

# 第一季度工作报告

## (2013.01-2013.03)

<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.....	5
二、学术交流.....	34
高分子科学系列讲座.....	34
高分子科学前沿系列讲座.....	35

高分子物理与化学国家重点实验室（长春）

2013年05月05日

## 一、研究工作进展

实验室 2013 年一季度在 Adv. Mater., Energ. Environ. Sci., Small, J. Phys. Chem. Lett., J. Mater. Chem., Chem-Eur. J., Macromolecules, J. Phys. Chem. C, ACS Appl. Mater. Inter., Org. Electron., Organometallics, J. Polym. Sci. Pol. Chem., Dalton T., J. Phys. Chem. B, Phys. Chem. Chem. Phys., Chem. Eng. J., Colloids. Surf. B, Polymer 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 31 篇(实验室为第一单位)。

### 主要论文

1. ABAB-symmetric tetraalkyl titanyl phthalocyanines for solution processed organic field-effect transistors with mobility approaching  $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$   
Shaoqiang Dong, Cheng Bao, Hongkun Tian\*, Donghang Yan, Yanhou Geng\*, Fosong Wang  
Adv. Mater., 25(8), 1165-1169, 2013
2. A high-performance room-temperature NO<sub>2</sub> sensor based on an ultrathin heterojunction film  
Shiliang Ji, Haibo Wang, Tong Wang, Donghang Yan\*  
Adv. Mater., 25(12), 1755-1760, 2013
3. Organic dye-sensitized solar cells with a cobalt redox couple: Influences of pi-linker rigidification and dye-bath solvent selection  
Ning Cai, Renzhi Li, Yinglin Wang, Min Zhang, Peng Wang\*  
Energ. Environ. Sci., 6(1), 139-147, 2013
4. Large-area 2D gold nanorod arrays assembled on block copolymer templates  
Zhicheng Liu, Haiying Huang\*, Tianbai He\*  
Small, 9(4), 505-510, 2013
5. Tailored parallel graphene stripes in plastic film with conductive anisotropy by shear-induced self-assembly  
Cui Mao, Jinrui Huang, Yutian Zhu \*, Wei Jiang\*, Qingxin Tang, Xiaojing Ma  
J. Phys. Chem. Lett., 4(1), 43-47, 2013

6. Detection of explosives with porous xerogel film from conjugated carbazole-based dendrimers  
Zicheng Ding, Qiaoqiao Zhao, Rubo Xing, Xingdong Wang, Junqiao Ding, Lixiang Wang,  
Yanchun Han\*  
J. Mater. Chem., 1(4), 786-792, 2013
7. Polymer thin films for antireflection coatings  
Xiao Li, Xinhong Yu, Yanchun Han\*  
J. Mater. Chem., 1(12), 2266-2285, 2013
8. 1,1-Bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexane for fast response organic photodetectors with high  
external efficiency and low leakage current  
Dezhi Yang, Dongge Ma\*  
J. Mater. Chem., 1(10), 2054-2060, 2013
9. Luteinizing-hormone-releasing-hormone-containing biodegradable polymer micelles for enhanced  
intracellular drug delivery  
Rui Wang, Xiuli Hu\*, Jun Yue, Wenjing Zhang, Liying Cai, Zhigang Xie, Yubin Huang, Xiabin Jing  
J. Mater. Chem., 1(3), 293-301, 2013
10. Inhibition of orthotopic secondary hepatic carcinoma in mice by doxorubicin-loaded electrospun  
polylactide nanofibers  
Shi Liu, Guangyuan Zhou\*, Daxin Liu, Zhigang Xie, Yubin Huang, Xue Wang, Wenbin Wu,  
Xiabin Jing\*  
J. Mater. Chem., 1(1), 101-109, 2013
11. Controlled chain-scission of polybutadiene by the schwartz hydrozirconation  
Jun Zheng, Yichao Lin, Feng Liu, Haiying Tan, Yanhui Wang, Tao Tang\*  
Chem-Eur. J., 19(2), 540-547, 2013
12. Structural evolution of ethylene-octene copolymers upon stretching and unloading  
Yingying Sun, Lianlian Fu, Zhonghua Wu, Yongfeng Men\*  
Macromolecules, 46(3), 971-976, 2013
13. Tensile deformation of polybutene-1 with stable form I at elevated temperature  
Yaotao Wang, Zhiyong Jiang, Zhonghua Wu, Yongfeng Men\*  
Macromolecules, 46(2), 518-522, 2013

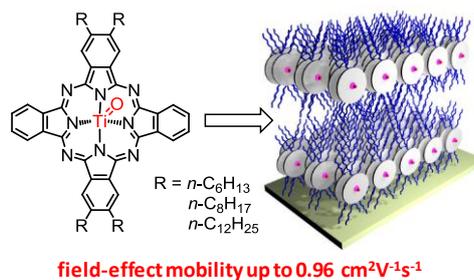
14. Femtosecond spectroscopic study of photoinduced charge separation and recombination in the donor-acceptor co-oligomers for solar cells  
Bingrong Gao, Jianfei Qu, Yan Wang, Yingying Fu, Lei Wang, Qidai Chen, Hongbo Sun , Yanhou Geng, Haiyu Wang\*, Zhiyuan Xie\*  
J. Phys. Chem. C, 117(9), 4836-4843, 2013
15. Ultrathin nondoped emissive layers for efficient and simple monochrome and white organic light-emitting diodes  
Yongbiao Zhao, Jiangshan Chen, Dongge Ma \*  
ACS Appl. Mater. Inter., 5(3), 965-971, 2013
16. Morphology-dependent electroluminescence in poly(N-vinyl carbazole)-based multi-component single emissive layer polymer light-emitting diodes  
Lihui Liu, Baohua Zhang\*, Zhiyuan Xie\*, Junqiao Ding, Lixiang Wang  
Org. Electron., 14(1), 55-61, 2013
17. Rare-earth-metal complexes bearing phosphazene ancillary ligands: structures and catalysis toward highly trans-1,4-selective (Co)polymerizations of conjugated dienes  
Weifeng Rong, Dongtao Liu, Huiping Zuo, Yupeng Pan, Zhongbao Jian, Shihui Li, Dongmei Cui \*  
Organometallics, 32(5), 1166-1175, 2013
18. Highly efficient ethylene/norbornene copolymerization by o-Di(phenyl)phosphanylphenolate-based half-titanocene complexes  
Xiaoyan Tang, Yongxia Wang, Baixiang Li, Jingyu Liu\*, Yuesheng Li  
J. Polym. Sci. Pol. Chem., 51(7), 1585-1594, 2013
19. Novel vanadium(III) complexes with tridentate phenoxy-phosphine [O,P(=O),O] ligands: synthesis, characterization, and catalytic behavior of ethylene polymerization and copolymerization with 10-undecen-1-ol  
Senwang Zhang, Guibao Zhang, Lingpan Lu, Yuesheng Li\*  
J. Polym. Sci. Pol. Chem., 51(4), 844-854, 2013

20. Synthesis of well-defined comb-like graft (co)polymers by nucleophilic substitution reaction between living polymers and polyhalohydrocarbon  
Yichao Lin, Jun Zheng, Feng Liu, Tao Tang\*  
J. Polym. Sci. Pol. Chem., 51(7), 1664-1671, 2013
21. ZIF-8 crystal coatings on a polyimide substrate and their catalytic behaviours for the Knoevenagel reaction  
Rizhe Jin, Zheng Bian\*, Jizhen Li, Mengxian Ding, Lianxun Gao\*  
Dalton T., 42(11), 3936-3940, 2013
22. Monochloro non-bridged half-metallocene-type zirconium complexes containing phosphine oxide-(thio)phenolate chelating ligands as efficient ethylene polymerization catalysts  
Xiaoyan Tang, Yongxia Wang, Sanrong Liu, Jingyu Liu\*, Yuesheng Li  
Dalton T., 42(2), 499-506, 2013
23. Monte carlo study of polyelectrolyte adsorption on mixed lipid membrane  
Xiaozheng Duan, Ran Zhang, Yunqi Li, Tongfei Shi\*, Lijia An, Qingrong Huang  
J. Phys. Chem. B, 117(4), 989-1002, 2013
24. Polymer-regulated epitaxial crystallization of methanofullerene on mica  
Lidong Zheng, Jiangang Liu, Yanchun Han\*  
Phys. Chem. Chem. Phys., 15(4), 1208-1215, 2013
25. Catalytic conversion of linear low density polyethylene into carbon nanomaterials under the combined catalysis of Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and poly(vinyl chloride)  
Jiang Gong, Kun Yao, Jie Liu, Xin Wen, Xuecheng Chen, Zhiwei Jiang, Ewa Mijowski, Tao Tang\*  
Chem. Eng. J., (215), 339-347, 2013
26. Functionalized polypropylene non-woven fabric membrane with bovine serum albumin and its hemocompatibility enhancement  
Chang Zhang, Jing Jin, Jie Zhao, Wei Jiang\*, Jinghua Yin\*  
Colloids. Surf. B, (102), 45-52, 2013

27. Improved biocompatibility of poly(styrene- b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene) elastomer by a surface graft polymerization of hyaluronic acid.  
Xiaomeng Li, Shifang Luan\*, Hengchong Shi, Huawei Yang, Lingjie Song, Jing Jin, Jinghua Yin\*, Paola Stagnaro  
Colloids. Surf. B, 102, 210-217, 2013
28. Nano-fibrils formation of pBTTT via adding alkylthiol into solutions: Control of morphology and crystalline structure  
Haiyang Wang, Jiangang Liu, Yanchun Han\*  
Polymer, 54(2), 948-957, 2013
29. Fabrication of gold nanoparticles through autoreduction of chloroaurate ions by thermo- and pH-responsive amino acid-based star-shaped copolymers  
Youmei Bao, Guorong Shen, Hewen Liu, Yuesheng Li\*  
Polymer, 54(2), 652-660, 2013
30. Preparation and characterization of long chain branched polypropylene mediated by different heteroaromatic ring derivatives  
Dong Wan, Li Ma, Haiping Xing, Lu Wang, Zhenjiang Zhang, Jian Qiu, Guangchun Zhang, Tao Tang\*  
Polymer, 54(2), 639-651, 2013
31. Insight into lamellar crystals of monodisperse polyfluorenes - Fractionated crystallization and the crystal's stability  
Chengfang Liu, Qilin Wang, Hongkun Tian, Jian Liu, Yanhou Geng, Donghang Yan\*  
Polymer, 54(3), 1251-1258, 2013

## 主要进展

1. **ABAB-symmetric tetraalkyl titanil phthalocyanines for solution processed organic field-effect transistors with mobility approaching  $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$**   
**Shaoqiang Dong, Cheng Bao, Hongkun Tian\*, Donghang Yan, Yanhou Geng\*, Fosong Wang**  
**Adv. Mater., 25(8), 1165-1169, 2013**



*Adv. Mater.*, 25(8), 1165-1169. (2013)

酞菁衍生物是一类二维共轭分子，其重组能非常小，具有成为溶液加工型高迁移率半导体材料的先天优势。但文献中报道的可溶性酞菁衍生物迁移率普遍偏低，这可能是由于：（1）分子一般具有一维 $\pi$ 堆积的结晶结构特征，限制了载流子在多晶薄膜中的传输；（2）致溶基团的引入虽然提高了溶解性，但使分子间 $\pi$ - $\pi$ 作用面积减小。针对以上问题，我们提出了以具有二维 $\pi$ 堆积结晶特征的轴向取代酞菁为核发展可溶性酞菁衍生物的研究思路，在前期工作中（*Chem. Commun.*, 2009, 3086; *Adv. Mater.*, 2011, 23, 2850-2854.）发现当烷基链分布在酞菁的四个苯环上，薄膜中部分烷基链不可避免地穿插在由酞菁核组成的半导体层中，不仅影响分子的堆积结构，而且影响载流子的传输，因此需要重新进行分子结构设计，使烷基链在薄膜中位于半导体层间。基于这一概念，我们设计与合成了系列ABAB型四烷基取代的酞菁氧钒（OVPc）和酞菁氧钛（OTiPc）（如图所示），发现该类分子的结晶结构与我们的预期相近，例如，OTiPc-C6分子在层内遵循二维滑移 $\pi$ 堆积模式，凹对间和凸对间的 $\pi$ - $\pi$ 距离分别为3.28和3.36 Å，烷基链位于半导体层间，形成层状结构。OVPc-C6具有相似的分子堆积结构，只是 $\pi$ - $\pi$ 距离较大，凹对间和凸对间的 $\pi$ - $\pi$ 距离分别为3.32和3.46 Å。采用溶液旋涂制备的薄膜经较低热退火（80-120 °C）处理，即可获得分子采取与单晶中分子堆积模式相一致的edge-on二维 $\pi$ 排列的高有序薄膜。在此基础上，制备了底栅-顶接触型薄膜晶体管（OTFT）器件，OTFT迁移率比烷基链分布在四个苯环上时有了大幅提高，ABAB型四烷基取代的OVPc的迁移率可达 $0.40 \text{ cm}^2/\text{V s}$ ，是非外围四烷基取代酞菁氧钒的3倍；而ABAB型四烷基取代的OTiPc由于具有较短的 $\pi$ - $\pi$ 堆积距离，迁移率更高，达到 $0.96 \text{ cm}^2/\text{V s}$ 。这是目前溶液加工型盘状半导体OTFT迁移率的最高值。

## 2. A high-performance room-temperature NO<sub>2</sub> sensor based on an ultrathin heterojunction film

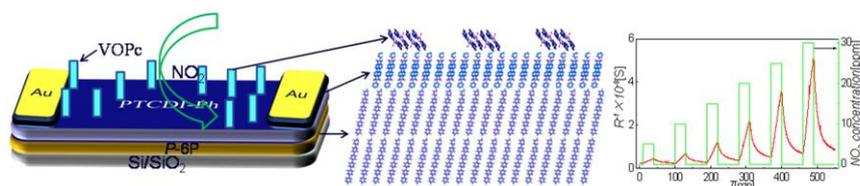
Shiliang Ji, Haibo Wang, Tong Wang, Donghang Yan\*

*Adv. Mater.*, 25(12), 1755-1760, 2013

随着环境问题日益严重，对污染气体的检测日益受到重视。尤其是在室温条件下检测气

体一直都是气体检测中的难题。本文利用超薄高有序异质结薄膜实现一种具有快速响应回复、好的稳定性的室温二氧化氮气体检测器件。

PTCDI-Ph 和 *p*-6P 是两类不对二氧化氮敏感的材料，但通过合适的生长方法和不对称的异质结搭配实现了室温条件下对二氧化氮的检测。PTCDI-Ph 被 *p*-6P 外延生长后，生长行为发生重大转变，由树叶状晶体转变成条状晶体，堆积更好，表面更平滑，并形成更多的空隙。连续的条状晶体薄膜非常有利于载流子的传输，这使薄膜在很薄的情况下就可以达到较高的电导，更多的空隙有利于二氧化氮进出敏感膜，使吸附解吸附过程加快。另一方面，*p*-6P 与 PTCDI-Ph 之间能够发生电荷转移，电子累计在 PTCDI-Ph 层中，空穴累计在 *p*-6P 层中，同时电子空穴会大量出现在异质结界面处。利用不对称结构(*p*-6P 为 5 nm, PTCDI-Ph 只有 1 nm 约一个分子层)，使电子在 PTCDI-Ph 层中的累计特别集中，密度很大，而 PTCDI-Ph 又在上层，测试电压为 1V 时，结对出现在异质结界面处电子空穴对很难分离，当强氧化性气体二氧化氮经过敏感膜时却会很方便的带走电子，交换电荷的过程在表面就可以完成，使响应回复快速完成。更可贵的是异质结器件在长期的稳定性可反复测量的可靠性上都有很好的表现。器件的相对响应强度随气体浓度的增加线性增加，器件一段时期内的测量表现出好的可重复性，使这类器件在低浓度的二氧化氮检测上应用成为可能。而进一步通过生长适量的 VOPc，使 VOPc 与 PTCDI-Ph 构成另一组异质结构，电子进一步累计在 PTCDI-Ph 层中，使器件的敏感性提高五倍。



这类器件克服了室温检测不回复的缺点，在室温条件下无需任何外界条件仅靠合适的异质结搭配就实现了对二氧化氮的检测，这表明除了寻找更加优秀的气敏材料外通过合适的器件加工方法也可以实现室温气体检测。

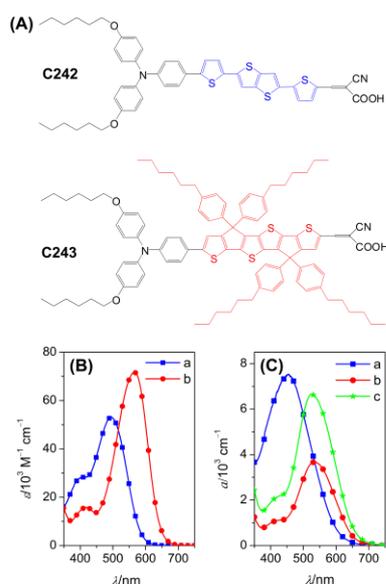
### 3. Organic dye-sensitized solar cells with a cobalt redox couple: Influences of pi-linker rigidification and dye-bath solvent selection

Ning Cai, Renzhi Li, Yinglin Wang, Min Zhang, Peng Wang\*

Energ. Environ. Sci., 6(1), 139-147, 2013

有机 D- $\pi$ -A 染料的研究对于进一步提高染料敏化太阳能电池的经济性具有重要的意义，目

前该类染料的效率还不够高，仅达到 10%。在前期工作中(*J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 4461)，我们发现使用电子骨架刚性的共轭单元可以改善 D- $\pi$ -A 染料的光吸收能力。为了进一步减小染料能隙，在本文中我们仍以双己氧基三苯胺和氰基丙烯酸为电子给体和电子受体(*J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 19770)，通过使用更大的刚性电子骨架 CPDTTT，合成出有机给受体染料 C243（如图）。相对于以刚性差的 DTTT 为共轭单元的参比染料(C242)，C243 的摩尔吸收系数更高，能隙更小。研究发现共轭单元平面化诱导的基态氧化电位的负移和激发态氧化电位的正移并不影响染料/二氧化钛/电解质界面的长程电荷分离效率，这可能与 C243 长的激发态寿命和在二氧化钛表面形成的良性微结构有关。我们还进一步考察了染色液溶剂依赖的染料负载量对器件光吸收、界面多通道电荷转移及光伏特性的影响，揭示了半导体纳晶中的光生电子寿命与其表面染料分子层平均厚度的正关联。

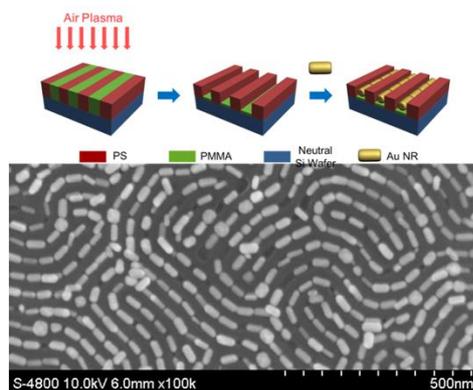


#### 4. Large-area 2D gold nanorod arrays assembled on block copolymer templates

Zhicheng Liu, Haiying Huang\*, Tianbai He\*

*Small*, **9**(4), 505-510, 2013

纳米粒子在小于 50 nm 的尺度下自组装形成有序规则阵列结构一直是纳米科技关注和研究的重点领域。而嵌段共聚物微相分离形成的丰富形貌，为研究纳米粒子在小于 50 nm 环境下的自组装行为提供了一个理想的模板体系。然而，由于聚合物本身的疏水性质和纳米粒子水溶液的较大表面张力，水溶性的纳米粒子很难在聚合物模板表面有序组装。



我们利用嵌段共聚物 PS-*b*-PMMA 的微相分离结构结合等离子体刻蚀技术可以获得深度可控且表面亲水的纳米沟槽模板，通过调节纳米粒子水溶液的浓度，各向异性的金纳米棒由于毛细力的主导作用而被“镶嵌”在模板沟槽中，在这种小于 50 nm 的受限尺度下，我们成功的构筑了金纳米粒子的二维有序阵列。由于刻蚀后的模板表面具有亲水性，同时考虑到许多常见的金属纳米粒子是在水溶液中合成，因此这种方法避免了纳米粒子从水相转移到有机相的步骤，使得纳米粒子的合成与组装更加安全，快捷和环保。我们还在保留原有纳米阵列的情况下，通过进一步的等离子体刻蚀将嵌段共聚物模板除去，实现了纳米粒子阵列向金属纳米线的转变。

## 5. Tailored parallel graphene stripes in plastic film with conductive anisotropy by shear-induced self-assembly

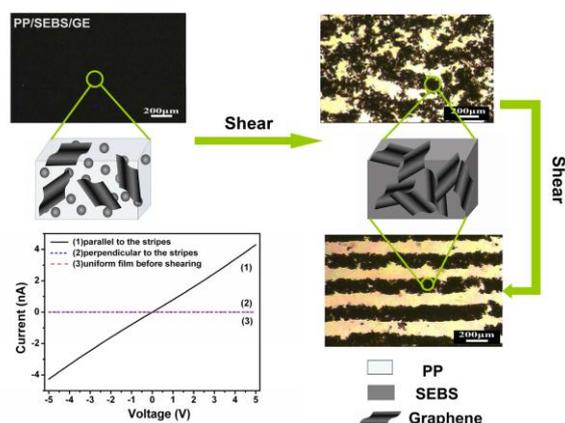
Cui Mao, Jinrui Huang, Yutian Zhu \*, Wei Jiang\*, Qingxin Tang, Xiaojing Ma

J. Phys. Chem. Lett., 4(1), 43-47, 2013

目前制备的导电复合材料中，导电填料往往无规分布在聚合物基体中，复合材料具有导电各向同性。然而，具有有序结构的材料在有机电子器件、分子过滤、组织工程等方面具有广泛的应用价值，制备结构有序材料已经成为当前材料研究领域的一个热点。然而，如果能使导电纳米填料在聚合物基体中组装取向形成规整有序结构，不仅可以减少其用量，降低材料的成本，而且可以使材料具有显著的各向异性，包括光学、机械性能、电学、导热等各向异性性能。目前，通过磁场诱导组装、电场诱导组装、嵌段共聚物与纳米粒子共组装、模版合成、机械力诱导等手段可以使纳米填料在聚合物基体中组装形成有序结构。然而迄今为止，仅有非常少量研究工作能通过上述方法将具有导电功能的纳米粒子在聚合物基体中组装形成规整有序的结构。

在本工作中，我们通过剪切流场的诱导作用，石墨烯纳米片在丁烯共聚-聚苯乙烯嵌段共

聚物 (poly(styrene-ethylene/butadiene-styrene), SEBS) 的黏合作用下自发地在聚丙烯 (polypropylene, PP) 中组装形成非常规则的平行条形结构。由于石墨烯组装形成规则的平行条形结构, 电学性能测试表明平行于石墨烯条带方向的电阻率约为  $3.5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{m}$ , 而垂直于石墨烯条带方向的电阻率高达  $5.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{m}$ , 与平行方向相比高了 4 个数量级, 材料具有显著的导电各向异性, 如图所示:



## 6. Detection of explosives with porous xerogel film from conjugated carbazole-based dendrimers

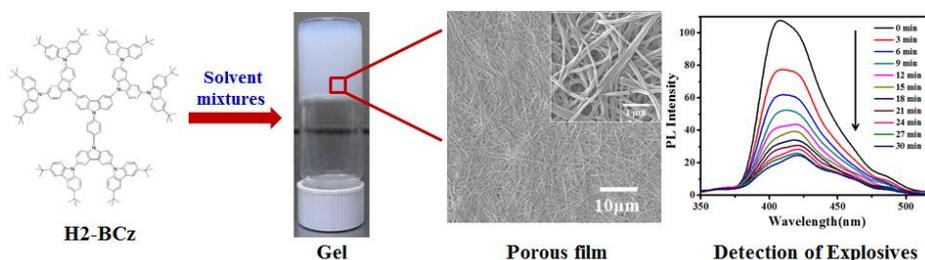
Zicheng Ding, Qiaoqiao Zhao, Rubo Xing, Xingdong Wang, Junqiao Ding, Lixiang Wang,  
 Yanchun Han\*

J. Mater. Chem., 1(4), 786-792, 2013

作为一种单分散性的三维有序的大分子化合物, 树枝状分子以其独特的分子结构和功能, 被广泛用于生物医药、催化剂、光电材料和传感等领域。分子自组装制备超分子组装体是实现树枝状分子不同功能的有效途径。通过改变树枝状分子的内核、树枝和外围基团, 可有效的改变树枝状分子间的非共价键相互作用, 如氢键、 $\pi$ - $\pi$  相互作用、范德华力等, 来获得不同功能的组装体结构。在树枝状分子自组装研究中, 构建基于树枝状分子的超分子凝胶, 引起了人们的广泛关注。树枝分子凝胶因子 (含树枝单元和树枝状分子) 作为低分子量的有机凝胶因子和高分子凝胶因子的桥梁, 兼具小分子的分子结构确定和高分子含多个重复功能基团的特点。对于基于柔性分子的树枝分子凝胶因子, 已有广泛的研究和报道。然而, 但对于刚性共轭树枝分子的组装行为的研究仅限于聚亚苯基和噻吩树枝的薄膜组装行为研究, 而对于共轭树枝分子凝胶化行为则未有报道。

在本部分工作中, 我们发现基于咪唑的二代共轭树枝分子 H2-BCz 可以在选择性的良/劣混合溶剂中形成倒置不流动的凝胶, 在良/劣溶剂沸点相近时, 该凝胶在加热条件下可实现

凝胶-溶胶的可逆转变。通过对 H2-BCz 的干胶薄膜的微观结构进行表征，发现凝胶内部为多孔性的三维纤维网络结构，纤维中分子存在 1.38 nm 的周期性结构。通过对处于不同相态的 H2-BCz 的光谱表征，推测咪唑单元间的弱的  $\pi$ - $\pi$  相互作用可能为分子凝胶化的驱动力。咪唑树枝分子在这种弱相互作用下先自组装形成纤维，纤维相互穿插缠结形成三维网络，纤维网络通过表面张力固定溶剂分子而形成超分子凝胶。最后，结合咪唑基团的给电子特性和干胶薄膜的多孔性特征，我们制备了基于 H2-BCz 干胶纤维薄膜的荧光传感器，并用于检测爆炸物蒸气，如 TNT 和 DNT，发现其淬灭效率明显高于相同厚度的无定形薄膜，对 TNT 和 DNT 蒸气的淬灭效率可分别达到 77% 和 91%。



## 7. 1,1-Bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexane for fast response organic photodetectors with high external efficiency and low leakage current

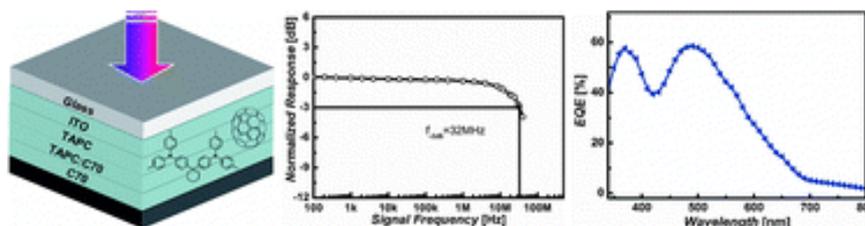
Dezhi Yang, Dongge Ma\*

J. Mater. Chem., 1(10), 2054-2060, 2013

有机光电探测器由于具有柔性、廉价和易于集成等众多优点，它在消费类电子产品、家用器具、智能建筑照明、工业、生产安全、卫生保健和生命科学、环境、玩具和教育等领域将有广泛的应用。为了满足实际应用的要求，有机光电探测器应该具有高的外量子效率、快的响应、低的暗态电流和高的归一化探测率。

我们利用 TAPC 和 C70 分别为给体和受体材料，制备了平面异质结和体异质结相结合的混合型异质结构的器件。由于采用最高占据分子轨道 (HOMO) 较低且具有高空穴迁移率的 TAPC 作为给体材料，这样不但有助于提高器件的响应速度，同时又降低了器件在高反向偏压下由 ITO 电极向有机层的电子注入，大大减少了器件中的暗态电流。我们发现这种器件表现出了优异的性能。当共混层 TAPC 浓度为 45% 时，在 -6 V 的外加偏压下器件的带宽超过 30 MHz，外量子效率接近 60%，并且暗电流密度仅为  $1.2 \text{ nA mm}^{-2}$ 。当共混层 TAPC 浓度为 30% 时，实现了探测率高达  $2.5 \times 10^{13}$  Jones 的器件。此外，该器件还表现出 56% 的最大外量子效率和超过 6 个数量级的线性工作范围。由于器件的带宽和外量子效率都与 TAPC 的浓度有关，

因此可以利用这个特性来调节器件的性能以满足特定应用的需求。我们用相关的理论很好地解释了带宽及外量子效率对 TAPC 浓度的依赖性。研究结果表明，高迁移率材料的采用和合理的器件结构设计对实现高带宽和高外量子效率的光电探测器件是十分有必要的。



## 8. Luteinizing-hormone-releasing-hormone-containing biodegradable polymer micelles for enhanced intracellular drug delivery

Rui Wang, Xiuli Hu\*, Jun Yue, Wenjing Zhang, Liying Cai, Zhigang Xie, Yubin Huang, Xiabin Jing

J. Mater. Chem., 1(3), 293-301, 2013

随着对肿瘤的研究不断深入，人们对肿瘤细胞表面的受体及配体相互作用，以及它们对肿瘤微环境的影响已经越来越清楚，这也使针对肿瘤的特异性分子靶点设计抗肿瘤治疗新方案成为可能。靶向分子主要有两类，一类是靶向性的配体分子，包括肽、叶酸、半乳糖残基等等，另一类是各种抗体。多肽分子是机体内重要的一类生物活性物质，具有分子质量小，制备容易，抗原性弱，毒副作用小等优点，利用肽与其受体的特异性结合特性，将肽与药物结合形成靶向纳米输送系统，增加药物在体内的选择性，减少药物的毒副作用，为提高药物的治疗指数提供了可能性，显示了良好的研究价值和应用前景。

LHRH 作为代表性的一种短肽，它是丘脑下部弓状核合成的 10 肽，LHRH 结构式为：焦谷-组、色、丝、酪、甘、亮、精、脯、甘酰胺。LHRH 受体主要存在于脑垂体组织中，除了在生殖系统有微量 LHRH 受体存在外，已知 52% 的乳腺癌、80% 的卵巢癌和子宫内膜癌和 86% 前列腺癌表达 LHRH 受体，其它正常组织和细胞都检测不到 LHRH 受体的存在。利用 LHRH 对其受体的特异性作用而提高药物疗效已经得到了科学家的认可。

谢志刚研究员课题组利用两亲性三嵌段共聚物 PEG-b-PAGE-b-PDLLA 与巯基丙酸加成反应的产物 PEG-b-PAGE(MPA)-b-PDLLA 与 LHRH-6-NH<sub>2</sub> 和阿霉素缩合，将靶向多肽 LHRH 和阿霉素连接到中间段；在水相中自组装形成三层胶束结构，最外层为 mPEG 形成的亲水层，疏水段 PDLLA 形成紧密的核结构，LHRH 和阿霉素位于中间层，其中 LHRH 向亲水层伸展，

阿霉素向核层靠拢。这种结构的胶束保留了最外层 PEG 的完整性，将抗癌药物置于亲水层，有利于药物的水解释放，其结构如图所示：

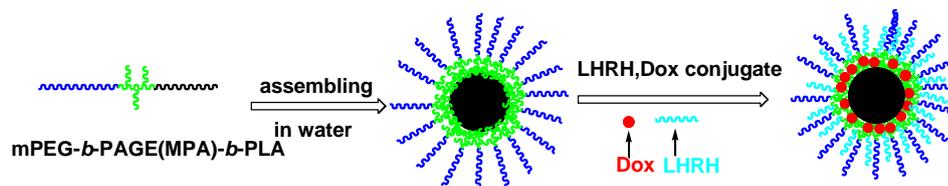


图 LHRH 靶向的载药胶束示意图

体外实验表明所制备胶束具有靶向性，动物体内分布结果显示靶向胶束增加了药物在肿瘤器官的蓄积，所制备胶束具有潜在的临床应用价值。

## 9. Inhibition of orthotopic secondary hepatic carcinoma in mice by doxorubicin-loaded electrospun polylactide nanofibers

Shi Liu, Guangyuan Zhou\*, Daxin Liu, Zhigang Xie, Yubin Huang, Xue Wang, Wenbin Wu, Xiabin Jing\*

J. Mater. Chem., 1(1), 101-109, 2013

电纺丝是利用聚合物溶液(或熔体)在高压电场下的喷射和拉伸，来制备纳米级超细纤维的一种新型加工方法。电纺丝技术快速、高效、设备简单、易于操作，而且易于控制制品的化学组分和物理性能，已在多个领域得到应用。在生物医药领域，电纺丝纤维可用作组织工程支架、药物载体及创伤敷料等。近年来，电纺丝超细纤维剂型用于癌症治疗受到了国内外学者的重视并进行了广泛的研究。

将电纺丝超细纤维用作化疗药物传输与释放的载体，目的是实现对药物的时间控制释放和分布控制释放，旨在提高药物的疗效，减少药物的毒副作用，减少给药次数等，以减少病人的痛苦。电纺丝纤维的使用方法基本是植入在人体内部，为了研究载药纤维在腹腔内与生物体的相互作用及体内的释药行为，本研究选择肝脏作为电纺丝纤维的安置部位。这是因为肝脏作为哺乳动物体内最大的器官，具有平整光滑的表面和足够大的面积，便于电纺丝纤维毡的放置和后续的观察。而且，电纺丝纤维在肝癌治疗方面的潜在应用价值也非常具有诱惑力。在我国肝癌是危害人民生命最严重的三大癌症之一，每年平均有 10 万肝癌患者丧生。以往的治疗以手术切除为主，我们提出运用载药电纺丝纤维对肝癌进行原位化疗的构想，医生可以在切掉可切除的部分后，在留下的病灶上贴上载药纤维进行局部化疗，也可以对不可手术切除的巨大肝癌或弥漫性肝癌，可通过手术或腹腔镜微创术将载药纤维铺在癌灶上，待

肿瘤缩小、病情受到控制后再行二期切除。即使不能二期切除，也可能使患者的症状减轻、生活质量改善和生存期延长。使用载药纤维进行局部化疗除了局部化疗本身高效低毒的优点外，还具有禁忌症少，操作简便，价格低廉的优势。小鼠肝脏原位放置电纺丝纤维毡的手术过程如图所示：

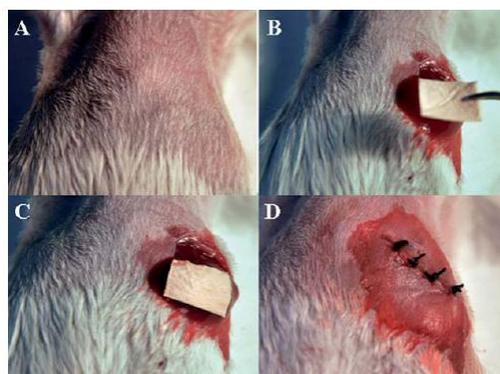


图 纤维毡治疗小鼠的手术过程

我们对载有阿霉素的聚乳酸纤维毡贴在小鼠肝脏表面所引发的宿主反应、药物释放行为、组织分布、安全性、以及对肝脏原位肿瘤的抑制能力进行了评价，结果表明：(1)贴在健康小鼠肝脏表面的载药纤维向肝脏释放阿霉素，并主要蓄集在纤维毡覆盖下的区域，药物在肝内的扩散速度很慢；(2)载药纤维诱发了肝脏局部（纤维毡覆盖区域）的急性毒性反应，但未导致动物出现明显的系统毒性反应；(3)与对照组荷癌小鼠相比，载药纤维组的小鼠肝癌得到明显抑制，寿命显著延长。本研究为制备具有临床使用价值的电纺丝超细纤维药物剂型提供理论和试验依据。

## 10. Controlled chain-scission of polybutadiene by the schwartz hydrozirconation

Jun Zheng, Yichao Lin, Feng Liu, Haiying Tan, Yanhui Wang, Tao Tang\*

Chem-Eur. J., 19(2), 540-547, 2013

在 高 分 子 合 成 化 学 中 ， 高 分 子 可 控 链 裁 剪 反 应 是 解 决 高 分 子 材 料 的 循 环 利 用 ， 实 现 资 源 再 生 和 环 境 友 好 的 重 要 途 径 。 我 们 课 题 组 在 研 究 大 分 子 多 双 键 体 系 锆 氢 气 加 成 反 应 中 ， 发 现 了 经 典 的 锆 氢 试 剂 （ Schwartz 试 剂 ： 双 环 戊 二 烯 氢 氯 化 锆 ） 能 够 对 三 大 通 用 橡 胶 材 料 （ 1,4- 聚 丁 二 烯 ， 丁 二 烯 - 苯 乙 烯 共 聚 物 和 1,4- 聚 异 戊 二 烯 ） 在 常 温 常 压 下 快 速 进 行 可 控 链 裁 剪 反 应 。 本 工 作 以 聚 丁 二 烯 为 典 型 ， 系 统 研 究 了 聚 丁 二 烯 的 锆 氢 加 成 - 断 链 反 应 。 发 现 该 断 链 反 应 产 物 分 子 量 （ 和 分 布 ） 与 母 体 聚 合 物 的 分 子 量 没 有 关 系 ， 主 要 取 决 于 锆 氢 试 剂 的 用 量 和 主 链 微 结 构 ， 且 产 物 的 分 子 量 分 布 较 窄 （ 约 为 1.6 ）。 不 仅 如 此 ， 降 解 产 物 可 以 通 过 后 处 理 步 骤 实 现 末 端

官能化，从而得到遥抓聚合物。通过模型化合物反应的研究，确定了主链多双键的存在是导致断链反应的关键，提出了主链双键钨氢加成-烷基消除的机理。结合该机理通过引入烷基铝作为链转移试剂，实现了茂金属催化聚丁二烯可控降解反应。上述结果为高分子可控链裁剪反应提供了新的思路。该断链反应已经被证实能够应用于硫化橡胶，甚至是真实的废旧轮胎，表现出良好的应用前景。相关工作也已申请中国发明专利。



Chem.Eur.J. 2013, 19(2),541-548

## 11. Structural evolution of ethylene-octene copolymers upon stretching and unloading

Yingying Sun, Lianlian Fu, Zhonghua Wu, Yongfeng Men\*

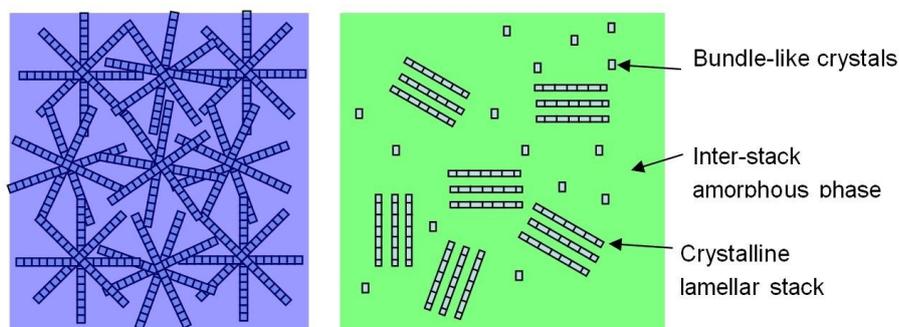
Macromolecules, 46(3), 971-976, 2013

随着科技的进步，半结晶聚合物越来越广泛的应用于日常生活中。而使用聚合物材料的一个先决条件是它们具备一定的力学稳定性。在允许的负荷下其制品必须保持它们的外形，且在通常情况下不会发生断裂。在很大程度上，半结晶聚合物材料的力学性能取决于它的微观结构和形态。因此，只有掌握和建立聚合物力学性质与微观结构的相互关系，我们才能恰当地选择所需要的聚合物材料，以及正确地控制加工条件以获得需要的力学性能。研究材料在力学处理过程中微观结构的发展变化必将帮助我们进一步认识形变的内在机理，从而为改善材料的性能提供一个有效的途径。尽管前人已经对许多结晶聚合物在拉伸过程中的形态演化进行了深入的研究，但对控制塑性形变的机理的认识仍然存在分歧。我们选取聚乙烯作为研究对象，因为聚乙烯是最重要的通用塑料之一，并且由于工艺路线和条件的不同，所制得聚乙烯的分子结构（支化度）、分子量、密度、结晶度均有所区别，相应的物理性能也表现各异。利用同步辐射小角 X 射线散射技术观察样品的微观结构的发展演变，从而推导出形变机理，为更深刻的认识其它半结晶聚合物的拉伸形变行为提供理论指导。

文献报道半结晶聚合物在拉伸形变过程中具有普遍的性质，即当应力系统地改变时，应

变软化和应变硬化的临界应变不受影响。由于片晶具有颗粒状的亚结构，使得应变在体系中是均匀分布的，即半结晶聚合物中晶区的应变、非晶区的应变以及样品整体的应变是相等的。

PEcO4 和 PEcO8 样品为具有不同支链含量的乙烯-辛烯共聚物，其中 PEcO8 结晶度很低，是一种典型的聚烯烃弹性体。通过 DSC 和同步辐射小角 X 射线散射 (SAXS) 的实验结果表明，PEcO4 样品的变形机理同文献报道的相似：在拉伸形变过程中首先出现片晶内部小晶块之间的滑移，然后样品在临界应变处发生应力诱导晶块破碎-重结晶过程。然而相比较其他聚乙烯样品来说 PEcO8 样品则观察到了较大的临界应变点。这是由于不同的样品具有不同的聚集态结构，我们用三相模型来解释 PEcO8 样品的特殊性，即：晶相 (Crystalline lamellar stack)、无定形相 (Inter-stack amorphous phase) 和散落的晶体 (Bundle-like crystals)。片晶和这些散落的晶体之间的耦合作用很弱，导致样品在拉伸过程中应变是不均匀分布的。



## 12. Tensile deformation of polybutene-1 with stable form I at elevated temperature

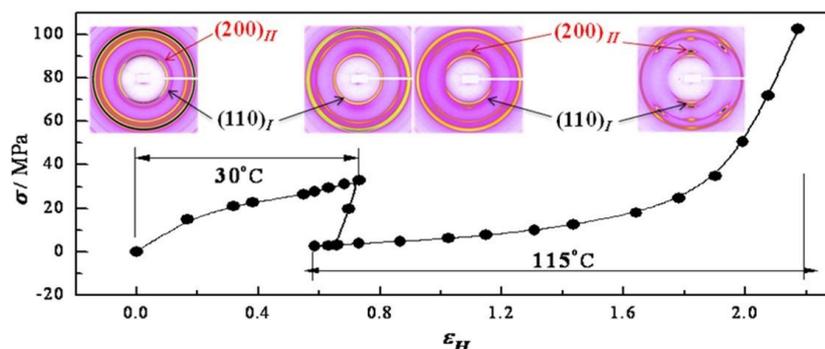
Yaotao Wang, Zhiyong Jiang, Zhonghua Wu, Yongfeng Men\*

Macromolecules, 46(2), 518-522, 2013

前人已经对许多半晶聚合物在拉伸过程中的形态演化进行了深入的研究，但对控制塑性形变的机理的认识仍然存在分歧。其中最具有代表性的是两种截然不同的观点：Bowden 和 Young 等人认为半结晶聚合物的形变是通过晶体学的片晶滑移实现的，其中包括片晶之间的滑移和片晶内部小晶块的滑移；Flory 和 Wu 等人提出的应力诱导熔融-重结晶观点。为了探讨形变过程中控制形态演化的内在机理，我们选取等规聚 1-丁烯作为研究对象，因为它具有不同稳定性的多种晶型，可以利用晶型转变识别其形变机理。

我们利用同步辐射广角 X 射线衍射，研究了处于热力学稳定态的晶型 I 的聚 1-丁烯在较高温度（仍远低于熔点）下拉伸的结构演变，发现了亚稳态的晶型 II 的形成。由于链构象和晶格尺寸限制，稳定态的晶型 I 不可能直接通过滑移过程转变为晶型 II，因此，晶型 I 必

须通过两步形成晶型 II。首先，由于倾斜方向晶型 I 的微晶承受较大的剪切力，其在应力诱导下逐渐熔融。然后，熔融形成的自由分子链段重结晶形成沿拉伸方向取向的亚稳态的晶型 II。这个实验现象为应力诱导的熔融-重结晶机理提供了直接判据。



*Macromolecules*, 46, 518-522(2013)

### 13. Femtosecond spectroscopic study of photoinduced charge separation and recombination in the donor-acceptor co-oligomers for solar cells

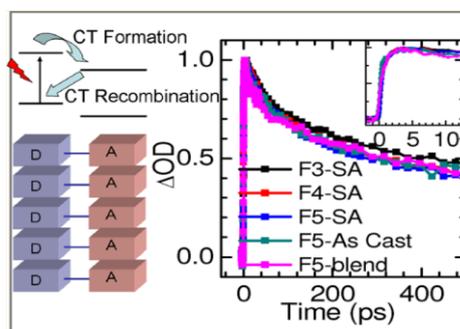
Bingrong Gao, Jianfei Qu, Yan Wang, Yingying Fu, Lei Wang, Qidai Chen, Hongbo Sun, Yanhou Geng, Haiyu Wang\*, Zhiyuan Xie\*

*J. Phys. Chem. C*, 117(9), 4836-4843, 2013

有机太阳能电池由于具备成本低、工艺简单、可大面积加工以及可在柔性基底上制备等诸多优点受到广泛关注。目前，基于体异质结结构的聚合物太阳能电池能量转换效率已经达到 8% 以上，但是在这种体异质结结构中，无规共混的给体分子和受体分子很难形成有序的相分离结构，造成了电荷分离和传输的损失，限制了能量转换效率的提高。长春应化所耿延候课题组开发出一种 D-A 型共轭齐聚物，这种 D-A 型齐聚物可形成 D-A 交替的相分离结构，是有机太阳能电池理想的相态结构。更为重要的是，采用这种 D-A 型单一分子作为光敏层制备的太阳能电池能量转换效率可达 1.5% 以上，说明这种单分子 D-A 型共轭齐聚物是一类非常有潜力的新型太阳能电池材料。

在有机太阳能电池中，光敏层材料吸收光子后产生激子，激子在给/受体界面处发生电荷转移形成库仑力束缚的电子-空穴对或电荷转移态（CT 态），CT 态或者发生分离形成自由的电子和空穴，被各自电极收集后产生光生电流；或者发生复合，造成能量损失。因此，CT 态的复合情况也是限制有机太阳能电池能量转换效率的一个关键因素。目前对这种新型 D-A 型单分子光伏材料的光物理过程研究较少，不清楚这种有序的 D-A 交替结构对早期的光物理

过程(激子的解离和 CT 态复合)造成如何影响, 如果能够清晰揭示出分子结构或聚集态结构对早期光物理过程的影响, 将对这种 D-A 型单一分子光伏材料体系的设计及最终实现高光电转换效率提供重要的理论指导。



*J. Phys. Chem. C*, 117, 4836–4843 (2013)

我们使用 D-A 型共轭齐聚物(齐聚茱-花酞)单一分子作为有机太阳能电池的光敏层, 旋涂成膜后通过二氯甲烷溶剂蒸汽处理, 薄膜形成 D-A 交替的相分离结构, 这种薄膜结构利于激子的解离和光生电荷的分离。我们利用飞秒瞬态吸收光谱技术系统研究了这种 D-A 型共轭齐聚物中光诱导电荷分离与复合过程。结果表明: 即使在溶液状态下也能够观察到光激发后激子的解离和形成 CT 态的过程, 即电子由 D 向 A 的转移过程, 但是 CT 态复合较快。与溶液态相比, D-A 齐聚物薄膜中的 CT 态生成速率增大, 复合速率降低, 这将有利于 CT 态解离生成自由载流子, 从而提高光伏器件的能量转换效率。同时, CT 态动力学实验结果表明, D-A 分子结构相似的光敏层薄膜表现出几乎相当的 CT 寿命, 而 CT 态复合与光敏层薄膜具体形貌没有明显关联, 说明这种 D-A 分子的光诱导电荷分离与复合过程与分子结构自身的性质关系较大。而不同聚集态结构 D-A 分子薄膜造成的光伏器件性能的显著差异主要是由于是否形成良好的载流子传输通道造成的。如果在保证 D-A 分子形成 D-A 有序相分离结构的同时从分子设计的角度进一步抑制 CT 态的复合, 基于这种 D-A 型单一分子的光伏电池的性能将得到进一步的提升。

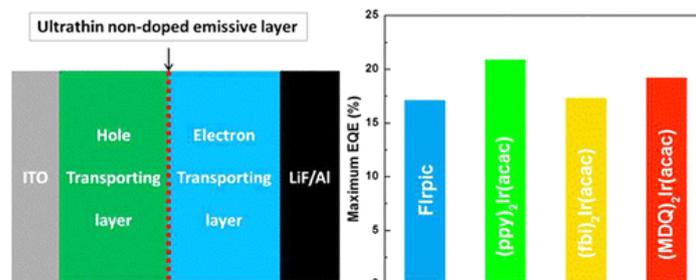
#### 14. Ultrathin nondoped emissive layers for efficient and simple monochrome and white organic light-emitting diodes

Yongbiao Zhao, Jiangshan Chen, Dongge Ma \*

*ACS Appl. Mater. Inter.*, 5(3), 965-971, 2013

有机发光二极管 (OLEDs) 在照明和显示领域的应用潜力吸引了越来越多的关注。近来的研究表明, 对激子扩散的限制有利于在较薄的发光层情况下实现更高的效率。

因此我们提出如下的超薄发光层结构。器件的发光层采用单一染料制成，没有掺杂的过程，而且发光层厚度很薄，有利于降低器件的工作电压和简化制备过程；发光层两侧的传输层均为单极传输特性，以保证激子的主要复合区位于非掺杂超薄发光层所在位置；发光层两侧的传输层的三线态能级都高于发光层的染料分子的三线态能级，从而把激子限制在发光层内，保证激子的有效利用。基于此结构的蓝、绿、橙光和红光器件分别实现了 17.1%, 20.9%, 17.3%, 和 19.2% 的外量子效率，均高于掺杂发光层结构的效率。我们还把非掺杂超薄发光层应用到了白光器件中。在 RGB 掺杂发光层白光器件的基础上，通过在发光层和电子传输层之间插入一层超薄的非掺杂的橙光发光层，制备出了四色白光器件，实现高达 34lm/W 的功率效率，在 1000 cd/m<sup>2</sup> 时为 29 lm/W，最大外量子效率为 15.5%，CRI 达 89，CIE 为(0.45,0.45)。通过对器件效率的拟合，我们发现制约器件性能的参数主要为各单色光染料的效率。用更高效率的染料，有望实现 100% 效率的四色白光器件。



## 15. Morphology-dependent electroluminescence in poly(N-vinyl carbazole)-based multi-component single emissive layer polymer light-emitting diodes

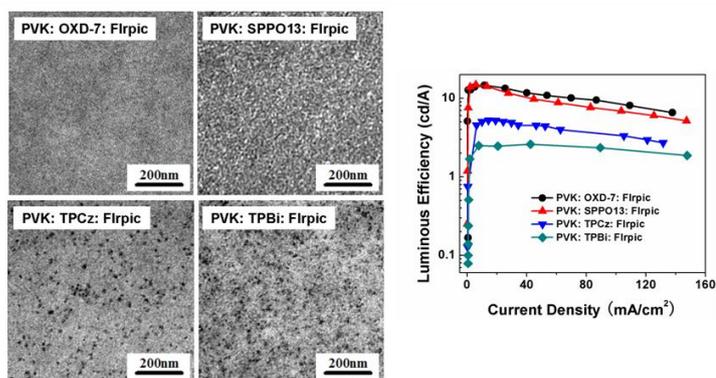
Lihui Liu, Baohua Zhang\*, Zhiyuan Xie\*, Junqiao Ding, Lixiang Wang

Org. Electron., 14(1), 55-61, 2013

溶液加工型聚合物发光二极管 (PLEDs) 以其器件结构简单、加工成本低、适于大面积加工等优点获得大家的广泛关注。该类型 PLEDs 通常采用单一发光层结构，其中包含空穴传输材料、电子传输材料和发光染料，使得载流子的注入和传输、激子的形成、能量传递和发光等功能在同一发光层中实现。由于聚合物的混合熵较低，溶液加工制备的共混薄膜容易出现对发光器件的性能不利的相分离现象。因此，研究共混物发光层的相分离及其对 PLEDs 发光性能的影响对制备高性能溶液加工型有机发光器件具有重要意义。

我们选用广泛应用于磷光发光器件的 PVK: ETM 混合主体体系为研究对象，其中 PVK 为空穴传输材料，ETM 为电子传输材料，发光材料为蓝色磷光染料 Flrpic。系统研究了不同的电子传输材料 (OXD-7, SPPO13, TPCz 和 TPBi) 引入到发光层时对发光层薄膜聚集态结构和器件光

电性能的影响。通过各组分之间界面张力的计算以及形貌的研究结果表明，PVK 与 OXD-7、TPCz 和 TPBi 的相容性比 PVK 与 SPPO13 的相容性要好，TEM 实验观察到 PVK 与 SPPO13 的共混薄膜相分离尺寸较大。OXD-7 和 SPPO13 与 FIrpic 的相容性较好呈现均匀分散的薄膜形貌，TPCz 和 TPBi 与 FIrpic 相容性不好导致共混薄膜中出现了严重的 FIrpic 的聚集。



我们进一步对以上共混薄膜的器件行为进行了对比研究，实验结果显示，对于 FIrpic 严重聚集的发光器件（即 PVK:TPCz: FIrpic 和 PVK:TPBi: FIrpic 多组分体系），器件的最大亮度分别只有 3574 和 2754  $\text{cd m}^{-2}$ ，启亮电压分别为 11 和 10 V，器件最高发光效率分别为 5.2 和 2.5  $\text{cd A}^{-1}$ 。而对于 FIrpic 均匀分散的发光器件（即 PVK:OXD-7:FIrpic 和 PVK:SPPO13:FIrpic 体系），器件的最大亮度分别为 9057 和 7603  $\text{cd m}^{-2}$ ，启亮电压分别为 6.5 和 7 V，器件最高发光效率分别为 15.0 和 14.8  $\text{cd A}^{-1}$ 。研究表明，共混薄膜中磷光染料的显著聚集将导致器件驱动电压显著提高，发光效率急剧降低（表现为染料自聚集所致的严重载流子陷阱作用和激子淬灭作用）；而电子传输材料的聚集则主要导致器件驱动电压升高和器件亮度降低，而器件发光效率没有太显著的降低。以上研究结果一方面有助于进一步提升单层聚合物发光二极管的相应器件性能，同时也为进一步建立共混薄膜形态结构与发光器件光电性质的关联奠定了基础。

## 16. Rare-earth-metal complexes bearing phosphazene ancillary ligands: structures and catalysis toward highly trans-1,4-selective (Co)polymerizations of conjugated dienes

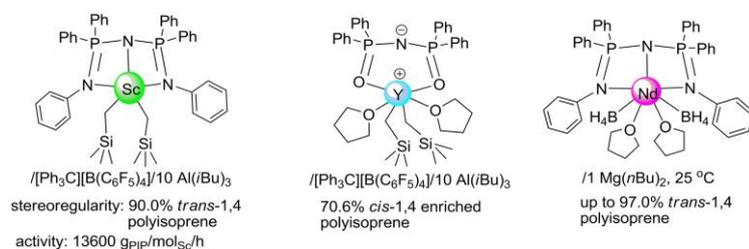
Weifeng Rong, Dongtao Liu, Huiping Zuo, Yupeng Pan, Zhongbao Jian, Shihui Li, Dongmei Cui \*

Organometallics, 32(5), 1166-1175, 2013

二烯烃在分子合成中是一类重要的单体，它的发现、合成和聚合主要和橡胶工业的需求相联系。自从 19 世纪中期发现异戊二烯和丁二烯单体后，经过一百多年的发展，共轭双烯烃的聚合已经发生了翻天覆地的变化，特别是在 Ziegler-Natta 催化剂发明之后，人们已经可以制备和控制合成各种立体结构的双烯烃聚合物，其中顺式聚异戊二烯以其卓越的类天然

橡胶性能而备受人们亲睐，而反式聚异戊二烯却研究的比较少。稀土是我国含量较为丰富的金属元素，开发稀土催化剂用于烯烃聚合显得尤为重要，但是高效催化得到高顺式聚异戊二烯的稀土催化剂只有寥寥几例能实现反式聚合，而反式聚异戊二烯（丁二烯）在工业上却发挥着无可替代的作用，例如与适量天然橡胶共混可以生产高性能轮胎，除此之外，它还可以用于整形外科手术的支架材料。综合稀土催化剂聚合反式双烯烃的例子可以看出现存稀土催化剂存在的不足：1) 催化剂活性不高，聚合过程耗费较长的时间；2) 选择性不高；3) 催化效率低；4) 局限于原子半径比较大金属；5) 体系非均相；6) 使用含环戊二烯类茂环作为辅助配体；7) 鲜有机理研究。

为了实现上述目标，我们选择使用含磷腈的非茂配体合成得到高效的稀土配合物用于双烯烃的聚合研究，发现稀土钪也可以高活性高选择性（反式含量 90%）的得到反式聚异戊二烯，这是首例金属钪实现异戊二烯反式聚合的例子，打破了只有镧钇等半径较大才可以反式聚合异戊二烯的局限。同时我们也制备了含该配体的稀土硼氢化物，其在助催化剂丁基镁的作用下可以得到更高反式含量（96%）的聚异戊二烯，详细讨论了聚合机理，指出配体结构决定单体的配位插入，而金属中心则决定聚合物的微观结构，还利用合成的配合物对异戊二烯和丁二烯的共聚性能进行了研究，表明丁二烯的竞聚率（ $r = 2.89$ ）远大于异戊二烯（ $r = 0.41$ ），同时热力学行为也表明反式异戊二烯良好的结晶性能。



## 17. Highly efficient ethylene/norbornene copolymerization by

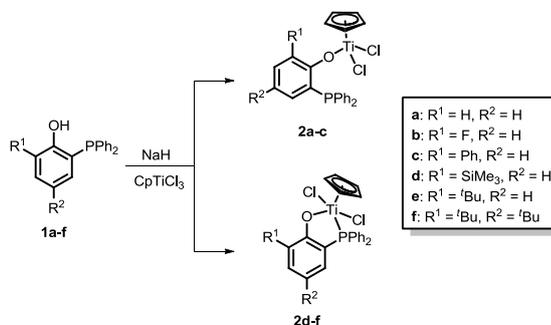
### *o*-Di(phenyl)phosphanylphenolate-based half-titanocene complexes

Xiaoyan Tang, Yongxia Wang, Baixiang Li, Jingyu Liu\*, Yuesheng Li

*J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 51(7), 1585-1594, 2013

近期的研究表明在配体引入软给电子体，如 P 和 S 原子，能够有效的稳定活性中心。因此我们希望综合(酚-膦)配体高活性的优点和环戊二烯基的特点，合成了一系列含(酚-膦)配体的单茂钛配合物  $\text{CpTiCl}_2[\text{O}-2-\text{R}^1-4-\text{R}^2-6-(\text{Ph}_2\text{P})\text{C}_6\text{H}_2]$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ , **2a**:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ; **2b**:  $\text{R}^1 = \text{F}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ; **2c**:  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ; **2d**:  $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ; **2e**:  $\text{R}^1 = t\text{Bu}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ; **2f**:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = t\text{Bu}$ )。从  $^1\text{H}$

和  $^{31}\text{P}$  NMR 谱图分析可知, 配合物 **2a-c** 中磷原子没与钛中心配位得到四面体构型的配合物, 而配合物 **2d-f** 中磷原子与钛中心进行了配位得到四角锥构型的配合物。另外从 X-射线单晶衍射所得分子结构也进一步证实了这一点。结果表明, 钛中心的配位构型与  $\text{R}^1$  的位阻有关,  $\text{R}^1$  为大位阻基团时, 则得到四角锥构型的配合物。



**Scheme 1.** 配合物 **2a-f** 的合成

这些配合物催化乙烯均聚时仅表现出低到中等活性, 但是能高效催化乙烯与降冰片烯共聚, 并且在  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4/\text{tBu}_3\text{Al}$  作为助催化剂时其活性比乙烯均聚时高出 100 倍, 得到高分子量高插入率的共聚物。配合物结构和降冰片烯的浓度对聚合都有重要的影响。利用 DFT 计算, 我们预测了活性种的结构。结果表明所有配合物的活性种都具有相似结构, 即磷原子均与钛中心进行了配位, 以稳定阳离子活性中心, 因为这些配合物具有相似的催化性能。另外, 聚合体系中引入降冰片烯之后不但能降低过渡态的能垒, 而且使得下一个乙烯插入更容易, 因此引入降冰片烯之后活性大大提高。该催化体系是一个能高效催化乙烯与降冰片烯共聚, 得到高分子量高插入率(> 50 mol%)聚合物的成功例子。

**18. Novel vanadium(III) complexes with tridentate phenoxy-phosphine [O,P(=O),O] ligands: synthesis, characterization, and catalytic behavior of ethylene polymerization and copolymerization with 10-undecen-1-ol**

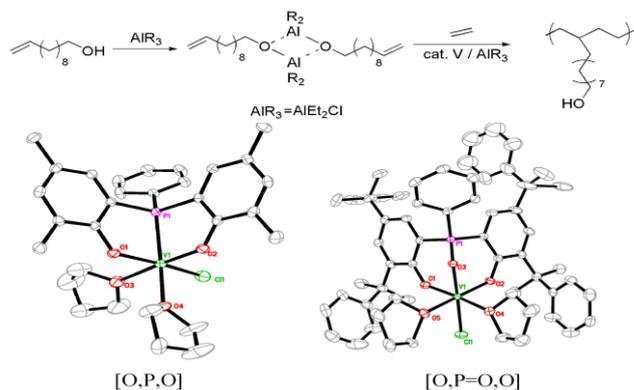
**Senwang Zhang, Guibao Zhang, Lingpan Lu, Yuesheng Li\***

**J. Polym. Sci. Pol. Chem., 51(4), 844-854, 2013**

在所有过渡金属催化剂中, 钒催化剂在生产高分子量窄分子量分布的聚乙烯、高共聚单体插入率的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物或乙烯/环烯烃共聚物中扮演着重要角色。但由于钒催化剂通常容易失活, 人们采取了多种策略来稳定钒系催化剂的活性中心。之前我们研究了一类双齿单配体型和双配体型的酚膦钒(III)催化剂, 不仅能够高效催化乙烯均聚反应, 而且对乙烯/己烯共聚反应也有很高活性。结合之前的工作, 本文设计合成了一类三齿双酚膦和三齿双酚膦酰

钒(III)催化剂。配体中额外加入的氧原子会导致配合物的电子效应和空间位阻发生明显变化。本章的工作重点之一就是研究两种非茂钒在催化乙烯聚合行为上的差别。

与传统钛和锆等第四族过渡金属相比，第五族过渡金属钒的亲氧性更弱，对功能基团的耐受性会更好些，所以非茂钒催化乙烯与极性单体的配位共聚有潜在优势。针对上述情况，本章工作的另一个重要方面，就是研究此类非茂钒催化乙烯和极性单体(以十一烯醇)的共聚反应，并讨论反应条件对催化剂性能的影响。



研究表明，在配体中磷原子上引入氧原子这一微小的变化导致了催化剂电子效应和位阻效应的明显改变，对其聚合性能有明显的影。一般说来，在乙烯聚合时，双酚磷钒催化剂的聚合活性比双酚磷酰钒催化剂要高一些，这归因于配体中引入第三周期的软电子原子对于催化性能的巨大改善作用。同时，这类催化剂还能高活性催化乙烯/十一烯醇共聚合。实验中，我们可以通过改变催化剂配体和其他的聚合条件来控制配合物的催化活性、共单体插入率、分子量等性质，并且能够很容易得到极性单体高插入率(14.6 mol%)的聚合物。采用文献分析的方法研究了聚合物的微结构，发现了多种序列的存在。

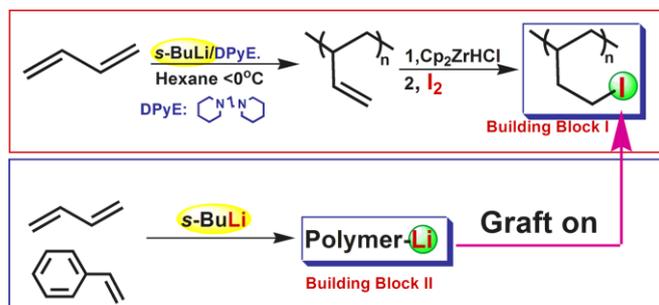
## 19. Synthesis of well-defined comb-like graft (co)polymers by nucleophilic substitution reaction between living polymers and polyhalohydrocarbon

Yichao Lin, Jun Zheng, Feng Liu, Tao Tang\*

J. Polym. Sci. Pol. Chem., 51(7), 1664-1671, 2013

活性可控聚合技术为聚合物的合成提供多种方法，通过这些方法可以方便地调控聚合物的化学组成、分子量以及分子量分布。目前，已有关于包括星型、超支化、树枝状、环状以及梳状聚合物等在内的多种非线性聚合物的合成报道，主要采用三种合成策略 (“graft onto”, “graft through”和“graft from”)。其中 “graft onto”方法在接枝共聚物合成中被称为模块化合成。此方法中，主链和侧链作为构筑单元被预先设计并用于偶联反应合成多样化接枝共聚

物。我们课题组基于“graft onto”方法的优势，通过活性阴离子聚合物和聚伯碘代烷烃的亲核取代反应成功合成了结构可控的梳型聚合物。阴离子聚合合成主链和侧链实现其化学组成、分子量以及分子量分布的可控性，然后高效的锆氢化主链 1,2-PB 侧双键和随后的碘代反应合成可反应性主链，最后通过活性阴离子侧链和主链聚伯碘代烷烃进行亲核取代反应合成接枝共聚物。通过以上方法成功实现了接枝共聚物主侧链长度、接枝密度的三维可控。



(J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2013, 51(7), 1664-1671)

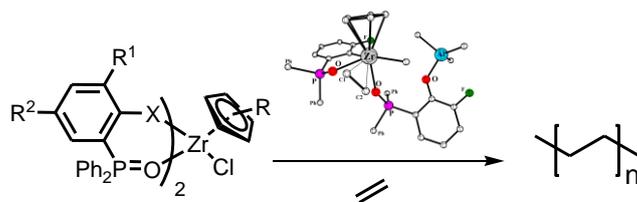
上述工作证明了通过活性阴离子和聚伯碘代烷烃的亲核取代反应合成接枝共聚物是一种简便可行的合成方法。并且可以通过此方法合成一系列多样化结构的接枝共聚物。而这些结构明确的接枝共聚物可以作为聚合物结构与性能研究的模型化合物。我们下步工作将致力于这些结构明确的接枝共聚物的熔体流变行为、结晶以及溶液或者表面自组装行为的研究。

## 20. Monochloro non-bridged half-metallocene-type zirconium complexes containing phosphine oxide-(thio)phenolate chelating ligands as efficient ethylene polymerization catalysts

Xiaoyan Tang, Yongxia Wang, Sanrong Liu, Jingyu Liu\*, Yuesheng Li

Dalton T., 42(2), 499-506, 2013

含一个或两个环戊二烯基配体的第四族过渡金属配合物是一类重要的烯烃聚合催化剂。其中单茂型配合物  $\text{Cp}'\text{M}(\text{L})\text{X}_2$  通常含有两个卤素或者烷基 ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{alkyl}$ )，而最近文献报道了一些只含一个 Cl 原子或烷基的单茂型配合物，它们也能高效催化乙烯聚合。我们课题组曾经报道了含单(酚-膦酰)配体的单茂锆配合物，在 MMAO 的活化下能高效催化乙烯聚合，说明中性的  $\text{P}=\text{O}$  给体在稳定活性种上起着重要作用。因此我们利用(酚-膦酰)配体，合成了一系列含双((硫)酚-膦酰)配体的单茂锆单氯配合物， $\text{ClCp}'\text{Zr}[\text{X}-2-\text{R}^1-4-\text{R}^2-6-(\text{Ph}_2\text{P}=\text{O})\text{C}_6\text{H}_2]_2$  ( $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5$ , **2a**:  $\text{X} = \text{O}, \text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{H}$ ; **2b**:  $\text{X} = \text{O}, \text{R}^1 = \text{F}, \text{R}^2 = \text{H}$ ; **2c**:  $\text{X} = \text{O}, \text{R}^1 = \text{tBu}, \text{R}^2 = \text{H}$ ; **2d**:  $\text{X} = \text{O}, \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{tBu}$ ; **2e**:  $\text{X} = \text{O}, \text{R}^1 = \text{SiMe}_3, \text{R}^2 = \text{H}$ ; **2f**:  $\text{X} = \text{S}, \text{R}^1 = \text{SiMe}_3, \text{R}^2 = \text{H}$ ;  $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{Me}_5$ , **2g**:  $\text{X} = \text{O}, \text{R}^1 = \text{SiMe}_3, \text{R}^2 = \text{H}$ )。



通过  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  NMR 以及元素分析验证了所得配合物的结构, 另外 **2b**, **2c** 和 **2f** 通过 X-射线单晶衍射进一步确定了其结构。结构分析表明这些配合物的锆中心原子是十分拥挤的, 呈八面体构型。在 MMAO 的活化下, 所有配合物都能在高温( $75\text{ }^\circ\text{C}$ )高效催化剂乙烯聚合, 得到高分子量单一分布的聚合物。当聚合温度从  $50\text{ }^\circ\text{C}$  升到  $75\text{ }^\circ\text{C}$  时, 聚合活性大大提高; 当聚合温度达到  $100\text{ }^\circ\text{C}$  时, 聚合活性又有所降低。但总的来说, 相比之前报道的单(酚-磷酰)单茂锆配合物活性有所降低, 可能是因为锆中心相对拥挤而使乙烯难以靠近活性中心的缘故。当  $\text{Cp}'=\text{C}_5\text{Me}_5$  时, 活性明显降低, 可能是位阻进一步增大是乙烯难以与金属中心配位引起的; 当  $\text{X}=\text{S}$  时, 活性也有所降低, 可能是因为 S 的电负性更强而使金属中心的正电性更低引起的, 但热稳定性有所提高。通过 DFT 计算模拟得到了 14 电子的阳离子的活性种, 即通过其中一个 Zr-O (in phenol ring) 键断裂得到。

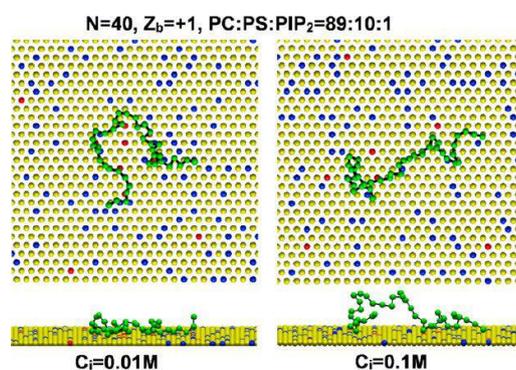
## 21. Monte carlo study of polyelectrolyte adsorption on mixed lipid membrane

Xiaozheng Duan, Ran Zhang, Yunqi Li, Tongfei Shi\*, Lijia An, Qingrong Huang

J. Phys. Chem. B, 117(4), 989-1002, 2013

多种带有正电荷的生物大分子可以吸附在质膜表面, 吸引膜上具有流动性的多价态(如 phosphatidylinositol 4,5-bisphosphate,  $\text{PIP}_2$ )和单价态电负性磷脂分子(如 phosphatidylserine, PS)。高分子和磷脂膜的吸附作用可导致高分子的构象变化以及相应的磷脂分子富集行为, 这一过程与胞吞作用、离子通道激活, 疏运作用以及癌症中的蛋白调节等多种细胞生理活动密切相关。对于这一体系, 当带正电的生物大分子和电负性磷脂分子的吸引足以克服电负性磷脂分子的去混合熵损失和聚电解质的构象熵损失, 聚电解质便吸附在磷脂膜表面。带电高分子与磷脂膜之间作用的强弱取决于带电高分子的链性质(例如聚合度和链节电荷密度)、溶液离子强度, 以及磷脂膜组成等因素。目前, 有关高分子聚合度和链节电荷密度变化以及盐溶液屏蔽作用对复合体的吸附/解吸附行为以及相应的带电的生物大分子表面结构变化和混合磷脂膜中带电磷脂分子的去混合行为的影响的研究仍然十分有限, 而这些基本问题决定了整个复合体的静态、动态行为以及相关的细胞生理活动。我们采用 Monte Carlo 模拟研究了单链聚阳离子和混合磷脂膜

之间的相互作用。分析了聚电解质链长、链节电荷密度、和磷脂膜组成等因素对体系吸附/解吸附临界溶液离子强度的影响，考察了不同浓度盐溶液中聚电解质构象变化以及相应的磷脂膜表面结构变化。结果表明链长较长和链节电荷密度较高的聚电解质可以在较高的临界盐溶液离子强度下吸附在膜表面。当体系溶液离子强度低于此临界溶液离子强度时，聚电解质的吸附程度随着其链节电荷密度和链长的增加而增强，磷脂膜中不断流动的电负性磷脂分子阻止了聚电解质形成较长的 tails。链长较长和链节电荷密度较高的聚电解质的吸附可以使电荷密度较小的磷脂膜过量带电；反之，磷脂膜的电荷反转迫使聚电解质链在膜表面形成较大的 loops 和 tails。随着体系盐浓度升高，静电屏蔽效应削弱了聚电解质/磷脂膜之间的静电吸引，聚电解质在磷脂膜表面吸附程度减弱。当盐溶液浓度高于吸附/解吸附临界溶液离子强度，聚电解质从磷脂膜表面解吸附，同时电负性磷脂分子的局部富集现象消失。



J. Phys. Chem. B, 117(4), 989–1002, (2013)

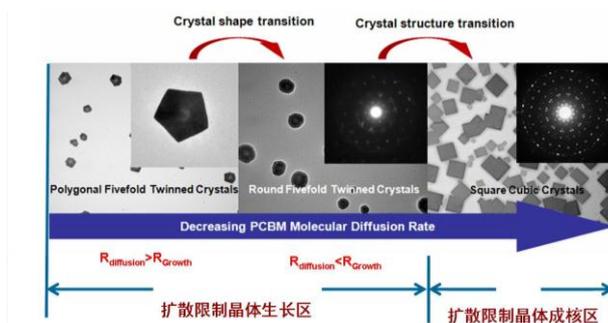
## 22. Polymer-regulated epitaxial crystallization of methanofullerene on mica

Lidong Zheng, Jiangan Liu, Yanchun Han\*

Phys. Chem. Chem. Phys., 15(4), 1208-1215, 2013

PCBM 是一种 N 型有机半导体材料，被广泛应用于有机场效应晶体管及聚合物太阳能电池中。促进 PCBM 的结晶化及对晶体形貌及结构进行控制是提高基于 PCBM 的光电功能器件性能的关键。然而，由于 PCBM 分子几何构型的特殊性及其分子间相互作用的复杂性，其结晶可控性很差。一方面，由于 PCBM 分子侧链的引入破坏了富勒烯分子的几何对称性，导致其结晶性变差；另一方面，由于 PCBM 分子间 C<sub>60</sub> 部分的  $\pi$ - $\pi$  相互作用导致其极易形成无序聚集体。

针对这一问题，我们将云母对 PCBM 晶体成核的诱导作用与高分子对 PCBM 分子扩散的限制作用相结合。实现了 PCBM 晶体成核、PCBM 分子间相互作用及与 PCBM 分子扩散的控制，得到了 PCBM 立方单晶与五次孪晶两种新型 PCBM 晶体，其具体结果如下：

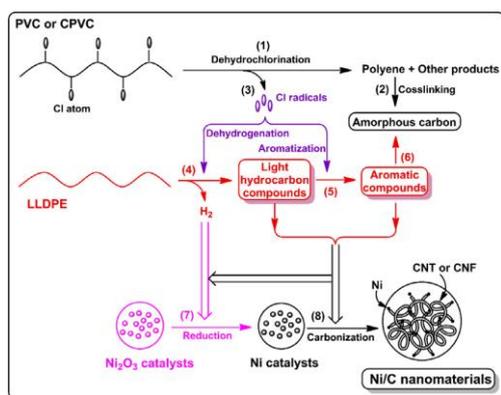


我们发现在 PCBM 薄膜中引入具有较低  $T_g$  的高分子 P3HT 及云母基底后, 当热退火温度为 180 度时, PCBM 分子扩散速度大于晶体的生长速度, 所以得到为体现晶体各向异性的、具有特殊几何外形的 PCBM 五次孪晶。随着退火温度的降低, PCBM 分子扩散速度逐渐下降, 当 PCBM 分子扩散速度小于晶体生长速度时(150 度), 晶体的生长受分子扩散限制, 此时所得到的为体现分子扩散各向同性的、圆形五次孪晶。而当采用具有更高  $T_g$  的 PS 与 PCBM 共混时, PCBM 分子扩散被进一步抑制, 此时, PCBM 分子扩散至薄膜/基底底界面后有充分的时间在云母表面进行自组织, 所得到的为与云母具有严格晶格匹配的五次孪晶。这些结果一方面证实了云母对 PCBM 结晶的外延作用, 另一方面也证实了混入高分子是调控 PCBM 分子扩散的一种有效手段。

### 23. Catalytic conversion of linear low density polyethylene into carbon nanomaterials under the combined catalysis of $Ni_2O_3$ and poly(vinyl chloride)

Jiang Gong, Kun Yao, Jie Liu, Xin Wen, Xuecheng Chen, Zhiwei Jiang, Ewa Mijowski, Tao Tang\*  
Chem. Eng. J., (215), 339-347, 2013

随着塑料制品的广泛应用以及传统的石油能源制品的日益枯竭, 如何将废旧塑料转化为高附加值材料一直是聚合物回收领域的一个关键问题。传统的焚烧和填埋废旧塑料的方法不仅浪费资源, 而且污染环境。将废旧塑料转化为碳材料和氢气是一种废旧塑料转化的新方法。本工作中, 我们以线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 为研究对象, 利用聚氯乙烯 (PVC) / $Ni_2O_3$  组合催化剂, 通过裂解的方法一步将 LLDPE 转化为高附加值的 Ni/C 杂化材料, 系统研究了 PVC 含量和裂解温度对 Ni/C 的产率、形貌和结构的影响, 发现 PVC 降解生成的氯自由基可以促使 LLDPE 脱氢和芳构化, 从而影响了 Ni/C 的形貌和结构, 这表明 Ni/C 的产率、形貌和结构可以通过 PVC 含量进行控制。最后将制备的 Ni/C 杂化材料用来吸附亚甲基蓝, 表现出吸附速率快、Langmuir 吸附和磁性回收等特点。



(Chemical Engineering Journal 215–216 (2013) 339–347)

上述工作首次将线性低密度聚乙烯转化成高附加值的 Ni/C 杂化材料，一方面提供了制备金属/碳杂化材料的新方法，另一方面为将废旧塑料转化成高附加值材料提供了新途径。

## 24. Functionalized polypropylene non-woven fabric membrane with bovine serum albumin and its hemocompatibility enhancement

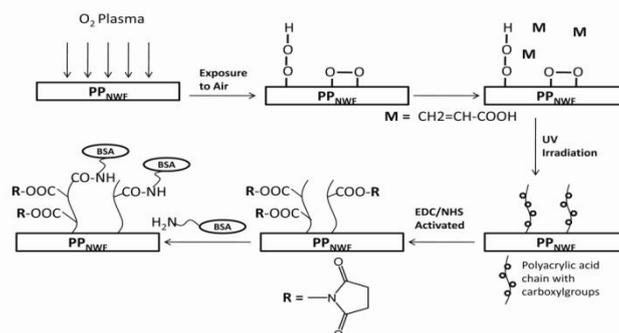
Chang Zhang, Jing Jin, Jie Zhao, Wei Jiang\*, Jinghua Yin\*

Colloids. Surf. B, (102), 45-52, 2013

近年来，与血液接触的医用聚烯烃材料由于其结构和性能的特殊性而备受学术界和工业界关注。提高聚烯烃材料的生物相容性，特别是血液相容性已成为开发医用聚烯烃材料关键的问题。聚丙烯无纺布（PPNWF）有着无规堆叠的网络结构，其表面的疏水性会导致蛋白质大量吸附从而诱发血小板在表面大量粘附。而白蛋白作为一种惰性蛋白质，能有效的抑制其他血浆蛋白的吸附从而抑制凝血。因此，将白蛋白固定到 PPNWF 表面是提高其血液相容性的一种方法。

改性聚丙烯无纺布膜（PPNWF）的制备过程分为两步：先用氧气等离子体处理和紫外照射相结合的方法将聚丙烯酸（PAA）接枝到样品表面，再利用 PAA 作为间隔臂将牛血清白蛋白（BSA）固定到材料表面。PAA 上的羧基可以与蛋白质上的氨基进行反应，因此 PAA 可以作为 BSA 在材料表面固定的间隔臂，此方法反应条件温和且 PAA 分子链的存在提供了足够的空间以避免基底对 BSA 分子可能造成的影响。通过甲苯胺蓝法测得了样品表面羧基的含量，再通过接触角、ATR-FTIR 和 XPS 等测试证实 BSA 通过 PAA 作为间隔臂被成功固定到了样品表面。最后利用蛋白质吸附实验、血小板粘附实验以及全血凝血时间测试发现：BSA 改性后聚丙烯无纺布的血液相容性有显著改善。这一研究结果表明将 BSA 通过聚丙烯酸（PAA）作为间隔臂固定到聚丙烯无纺布的表面是提高其血液相容性简便、温和且行之有效

的方法，用这种方法制备的改性聚丙烯材料有望在生物医用材料领域得到应用。



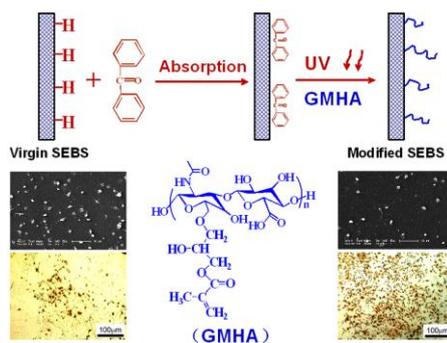
## 25. Improved biocompatibility of poly(styrene- b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene) elastomer by a surface graft polymerization of hyaluronic acid.

Xiaomeng Li, Shifang Luan\*, Hengchong Shi, Huawei Yang, Lingjie Song, Jing Jin, Jinghua Yin\*, Paola Stagnaro

Colloids. Surf. B, 102, 210-217, 2013

苯乙烯类热塑性弹性体（TPS）具有可多次加工、热稳定性和物理机械性能优良、对人体和环境友好以及生物相容性较好等诸多优点，已在药物与血液的输注和储存、医用导管等体外医用领域和心脏支架药物涂层、软组织替代等体内植入领域得到了应用。然而，TPS 是一类低表面能材料，用于密切接触血液或体液领域时，会与血液及体内生理环境发生非特异性相互作用，致使蛋白质、血小板等在其表面吸附，并抑制细胞的增殖及分化，严重地限制了其生物医用。材料与生物体间的作用主要通过生物体对其表面的识别产生，采用表面改性方法调控材料的表面性能，是赋予材料良好生物相容性的最直接、最有效方法之一。

TPS 作为医用导管、体内植入器械使用时，同时与血液、体液和组织发生直接作用，对基材的血液相容性和组织相容性提出了更高的要求。为此，首次提出了采用细胞外基质材料透明质酸（HA）功能化 TPS 表面。鉴于 TPS 上没有直接与生物活性大分子 HA 反应的官能团，制备了甲基丙烯酸缩水甘油酯-透明质酸（GMHA）大分子单体，并以紫外引发接枝聚合的方式将引入到 TPS 表面，构建了具有良好血液相容性和优良细胞相容性的 TPS 体系。结果表明，亲水性 HA 接枝链很好地调节了表面的亲/疏水性平衡，从而抑制了蛋白质的吸附和血小板的粘附。参比未接枝样品，BSA 吸附量有一定的降低，血小板不仅粘附量减少了约 2/3，且未激活的比例明显地增加，表现出优良的抗血小板粘附、聚集和激活的性能。



**Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 102 (2013) 210–217**

HA 是细胞外间质材料，它能与细胞表面受体间发生相互作用，促进细胞的增殖。此外，HA 修饰的表面具有适度的润湿性，有利于维持蛋白质的构象，从而更好地介导细胞在表面上的铺展和增殖生长。培养 6 天后，参比未改性样品，改性表面的细胞密度和细胞增殖百分比分别从约 1500 cells/cm<sup>2</sup> 和 69 % 增加到 6000 cells/cm<sup>2</sup> 和 240 % 左右，呈现出优良的促进细胞增殖生长性能。

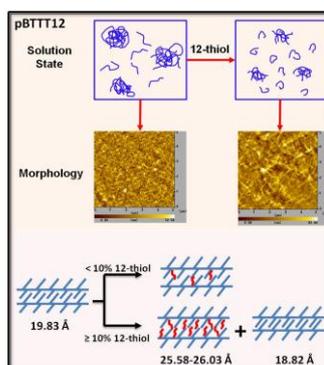
**26. Nano-fibrils formation of pBTTT via adding alkylthiol into solutions: Control of morphology and crystalline structure**

Haiyang Wang, Jiangan Liu, Yanchun Han\*

Polymer, 54(2), 948-957, 2013

pBTTT 薄膜通过热退火可以表现出很高的载流子迁移率 (0.72 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)。但是作为可溶液加工的聚合物晶体管材料，pBTTT 较大的共轭重复单元导致其主链共轭性增强，链段长度增加，伸展的分子链在溶液中存在严重的缠结现象，这使得在诸如对二甲苯等边缘性溶剂中其溶解性很差，使用传统的 whisker 法难以得到纳米尺寸的纤维。为了得到纤维，必须满足溶液中存在大量自由单分子链这一重要前提。本部分工作中，我们尝试在溶液中加入不同官能团和官能度的添加剂，发现加入正十二烷基硫醇后旋涂薄膜即可方便地得到分散的纳米纤维。添加剂和聚合物之间足够的溶解度参数差 (约 4 J<sup>1/2</sup>cm<sup>-3/2</sup>) 和较高的添加剂沸点是促进纤维形貌形成的两个重要因素，也是选择添加剂的两个重要原则。从作用机理上，加入十二烷基硫醇使溶液中聚集体的尺寸和含量下降，解缠结增加溶液中单链含量以作为构成纤维的原料，最大化的单链含量和适中的单链尺寸(约 6 nm)促进纤维的形成。通过控制较慢的旋涂速率可以从热力学和动力学两方面促进单链形成分散的纳米纤维，即在达到平衡状态之前较长的成膜时间保证分子间的 π-π 堆砌，使平衡偏向单链，从而形成

分散的长纤维。此外发现薄膜（100）面间距随着添加剂含量的增加而增大，当含量大于10%时由于相分离形成两种晶体结构，我们将此归结于十二烷基硫醇在成膜过程中逐步插入/填满不同分子链临近侧链之间的自由体积。由此，我们得到了一种制备高共轭性聚合物纤维晶的方法，并明确了添加剂在薄膜形貌发展和结晶过程中起到的作用。

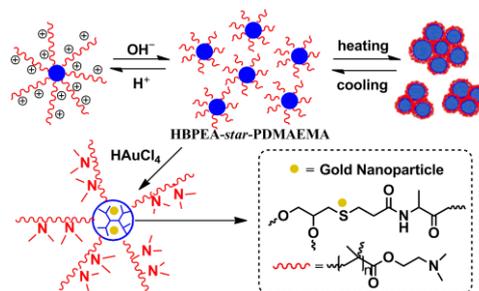


## 27. Fabrication of gold nanoparticles through autoreduction of chloroaurate ions by thermo- and pH-responsive amino acid-based star-shaped copolymers

Youmei Bao, Guorong Shen, Hewen Liu, Yuesheng Li\*

Polymer, 54(2), 652-660, 2013

众所周知，金属胶体纳米粒子和金属纳米簇表现出很多有趣的具有尺寸依赖性的性质，如电子，光学，磁学，化学性质等，这些性质都是大尺寸类似物所无法比拟的。其中，金纳米粒子（gold nanoparticles, AuNPs）是研究的最多的一种金属纳米粒子。但是，由于纳米粒子巨大的表面能，使得粒子之间存在强烈的相互作用，极易聚集，导致粒子灵敏度和选择性大打折扣。因此，发展金属纳米粒子稳定剂尤为重要。其中，由于聚合物中每个重复单元均可扮演配体的角色，使其在作为纳米粒子稳定剂方面比小分子配体更具优势。而在这些聚合物稳定剂中，树状支化分子由于其球形结构和众多分子内空腔而在单分散、超稳定的纳米粒子的制备上表现出了超能力，尤其是以简单方便的一锅法制备的超支化聚合物为核、可自组装成单分子胶束的两亲性星型共聚物最为突出。



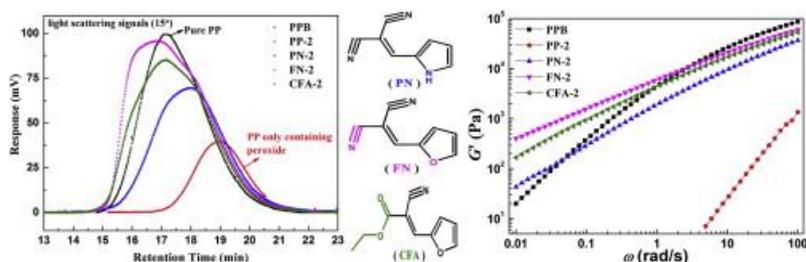
本工作中，我们设计合成了一种带硫醚链段的两亲性超支化聚酯酰胺配体，由基于氨基酸的超支化核和大量刺激响应性的聚二甲氨基乙酯（PDMAEMA）臂组成。该共聚物水溶液可自发地组装成两种粒径大小的粒子，分别为单分子胶束与其聚集体，同时，该共聚物还具有热、pH 值等诸多刺激响应性，其在水溶液中表现出可逆的相转变行为，存在一个 LCST。不加任何还原剂，该刺激响应性的星型共聚物可成功用于金纳米粒子的制备中，同时起到还原剂和稳定剂的作用，简单高效地制备出相对较窄尺寸分布的聚合物稳定的 AuNPs，该纳米粒子复合物同样具有上述星型共聚物的刺激响应性特征。进一步选用 AuNPs 催化 NaBH<sub>4</sub> 还原对硝基苯酚为模型反应，初步评估了所制备的 AuNPs 的催化能力。该 AuNPs 具有很高的催化效率，适当 AuNPs 剂量下，反应可在几分钟内完成。

## **28. Preparation and characterization of long chain branched polypropylene mediated by different heteroaromatic ring derivatives**

**Dong Wan, Li Ma, Haiping Xing, Lu Wang, Zhenjiang Zhang, Jian Qiu, Guangchun Zhang, Tao Tang\***

**Polymer, 54(2), 639-651, 2013**

熔体自由基方法制备高熔体强度聚丙烯(HMSPP)，具有无溶剂、耗时短、与现有加工成型工艺匹配等优点，在实际生产中得到了广泛的应用。但在其共混加工过程中存在 PP 大分子自由基的  $\beta$ -断裂反应，PP 大分子自由基与 PP 主链氢原子之间的氢转移反应和支化单体的自聚等副反应；产物的结构除了包含未反应的 PP 链外，还存在降解产生的 PP 短链以及支化单体与 PP 大分子自由基重组得到的结构不均匀的支化 PP 链，甚至交联结构等。我们课题组合成含有双键的五元芳杂环衍生物作为接枝助剂，并证明其碳碳双键可以很快地将活泼的 PP 大分子自由基转化为具有共轭稳定作用的大分子自由基，从而抑制 PP 叔碳大分子自由基发生  $\beta$ -断裂降解。在此基础上提出摒弃传统支化单体，仅加入较高浓度的芳香杂环衍生物及过氧化物的改性方法，同样使 PP 熔体强度明显提高。证明了共轭稳定的大分子自由基与其它大分子自由基发生缓慢的偶合反应是得到支化结构分布比较均匀的长链支化聚丙烯关键反应。我们选择了三种不同结构的杂环衍生物，研究了不同的五元芳香杂环以及不同的吸电子基团对 PP 熔体自由基反应的影响。



(Polymer 54 (2013) 639-651)

上述工作不仅对本课题组不等活性双链接枝单体的扩展与补充，并为新型支化单体的设计提供新思路。

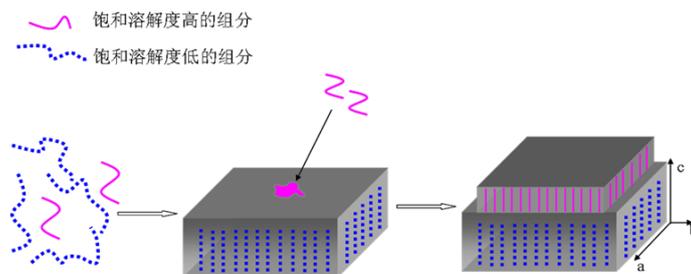
## 29. Insight into lamellar crystals of monodisperse polyfluorenes - Fractionated crystallization and the crystal's stability

Chengfang Liu, Qilin Wang, Hongkun Tian, Jian Liu, Yanhou Geng, Donghang Yan\*

Polymer, 54(3), 1251-1258, 2013

高分子结晶是一个极为复杂的过程，依赖于高分子材料的立构规整性、分子量和结晶条件的控制(溶剂和浓度的选择)等。虽然目前对于柔性链高分子的结晶过程和机理有了深入的认识，但是对于共轭高分子结晶过程的研究仍然相对滞后。迄今为止，人们对于共轭高分子的结晶行为和方式并不清楚。然而，材料的性能很大程度上依赖于其形貌和结构，特别是对共轭高分子这类将在未来的信息、能源等领域发挥重要作用的材料而言，清楚了解其晶体生长机理有着重要的意义。

通过将单分散的 F16 和 F64 按不同的质量比共混，来观察高分子的结晶行为。无论 F16 和 F64 的质量比是 1: 2 还是 2: 1，都能够得到片晶，也观察到分级结晶的现象。通过对片晶厚度的详细研究，我们对影响结晶过程的因素进行了讨论，这些结果对于共轭高分子结晶的进一步研究有指导作用。通过实验数据发现，不同组分的饱和溶解度很大程度上影响着结晶过程。通常，饱和溶解度又依赖于很多因素，如质量分数和分子链长度。在溶剂不断地挥发过程中，对于某一组分的溶解将达到极限。这样，体系一定处于非平衡状态，从而提供了结晶的驱动力。一旦这种驱动力出现并持续存在，结晶过程将继续进行。当某高分子材料的分散指数较大(即低分子量和高分子量的组分均存在)，组分的饱和溶解度在结晶过程中起着至关重要的作用：首先，饱和溶解度低的组分会先结晶，形成前几层片晶；然后，饱和溶解度高的组分再在结晶后期缓慢析出，使片晶厚度不断增加(如图所示)。



在我们研究的体系中，两组分共混体系是在特定条件下研究共混体系的一个相对简单的模型，这样能够为研究者深入研究分级结晶的机理提供重要的线索。

## 二、学术交流

### 高分子科学系列讲座

#### ☉ NO. PSLAB163-PS2013-01

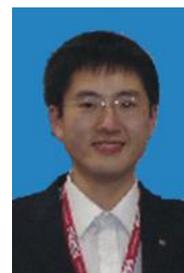
报告题目：新型烯烃聚合催化剂以及新型聚烯烃

报告人：陈昶乐 教授

报告人单位：中国科学技术大学

报告时间：2013 年 1 月 17 日（星期四）上午 9:00

报告内容：过渡金属催化烯烃聚合是现代高分子化学的精髓，包括结构可控聚合与结构导向的高分子合成。结构可控聚合，即在聚合过程中控制聚合物的链结构，包括分子量及其分布，单体的立构选择性、双功能单体的区域/立构选择性，共聚物的序列结构与拓扑结构等，其主要研究内容是发展具有高活性和强可控能力的催化剂或引发体系。



## ☉ NO. PSLAB164-PS2013-02

报告题目：纳米复合界面调控及其器件

报告人：陈义旺 教授

报告人单位：南昌大学

报告时间：2013 年 3 月 25 日（星期一）上午 10:00

报告内容：围绕高分子纳米复合界面调控。针对聚合物太阳能电池异质结有效性微相分离和有序性连续相构筑以及相近界面势垒关系到激子分离和载流子传输等问题，提出液晶取向诱导、嵌段自组装界面调控以及原位界面诱导和改性调控纳米复合活性层微观形貌和活性层与金属电极界面相容性以及载流子传输势垒，改善给受体界面和各层界面相互作用。



## 高分子科学前沿系列讲座

### ☉ 第 23 讲

报告题目：染料敏化太阳电池

报告人：王鹏 研究员

报告时间：2013 年 3 月 22 日（星期五）下午 15:00

报告内容：染料敏化太阳电池是基于仿生原理的光电转换器件，具有成本低和器件制备简单的优点。藉助先进材料的发展获得其功率效率和稳定性大幅度提升对未来可持续低碳经济的发展具有显而易见的意义。得益于近年来在有机给受体光敏染料和空穴输运材料的研究，目前小尺寸展示型器件的效率已经突破 13%，打破了长期以来染料敏化太阳电池效率提高举步为艰的态势。需要指出的是这种器件所用的材料有别于传统类别，其效率提高也受益于领域内几个关键研究小组近年来在复杂界面基本物理问题的认知。这里我仅列举一些我们小组在基于界面物理化学的材料设计方面做的一些工作，解析器件热力学和动力学的内在关联，阐明器件操作条件下，复杂体系界面微尺度认知在今后研究中的迫切性。



☉ 第 24 讲

报告题目：从国家需求，谈生物医用高分子材料

报 告 人：殷敬华 研究员

报告时间：2013 年 3 月 29 日（星期五）下午 15:00

报告内容：报告共分五个部分：

- 一、生物医用材料与医疗器械
- 二、医疗器械的现状与发展趋势
- 三、医用高分子材料及常规术中耗材
- 四、血液净化材料及体外循环系统或人工器官
- 五、研究范例和体会。

