng Li\*  
*J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 50(3), 562-570, 2012

加成型聚降冰片烯特有的环状刚性结构赋予了它许多优异性能，例如，化学稳定性好、紫外光透光率高、介电常数低、玻璃化转变温度高、光折射率高及双折射率低等。然而，降冰片烯均聚物的高熔点和较差的溶解性不利于这种材料的加工和实际应用；低机械强度和与常用基片较弱的附着力同样阻碍了它的应用。人们最近发现，与极性单体共聚是克服上述缺陷的有效方法。然而，现有催化体系尚存在诸多缺点，例如，镍系催化剂不仅共聚能力

较差,而且需要大量有机铝作为活化剂或极性基团的保护剂,致使聚合产品的无机含量较高;钪系催化剂则需要使用硝基甲烷和硝基苯等毒性较大的极性溶剂。针对上述情况,我们利用中性镍对极性单体具有较强耐受性的特点,以少量  $B(C_6F_5)_3$  为助催化剂,用 $\beta$ -醛酮亚胺中性镍实现了降冰片烯与其极性单体的高效加成共聚合反应。



对于降冰片烯(NB)与5-降冰片烯-2-醇酯(NBA)的共聚反应来说,共聚合10分钟时的单体转化率即可达到96%。通过改变NBA的初始加入量,我们可以控制所得共聚物中NBA的含量在11.5-38.4 mol%范围内变化。对于降冰片烯(NB)与5-降冰片烯-2-甲醇(NBM)的共聚反应来说,无需任何烷基铝保护,单体转化率也高达81%,生成共聚物中NBM的含量为11.2-21.8 mol%。



与降冰片烯均聚物相比,NB/NBA共聚物具有良好溶解性,常温下即可溶于甲苯、二甲苯、氯仿、四氢呋喃等,有利于材料的加工和应用。研究发现,聚合物分子链中引入的NBA成分对聚降冰片烯的玻璃化转变行为影响较小, $T_g$ 大多集中在 $350^\circ C$ 左右。热失重分析(TGA)表明降冰片烯共聚物具有较高的热分解温度,NBA含量小于38 mol%样品的 $T_d^{10\%}$ 在 $426-323^\circ C$ 范围内变化。

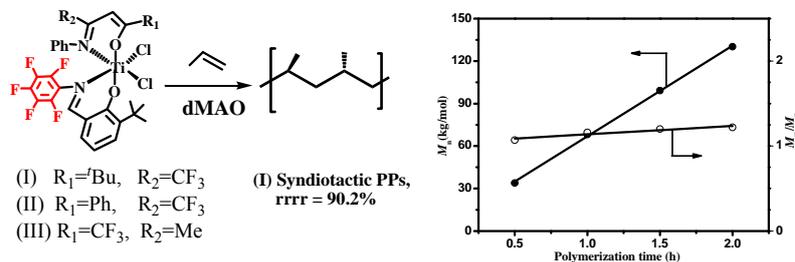
#### 16. Living syndiospecific polymerization of propylene promoted by C(1)-symmetric titanium complexes activated by dried MAO

Yingyun Long, Yongxia Wang, Jingyu Liu, Yuesheng Li\*

*J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 50(4), 638-648, 2012

$C_2$  对称性的  $\beta$ -二酮亚胺钛配合物可高效催化丙烯聚合,但不像  $C_2$  对称性的茂金属催化剂生成高等规聚丙烯,而很像  $C_{2v}$  对称性的茂金属生成无规聚丙烯。这种现象在文献中比较多见,说明非茂催化剂的非对称因素不如茂金属的强,无法利用非茂催化剂的分子对称性来判断丙烯聚合的立构选择性。针对上述情况,我们希望改变配体来增强催化剂的分子不对称因素,从而提高其立构选择性。考虑到五氟代水杨醛亚胺钛(FI 催化剂)引发丙烯聚合的催化

活性较低，但可获得高间规聚丙烯，因此我们用一个五氟代水杨醛亚胺配体替代一个  $\beta$ -二酮亚胺配体，设计合成了不对称因素更强的  $C_1$  型杂配钛催化剂 I-III。



研究表明，通过简单便捷的配体筛选组合方法，综合考虑空间位阻和电子效应对金属中心电荷密度及单体立体选择性的影响，设计和合成了一系列由五氟代水杨醛亚胺和  $\beta$ -二酮亚胺杂配的  $C_1$  对称性非茂钛催化剂，获得首例能在常温条件下高效催化丙烯聚合，制备高分子量、窄分子量分布且间规度高达 96% 的非茂杂配钛催化剂。该类聚合的另一显著特点是，与 FI 催化剂及多数钛催化体系完全不同，杂配催化体系中丙烯主要以 1,2-头尾结合方式链接到聚合物链中，而不是 2,1-插入方式，有效提高了配合物的催化活性。本工作不仅丰富了活性非茂金属催化剂的设计思路，而且为催化  $\alpha$ -烯烃立体选择性聚合的金属配合物的设计提供了新思路。

#### 17. Meta-linked and para-linked water-soluble poly(arylene ethynylene)s with amino acid side chains: Effects of different linkage on $\text{Hg}^{2+}$ ion sensing properties in aqueous media

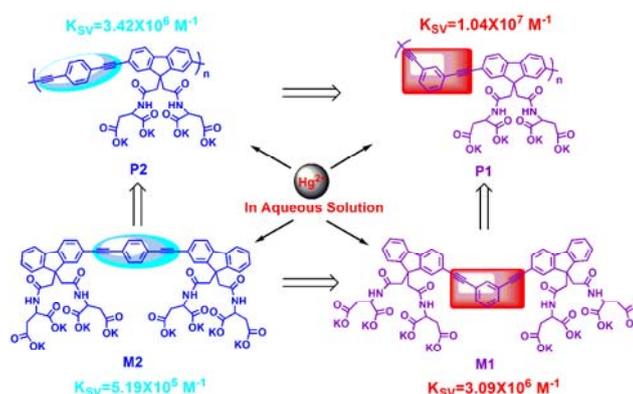
Xiaofu Wu, Bowei Xu, Hui Tong\*, Lixiang Wang\*

*J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 50(8), 1521-1529, 2012

水溶性共轭聚合物具有在水中独特的溶解性，并将有机共轭主链原有的电子和光学性能与聚电解质的电荷相互作用能力结合在一起，这种特殊的性能为化学及生物传感器提供了极佳的平台。大多数水溶性共轭聚合物荧光传感器分子为对位连接的刚性主链结构，这种僵硬的结构限制了聚合物的灵活性。而在共轭聚合物主链中引入间位连接的结构，能够使其具有更高的灵活性，提高构象转变的自由度。因而间位连接的聚合物可能更有利于调节主链的构象，使之与分析物结构相匹配，提高与分析物的亲和性和检测性能。此外，在各种分析物中，汞离子是一种高毒性的重金属离子，能严重危害环境和人类健康，因此水体系下高选择性和灵敏度的检测汞离子具有重要意义。

我们最近的工作报道了侧链带有天冬氨酸的水溶性聚芳体系，该体系具有良好的水溶性和高荧光量子效率，尤其对汞离子具有高效选择性结合作用。这种结合是通过相邻两单元的氨基酸侧链的共同作用完成。结合上述工作，同时考虑到聚合物主链的灵活性和构象自由度可能调节氨基酸受体对汞离子的亲和性，王利祥课题组在共轭聚合物荧光传感器分子设计中

引入间位连接的主链结构，分别合成了侧链带有天冬氨酸，主链为间位连接水溶性含芴聚芳炔体系。通过共轭聚合物主链中引入间位连接的结构，使其具有更高的灵活性，因而有利于调节主链的构象，使相邻单元上的氨基酸受体可以更有效的与汞离子结合。因而，与相应的主链为对位连接方式的聚合物相比，能有效提高汞离子检测性能。其示意图如下：



该工作详细研究了聚合物主链连接方式的改变对汞离子检测性能的影响。结果表明，主链为间位和对位连接的聚合物及其相应的模型化合物在缓冲溶液中均对汞离子表现出显著的荧光淬灭响应，淬灭程度远高于其他离子，具有良好的选择性。但不同的连接方式显著影响了聚合物对汞离子的灵敏度，间位连接的聚合物淬灭数为  $1.04 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ ，比对位连接的聚合物高三倍；检测限低至 10 nM，低于对位连接的聚合物（40 nM）。模型化合物也表现出类似的结果。与模型化合物相比，聚合物具有放大的荧光淬灭响应。

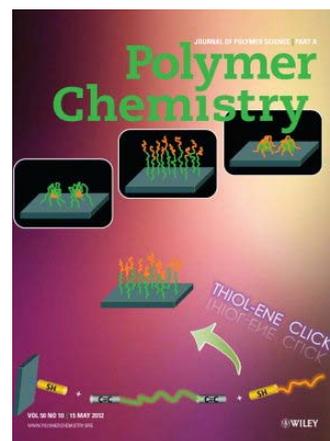
#### 18. Facile synthesis and responsive behavior of PDMS-b-PEG diblock copolymer brushes via photoinitiated “thiol-ene” click reaction

Muquan Yang, Jun Mao, Wei Nie, Zhixin Dong, Dapeng Wang, Ziliang Zhao, Xiangling Ji\*  
*J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 50(10), 2075-2083, 2012

由于聚合物刷能够有效地改变材料表面的湿润性、摩擦力及粘附性等性质而受到人们的广泛关注。通常制备聚合物刷的方法有“从表面接枝”和“接枝到表面”两种方法。“接枝到表面”方法一般是利用特定聚合度的高分子链与表面官能化的基底进行接枝反应形成聚合物刷，由于这种长的高分子链在接枝过程中存在空间位阻效应，导致聚合物链的接枝密度不高，一般约为  $0.005\text{-}0.03 \text{ chains/nm}^2$ 。“Thiol-Ene”反应因具有高选择性和高效率的特点被认为是一种点击化学反应。在之前的报道中，“Thiol-Ene”反应主要是利用乙烯基小分子和巯基小分子之间的反应来构筑各种拓扑结构的分子或者表面修饰，关于利用大分子进行“Thiol-Ene”点击化学反应的研究则鲜有报道。

为了克服“接枝到表面”方法接枝密度不高的缺点，姬相玲课题组将“Thiol-Ene”点击化学

反应引入嵌段聚合物刷的合成当中。采用“接枝到表面”和两步光引发“Thiol-Ene”点击化学反应，合成了较高密度的聚二甲基硅氧烷-聚乙二醇（PDMS-*b*-PEG）嵌段共聚物刷，为聚合物的合成提供了一个新的思路，同时将“Thiol-Ene”反应拓展到大分子的加成，为将来设计不同拓扑结构的高分子提供了一种可行的方法（如右图所示）。通过紫外光辐照时间的调节，可以得到不同厚度的聚合物刷。并且研究了该嵌段共聚物刷经过不同选择性溶剂处理后的表面重排现象，提出发生这种响应行为的机理。



与普通的“接枝到表面”的方法相比，光引发“Thiol-Ene”点击化学反应更加方便和快捷。这里，采用表面引发“Thiol-Ene”点击化学反应的方法的 PDMS 刷和 PDMS-*b*-PEG 嵌段共聚物刷的接枝密度分别达到 0.16 chains/nm<sup>2</sup> 和 0.14 chains/nm<sup>2</sup>。

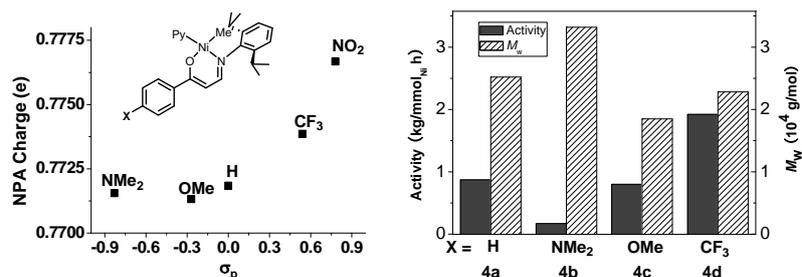
本工作的创新点主要表现在：1) 将“Thiol-Ene”点击化学反应引入大分子的加成领域；2) 将“Thiol-Ene”点击化学反应引入“接枝到表面”方法极大提高了聚合物刷的接枝率；3) 通过简单的紫外辐照时间控制，可以实现对聚合物刷厚度的控制；4) 对聚合物刷的溶剂诱导的表面重排现象进行了细致的研究。

该研究被选为 J. Polym. Sci. Pol. Chem. 杂志内封面加以报道。

19. Ligand steric and electronic effects on beta-ketiminato neutral nickel(II) olefin polymerization catalysts  
Dongpo Song, Xincui Shi, Yongxia Wang, Jixing Yang, Yuesheng Li\*  
*Organometallics*, 31(3), 966-975, 2012

中性镍烯烃聚合催化剂是一种重要的过渡金属催化剂，是烯烃催化聚合领域的研究热点之一。通过改变 β-二酮(醛)亚胺配体中取代基 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 考察配体的位阻和电子效应对催化性能的影响，希望能有效调解催化活性中心的电子结构和空间环境，从而提高烯烃配位插入反应活性、降低链转移反应速率，同时提高催化活中心的稳定性，获取新型高效中性镍催化剂。基于这种考虑，我们首先设计合成与表征了一系列 β-酮(醛)亚胺类中性镍催化剂，并系统研究了催化剂结构对催化活性、聚乙烯分子量和支化结构的影响。

研究表明，配体的位阻效应显著影响催化剂的活性和稳定性，但不是位阻越大越好，这与此前报道的各种后过渡金属催化剂成鲜明对照。DFT 计算与原位核磁跟踪实验表明，在催化剂的氧原子邻位苯环上引入邻位基团可在一定程度上抑制活性中心的双分子失活，从而提高催化剂的活性与寿命。



在上述工作基础上，我们在中性镍催化剂 **4a** 氧邻位苯环的对位引入取代 X 来考察配体电子效应对催化剂结构与性能的影响，并应用 DFT 进行了自然轨道分析，得到了 Ni 中心的 NPA 电荷数。如图所示，随 X 基团对位哈密特常数 $\sigma_p$ 的增大，Ni 中心的 NPA 电荷数不断增加、正电性逐渐加强。随后，我们系统研究了电子效应对催化性能的影响。结果表明，吸电子基团(CF<sub>3</sub>)可增加 Ni 中心正电性，有利于乙烯的配位和插入反应，从而能大大提高活性；而供电子取代基(NMe<sub>2</sub>)则会降低活性，但能提高聚乙烯的分子量。

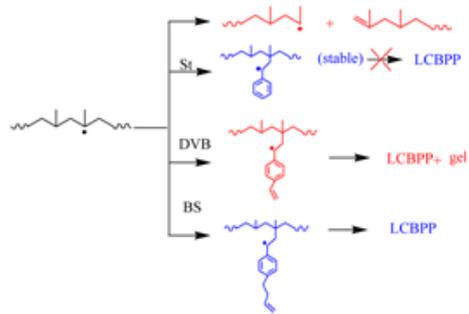
20. A new grafting monomer for synthesizing long chain branched polypropylene through melt radical reaction

Yujie Wang, Xin Wen, Dong Wan, Zhijie Zhang, Tao Tang\*

*Polymer*, 53(1), 121-129, 2012

通过自由基熔融接枝的方法制备长链支化聚丙烯 (LCB-PP) 来提高聚丙烯的熔体强度相对于高能射线辐照、原位聚合等其它方法来说，操作安全简便，易于实现大量制备。但自由基熔融接枝法也存在一定的不足：高温下自由基极易引起聚丙烯降解；自由基易引发支化单体自聚进而产生凝胶；通常支化单体的极性较强，在聚丙烯中的溶解度低，容易团聚，导致改性后的聚丙烯熔体均一性较差。

为了克服自由基熔融接枝制备 LCB-PP 的上述问题，唐涛课题组对支化单体进行了深入的研究，合成了一种新型的支化单体。该单体极性较小，在聚丙烯中的溶解度较大，不容易发生团聚现象。该单体含有两个双键，并且双键与自由基的反应活性相差很大，高活性的双键可以与 PP 大分子自由基快速反应，将容易引起聚丙烯降解的叔碳自由基转化为较为稳定的自由基从而抑制了 PP 的过度降解，低活性的双键与 PP 大分子自由基的反应速度较慢，从而抑制了含有支化单体的 PP 大分子的交联，提高了支化效率。下图为所选用的三种支化单体在自由基熔融接枝中调节作用的示意图。



(*Polymer*, 2012, 53(1), 121-129.)

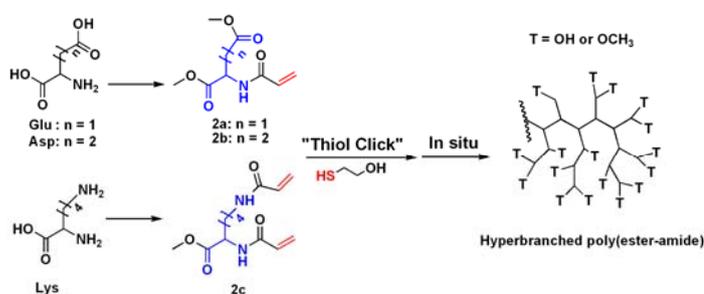
通过选用对烯丁基苯乙烯作为支化单体，成功的解决了自由基熔融接枝制备 LCB-PP 的诸多缺点，既抑制了 PP 的降解又抑制了凝胶的产生，所制备的样品在熔体拉伸时表现出明显的应变硬化现象。在不额外添加其它助剂的情况下大幅度地提高了聚丙烯的熔体强度，把高熔体强度聚丙烯（HMS-PP）的产业化生产向前推进了一大步，也为自由基熔融接枝制备 LCB-PP 提供了一种新思路。

21. Synthesis of novel hyperbranched poly(ester-amide)s based on acidic and basic amino acids via "AD plus CBB'" couple-monomer approach

Youmei Bao, Jing He, Yuesheng Li\*

*Polymer*, 53(1), 145-152, 2012

氨基酸在医药、食品、化工等行业中有重要应用，尤其是在手性合成和生物化学中，作为低廉、有效、环境友好的反应原料而被广泛使用。基于氨基酸的超支化聚合物的研究主要集中在具有 AB<sub>2</sub> 单体特点的氨基酸（其中，A 和 B 分别代表两种不同的官能团），如 L-天冬氨酸，L-谷氨酸和 L-赖氨酸三种酸碱性氨基酸的熔融聚合，得到超支化聚肽。我们利用一种特殊的“AD+CBB'”单体对法，以酸碱性氨基酸为原料，丰富了可利用的单体种类，通过“thiol-ene”化学高效制备了一系列新型的 ABB' 中间体，不经分离纯化，原位缩聚制备中等分子量氨基酸超支化聚酯酰胺。



反应初期，由于官能团的反应活性差异，双键与巯基优先发生反应，生成 ABB' 中间体，不经分离纯化，加入少量催化剂，升高反应温度即可实现原位聚合得到超支化大分子。聚合结果表明，在 Ti(OBu)<sub>4</sub> 催化剂的作用下，聚合反应能够在较低温度下，快速进行，得到支化度为 0.5 左右的中等分子量聚合物，但也正因聚合速度太快，导致所得超支化聚合物分子量分布很宽（PDI = 2~6）。其中，酸性氨基酸衍生的 ABB' 中间体的聚合速率远远高于碱性氨基酸基 ABB' 中间体，分子量也相对较高，分布更宽（PDI = 4~6）。这主要是由于 Ti(OBu)<sub>4</sub> 催化酯交换反应时，聚合反应速率与体系中酯的浓度成正比，而与醇的浓度无关。酸碱性氨基酸衍生的 ABB' 中间体在结构上最大的差别是前者包含两个酯基和一个羟基，而后者是含一个酯基和两个羟基。因此，后者的聚合速率相对较慢，同时分子量上较大的差异也可能归

因于中间体结构上的差别。

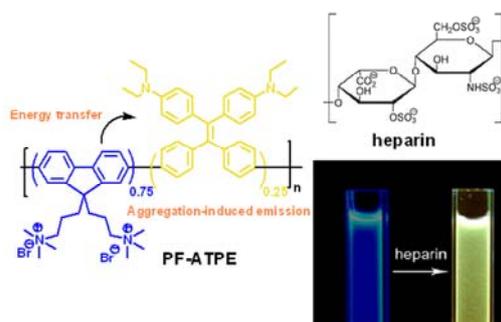
所得超支化聚合物具有较低的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 和较好的热稳定性 ( $T_d^{10\%}$ )。其中, 由同一种中间体聚合所得的超支化聚合物, DB 越高,  $T_g$  越大, 而  $T_g$  实际跟分子量关系不大。

22. Fluorescent detection of heparin by a cationic conjugated polyfluorene probe containing aggregation-induced emission units

Bowei Xu, Xiaofu Wu, Haibo Li, Hui Tong\*, Lixiang Wang\*

*Polymer*, 53(2), 490-494, 2012

目前肝素钠是最有效和临床用量最大的抗凝血药物, 主要应用于心脑血管疾病和血液透析治疗。但是, 在医疗过程中, 用药过多可致自发性出血等多种并发症。因此, 在医疗过程中准确监测肝素钠的浓度具有重要的临床意义。荧光检测是一种使用方便, 成本低廉, 输出信号强, 响应速度快的新型检测方法, 在医学以及生物检测中显示出极为广泛的应用价值。荧光增强型的水溶性探针在检测过程中可以产生新的发射峰, 大大提高探针检测的灵敏度, 甚至肉眼即可辨识。因此, 开发新型的水溶性荧光探针用于肝素钠的检测, 对科学研究以及临床应用都有重要意义。



为了进一步提高荧光探针在肝素钠检测中的灵敏度, 我们合成新型的含有TPE基团的聚芴阳离子聚电解质, PF-ATPE, 作为水溶性的荧光探针用于肝素钠的检测。TPE基团具有独特的聚集诱导发光性能, 当聚合物主链与肝素钠结合后, 会抑制TPE基团上苯环的旋转, 减少非辐射能量弛豫, 诱导TPE荧光核强烈发光。同时, 由于聚电解质—肝素钠复合物的形成, 聚电解质主链之间距离减小, 进一步增强主链间能量转移的发生, 从而使TPE的发光强度进一步增加, 提高灵敏度。这种新型荧光聚电解质PF-ATPE对肝素钠的检出限可低至30nM, 并且在0—0.7  $\mu$ M肝素钠浓度范围内表现出非常好的线性关系。

23. Effect of leaving group in dithiocarbamates on mediating melt radical reaction during preparing long chain branched polypropylene

Haiping Xing, Zhiwei Jiang\*, Zhenjiang Zhang, Jian Qiu, Yanhui Wang, Li Ma, Tao Tang\*

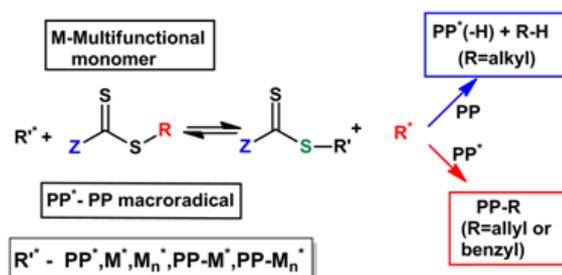
*Polymer*, 53(4), 947-955, 2012

等规聚丙烯(PP)因其具有优异的物理机械性能被广泛应用于汽车、家电等领域, 已成为

目前需求增长速度最快的热塑性树脂之一。但无论是通过 Ziegler-Natta 催化剂还是茂金属催化剂制备的商业化 PP 均为线性结构，导致其熔体强度低且熔体在拉伸情况下无应变硬化现象，极大地限制了 PP 在吹塑、热成型加工、挤出涂覆、发泡等方面的应用。通过在 PP 主链上引入长链支化结构是提高 PP 熔体强度最有效的方法。长链支化聚丙烯 (LCBPP) 的制备方法有：反应挤出、电子束辐照、丙烯与大分子单体共聚等。其中反应挤出的方法要求简单，较易进行工业化。但是在反应挤出改性过程中存在两个副反应，PP 的降解和支化单体的自聚，导致最终制品的性能下降。

唐涛课题组探索了采用 RAFT 技术调控 PP 大分子熔体自由基反应的可行性。合成了三种不同离去基团的二硫代氨基甲酸酯化合物，通过离去基团的化学结构调整二硫代氨基甲酸酯产生双硫酯自由基的难易，希望一方面可以抑制 PP 的降解，另一方面减少支化单体的自聚，提高支化单体利用率，提高支化效率。结果表明不同的二硫代氨基甲酸酯类化合物效果不同的原因主要是 C-S 键的断裂能不同，因此形成中间休眠种的反应的效率是不同的，导致其对 PP 降解抑制能力是不同的。相应的支

化单体的均聚反应也受二硫代氨基甲酸酯类化合物结构的作用，支化单体的自聚程度减小。当离去基团为烯丙基时，C-S 键的断裂能相对较小，此时调控效果最好。提出并证明了二硫代氨基甲酸酯类化合物在 PP 熔融接枝体系中的调控作用机理。



(*Polymer*, 2012, 53, 947-955)

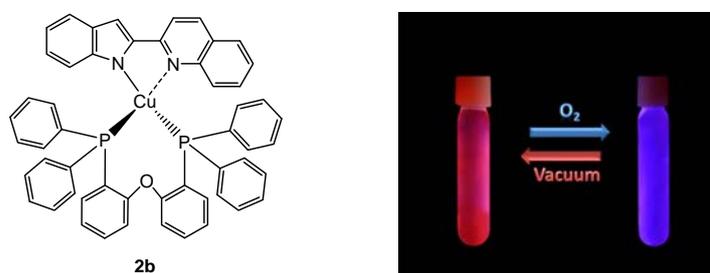
#### 24. Neutral cuprous complexes as ratiometric oxygen gas sensors

Xiaohui Liu, Wei Sun, Luyi Zou, Zhiyuan Xie, Xiao Li\*, Canzhong Lu, Lixiang Wang, Yanxiang Cheng\*  
*Dalton T.*, 41(4), 1312-1319, 2012

在工业生产、环境监测、医疗分析等工作和生活领域均需要进行氧气探测，其监测方法可分为化学和物理两种。相对于化学方法，物理方法由于使用仪器设备而使得初期投入较高，但其可以重复使用、不发生化学反应且具有长的使用寿命，因而能够应用于更广泛的领域。具有磷光特性的过渡金属配合物比有机染料更适合于制作氧气传感器，因为氧分子的基态通常为三重态，更有利于能量转移而使光谱发生变化。如贵金属 Ru(II)或 Ir(III)的配合物表现出了良好的选择性、灵敏度和可逆性。廉价金属铜配合物 Cu(I)由于具有与钌配合物 Ru(II)相似

的 MLCT 跃迁也可用作氧气监测，然而激发态为平面四方构型的离子型铜配合物 Cu(I) 易受环境中亲核试剂包括抗衡阴离子的进攻而导致荧光猝灭，从而降低荧光量子产率与灵敏度。有效的改善方法是合成包含大体积抗衡阴离子的低亲核性配合物，这种离子型配合物对分子氧表现出高的灵敏度，检测性能甚至优于钕配合物。然而更好的选择应该是合成中性铜配合物，以期完全避免由于抗衡离子存在而导致的荧光淬灭。

本课题组的前期工作已经证明，相同骨架结构的中性铜配合物与离子型配合物具有相似的发光性能，而且前者比后者有更有效的磷光发射，但在酸或碱存在下，中性配合物与离子型配合物可以相互转化，因此，合成“纯”中性、且具有磷光发射的铜配合物可能获得更好发光性能的磷光材料。



本工作中，我们合成了以2-(2'-吡啶基)咪唑(Hpyin)和2-(2'-喹啉基)咪唑(Hquin)为配体，三苯基膦(PPh<sub>3</sub>)和双(2-二苯基膦)苯醚(DPEphos/POP)为辅助配体的四种中性铜配合物。在对配合物光物理特性测试的过程中，我们发现该系列配合物的发射光谱对氧气具有快速响应，响应时间<4 s，荧光恢复时间<15 s，610 nm处最大淬灭响应比 $I_0/I_{100} = 2.65$ 。同时配合物还具有比率荧光传感特性，检测氧气时610 nm处的红光发射峰迅速降低，同时410 nm附近的蓝色荧光立即出现，最大响应比率 $I_{410}/I_{610}$ 达到3.2。通过与自由配体和配体钠盐的发射光谱比较，410nm处的蓝光发射归属为咪唑自由基的发射。传感机理是配合物在氧气作用下发生能量与电子转移的协同作用，伴随产生咪唑自由基的过程。利用配合物[Cu(quin)(DPEphos)](2b)制备的氧气传感薄膜在达到稳定后，连续测试3h，可以一直保持可逆的传感特性(荧光强度损失<1%)。

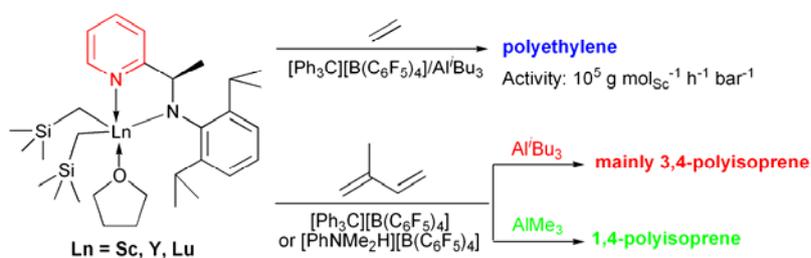
25. Rare-earth metal bis(alkyl)s that bear a 2-pyridinemethanamine ligand: Dual catalysis of the polymerizations of both isoprene and ethylene

Zhongbao Jian, Dongmei Cui\*

*Dalton T.*, 41(8), 2367-2373, 2012

一种稀土催化剂能同时催化共轭双烯烃和 $\alpha$ -烯烃均聚合一直以来都是高分子聚合领域的一个挑战。本文选取吡啶胺基类型配体  $C_5H_4N-CH(Me)-NHC_6H_3(Pr)_2$ ，通过与稀土三烷基配合物的酸碱反应，合成了一系列吡啶胺基稀土金属双烷基配合物

$[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}(\text{Me})-\text{NC}_6\text{H}_3(\text{Pr})_2]\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$  ( $\text{Ln} = \text{Sc}$  (**1**),  $\text{Y}$  (**2**),  $\text{Lu}$  (**3**))。在有机硼盐  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  的作用下, 所有合成的配合物能够以较高的活性催化异戊二烯聚合, 所得到的聚异戊二烯以 3,4 结构为主。特别对于钇的催化体系, **2**/ $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , 其呈现了活性聚合的模式。然而当使用  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  作为助催化剂时, 仅仅 **2**/ $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  体系能够催化异戊二烯聚合, 所得聚异戊二烯仍以 3,4 结构为主。进一步增加烷基铝 ( $\text{AlR}_3$ ,  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}$ ) 到上述的二元催化体系中, 我们发现  $\text{AlMe}_3$  的增加能够使聚合得到的聚异戊二烯结构发生显著改变, 由原来的 3,4 结构 (60%-66%) 转变为 1,4 结构 (89%-95%), 这种现象是不常见的。此外, 通过使用 **1**(Sc)/ $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ /10  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  三元催化体系, 我们也成功实现了乙烯的较高活性聚合, 所获得的聚乙烯具有窄的分子量分布, 但数均分子量较低。这种一种稀土催化剂能同时催化异戊二烯和乙烯均聚合是稀少的。



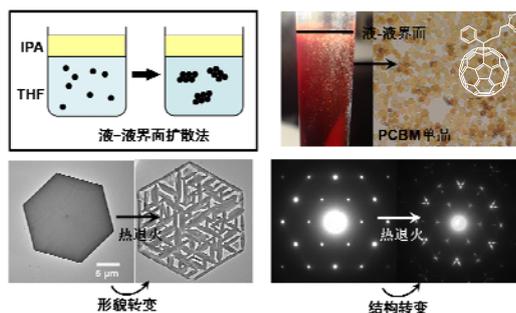
26. Solvated crystals based on [6,6]-phenyl-c-61-butyric acid methyl ester (PCBM) with the hexagonal structure and their phase transformation

Lidong Zheng, Yanchun Han\*

*J. Phys. Chem. B*, 116(5), 1598-1604, 2012

PCBM 是一种优良的 N 型有机半导体材料, 被广泛应用到聚合物太阳能电池及有机场效应晶体管中。由于在有机半导体材料中载流子是在分子间进行传输的, 材料的载流子迁移率对晶体中分子堆积方式具有很强的依赖性。因此, PCBM 单晶的制备及晶体结构的研究对建立 PCBM 分子间相互作用与其光电性能的关系, 及构筑基于 PCBM 单晶的高载流子迁移率器件具有十分重要的意义。然而, 由于有机分子间弱的相互作用力, PCBM 单晶的生长十分困难。

针对这一问题, 本课题组将液-液界面扩散法应用到 PCBM 单晶的制备中, 不但得到了具有六方结构的 PCBM 单晶, 而且发现了 PCBM 晶体结构对结晶中所采用溶剂的依赖关系。此外, 我们还发现了六方 PCBM 单晶在热退火条件下发生的结晶-结晶相转变, 其具体结果如下:



首先, 我们采用液-液界面扩散法利用 PCBM 非溶剂向 PCBM 溶液中逐步扩散的方法诱导 PCBM 在液-液界面处结晶。通过这种方法, 我们制备出了形状规则、生长完善的六方 PCBM 单晶。其次, 我们研究了结晶条件对 PCBM 晶体结构及形貌的影响。我们发现由于结晶过程中溶剂分子会渗透到 PCBM 晶格中并参与结晶, 导致 PCBM 晶体结构具有很强的溶剂依赖性, 只要当所采用溶剂为四氢呋喃、氯仿、二氧六环及噻吩时, 才能得到六方的 PCBM 晶体。最后, 我们发现这种六方 PCBM 晶体并不稳定, 在热退火条件下会发生结构及形貌的转变。转变后所形成的针状晶体仍然保持着六方 PCBM 晶体的外形及六方对称的排列。这说明一方面, 针状 PCBM 晶体是一种较六方 PCBM 晶体更为稳定的结构; 另一方面, 六方 PCBM 晶体对针状 PCBM 晶体的生长具有模版作用。

27. Weak epitaxy growth of phthalocyanine on inducing layers of fluorinated 5,5

"-bis(biphenyl-4-yl)-2,2':5',2''-terthiophene

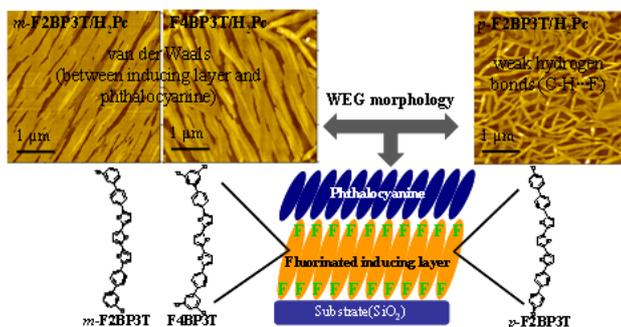
Xiaolan Qiao, Lizhen Huang, Jidong Zhang, Hongkun Tian, Yanhou Geng, Donghang Yan\*

*J. Phys. Chem. B*, 116(6), 1812-1818, 2012

弱外延生长方法可以实现高品质有机薄膜的制备, 基于这种方法制备出的薄膜在有机电子学领域显示出巨大的应用潜力。在弱外延方法中, 诱导层材料的选择直接决定了外延层分子的生长行为和薄膜质量。因此, 进一步拓宽诱导层材料窗口研究外延薄膜生长机理是必要的。采用联苯封端的棒状分子作为诱导层时, 其表面均有氢原子组成, 外延层(酞菁)分子与这类诱导层之间是范德华作用力(C-H...H), 基于这类诱导层的弱外延生长机理已经得到了深入的研究, 表面沟道效应和晶格匹配效应主导薄膜成核生长。

为进一步研究弱外延生长机理, 本工作引入了一系列含氟的以氟苯基封端的棒状分子(间位氟取代的 *m*-F2BP3T, 间位双氟取代的 F4BP3T, 对位氟取代的 *p*-F2BP3T)作为诱导层(分子式见下图), 研究了平面酞菁的生长行为和外延机理。与非氟代联苯封端诱导层相比, 酞菁分子与含氟诱导层之间可能由于存在弱氢键作用(C-H...F)而使两者间作用力增强。结果显示, H<sub>2</sub>Pc 在单分子层 *m*-F2BP3T 和 F4BP3T 上形成高取向薄膜, 而在单分子层 *p*-F2BP3T 上表现为无规取向的网络状薄膜(如下图所示), 这与 H<sub>2</sub>Pc 和 *p*-F2BP3T 之间可能由于存在弱氢键作用而使得分子-基底间作用力增强有关。另一方面, H<sub>2</sub>Pc 在双层 *p*-F2BP3T 上形成的是有

公度外延生长的单一取向的薄膜。这样的结果说明分子-基底间作用力增强后，分子沿表面沟道扩散形成取向核的能力减弱，同时，对晶格失配的上限值要求也更加严格了，只有当晶格失配度小于某一临界值时，晶格匹配效应才会重新主导分子成核生长。在  $H_2Pc/p\text{-F2BP3T}$  体系中，晶格失配临界值应该是 5%。



工作创新点主要表现在：研究了分子-基底间作用力增强后的酞菁薄膜弱外延生长机理，进一步丰富了有机薄膜外延生长现象。

## 二、学术交流

### 高分子科学前沿报告

#### 第十九讲

报告题目：高分子薄膜太阳能电池研究进展

报告人：谢志元 研究员

单位：高分子物理与化学国家重点实验室

报告时间：2012 年 2 月 24 日（星期五）下午 15:00



### 高分子科学系列讲座

#### NO. PSLAB123-PS2012-01

报告题目：高分子胶体玻璃

报告人：张泽新 教授

单位：苏州大学软凝聚态物理及交叉研究中心

报告时间：2012 年 1 月 10 日（星期二）上午 9:30



☉ 报告时间：2012 年 1 月 10 日（星期二）上午 9:30

**NO. PSLAB124-PS2012-02**

报告题目：Smart Block Copolymers for Theranostics

报告人：Prof. Doo Sung Lee

单位：SUNGKYUNKWAN University, Korea



**NO. PSLAB125-PS2012-03**

报告题目：Functional Thin Film Platforms and Intelligent Hybrid Materials

报告人：Prof. Kookheon Char

单位：Seoul National University, Korea



## 学术交流活动

☉ **CIAC-IAM Bilateral Workshop in Organic Electronics Workshop, 2012.02.10, HONGKONG**

1. 王利祥, Phosphorescent Dendrimers and Polymers for PLED
2. Beng ONG, Singapore, Enabling Materials for Printed TFTs – A Decade of Progress
3. 闫东航, Organic heterojunctions and applications in OPV cells
4. Wai Yeung WONG, HKBU, Organometallics for Energy Conversion in Organic Solar Cells and OLEDs
5. 韩艳春, Surface Morphology and Patterning of Conjugated Polymers
6. Shu Kong SO, HKBU, Charge transport studies of semiconducting polymers and their bulk heterojunction blends

