

# 第二季度工作报告

(2013.04-2013.06)

<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.....	25
高分子科学系列讲座.....	25
高分子科学前沿系列讲座.....	29

高分子物理与化学国家重点实验室（长春）

2013年07月15日

## 一、研究工作进展

实验室 2013 年二季度在 ACS Appl. Mater. Inter., Adv. Funct. Mater., Chem. Eng. J., Energ. Environ. Sci., J. Phys. Chem. B, J. Polym. Sci. Pol. Chem., Langmuir, Macromol. Biosci., Macromolecules, Opt. Express, Org. Electron., Organometallics, Polym. Chem-UK, Polymer, Soft Matter 等 SCI 收录杂志上发表学术论文 60 篇, 其中影响因子大于 3 的 23 篇(实验室为第一单位)。

### 主要论文

1. Conjugated linker correlated energetics and kinetics in dithienopyrrole dye-sensitized solar cells  
Jing Zhang, Zhaoyang Yao, Yanchun Cai, Lin Yang, Mingfei Xu, Renzhi Li\*, Min Zhang\*,  
Xiandui Dong, Peng Wang\*  
Energ. Environ. Sci., 6(5), 1604-1614, 2013
2. Engineering of push-pull thiophene dyes to enhance light absorption and modulate charge recombination in mesoscopic solar cells  
Ning Cai, Yinglin Wang, Mingfei Xu, Ye Fan, Renzhi Li\*, Min Zhang\*, Peng Wang\*  
Adv. Funct. Mater., 23(14), 1846-1854, 2013
3. Interfacial interactions between poly(3-hexylthiophene) and substrates  
Yan Guo, Xiaojing Ma, Zhaohui Su\*  
Macromolecules, 46(7), 2733-2739, 2013
4. Morphology and structure of the beta phase crystals of monodisperse polyfluorenes  
Chengfang Liu, Qilin Wang, Hongkun Tian, Jian Liu, Yanhou Geng, Donghang Yan\*  
Macromolecules, 46(8), 3025-3030, 2013
5. Synthesis and photovoltaic performance of donor-acceptor copolymers based on thieno[3,2-b]quinoxaline  
Ying Li, Hui Tong\*, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang\*  
Polym. Chem-UK, 4(9), 2884-2890, 2013
6. Antibacterial and hemocompatibility switchable polypropylene nonwoven fabric membrane surface  
Jie Zhao, Lingjie Song, Qiang Shi, Shifang Luan, Jinghua Yin\*  
ACS Appl. Mater. Inter., 5(11), 5262-5268, 2013

7. Plasma Proteins Adsorption Mechanism on Polyethylene-Grafted Poly(ethylene glycol) Surface by Quartz Crystal Microbalance with Dissipation.  
Jing Jin, Wei Jiang \*, Jinghua Yin \*, Xiangling Ji, Paola Stagnaro  
Langmuir, 29(22), 6624-6633, 2013
8. Synthesis of hollow Ag-Au bimetallic nanoparticles in polyelectrolyte multilayers  
Xin Zhang, Guangyu Zhang, Bodong Zhang, Zhaohui Su \*  
Langmuir, 29(22), 6722-6727, 2013
9. Copolymerization of ethylene with 1-hexene and 1-octene catalyzed by fluorenyl N-heterocyclic carbene ligated rare-earth metal precursors  
Changguang Yao, Chunji Wu, Baoli Wang, Dongmei Cui\*  
Organometallics, 32(7), 2204-2209, 2013
10. Morphological transformation of pyrazine-based acene-type molecules after blending with semiconducting polymers: from fibers to quadrilateral crystals  
Mingguang Li, Ying Li, Jiangang Liu, Lixiang Wang, Yanchun Han\*  
Soft Matter, 9(23), 5634-5641, 2013
11. Tumbling and tank-treading dynamics of individual ring polymers in shear flow  
Wenduo Chen, Jizhong Chen, Lijia An\*  
Soft Matter, 9(16), 4312-4318, 2013
12. Controllable organic nanofiber network crystal room temperature NO<sub>2</sub> sensor  
Shiliang Ji, Xiujin Wang, Chengfang Liu, Haibo Wang, Tong Wang, Donghang Yan\*  
Org. Electron., 14(3), 821-826, 2013
13. Direct formation of beta phase in polyoctylfluorene thin film via solvent vapor assisted spin-coating method  
Bing Yao, Baohua Zhang, Junqiao Ding, Zhiyuan Xie, Jidong Zhang\*, Lixiang Wang  
Org. Electron., 14(3), 897-901, 2013
14. Transparent organic thin-film transistors based on high quality polycrystalline rubrene film as active layers  
Xianrui Qian, Tong Wang\*, Donghang Yan  
Org. Electron., 14(4), 1052-1056, 2013

15. Three-peak top-emitting white organic emitting diodes with wide color gamut for display application  
Yan Fan, Hongmei Zhang, Jiangshan Chen, Dongge Ma\*  
Org. Electron., 14(7), 1898-1902, 2013
16. Patterning surfaces for controlled platelet adhesion and detection of dysfunctional platelets  
Wei Ye, Qiang Shi\*, Shing-Chung Wong, Jianwen Hou, Hengchong Shi, Jinghua Yin\*  
Macromol. Biosci., 13(6), 676-681, 2013
17. Fibrillar morphology of derivatives of poly(3-alkylthiophene)s by solvent vapor annealing: effects of conformational transition and conjugate length  
Haiyang Wang, Jiangang Liu, Yaozhuo Xu, Yanchun Han\*  
J. Phys. Chem. B, 117(19), 5996-6006, 2013
18. Solution-processed single-emitting-layer white organic light-emitting diodes based on small molecules with efficiency/CRI/color-stability trade-off  
Qiang Fu, Jiangshan Chen\*, Hongmei Zhang, Changsheng Shi, Dongge Ma  
Opt. Express, 21(9), 11078-11085, 2013
19. Effect of side-chain positions on morphology and photovoltaic properties of phenazine-based donor-acceptor copolymers  
Ying Li, Yingying Fu, Hui Tong\*, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang\*  
J. Polym. Sci. Pol. Chem., 51(13), 2910-2918, 2013
20. RAFT polymerization of a novel allene-derived asymmetrical divinyl monomer: A facile strategy to alkene-functionalized hyperbranched vinyl polymers with high degrees of branching  
Youmei Bao, Guorong Shen, Xiaohui Liu, Yuesheng Li\*  
J. Polym. Sci. Pol. Chem., 51(13), 2959-2969, 2013
21. Effect of the added amount of organically-modified montmorillonite on the catalytic carbonization of polypropylene into cup-stacked carbon nanotubes  
Jiang Gong, Jie Liu, Zhiwei Jiang, Xin Wen, Xuecheng Chen, Ewa Mijowski, Yanhui Wang, Tao Tang\*  
Chem. Eng. J., (225), 798-808, 2013
22. Extended-chain lamellar crystals of monodisperse polyfluorenes  
Chengfang Liu, Qilin Wang, Hongkun Tian, Yanhou Geng, Donghang Yan\*  
Polymer, 54(9), 2459-2465, 2013

### 23. Fractionated crystallization of polydisperse polyfluorenes

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

Polymer, 54(13), 3150-3155, 2013

## 主要进展

### 1. Conjugated linker correlated energetics and kinetics in dithienopyrrole dye-sensitized solar cells

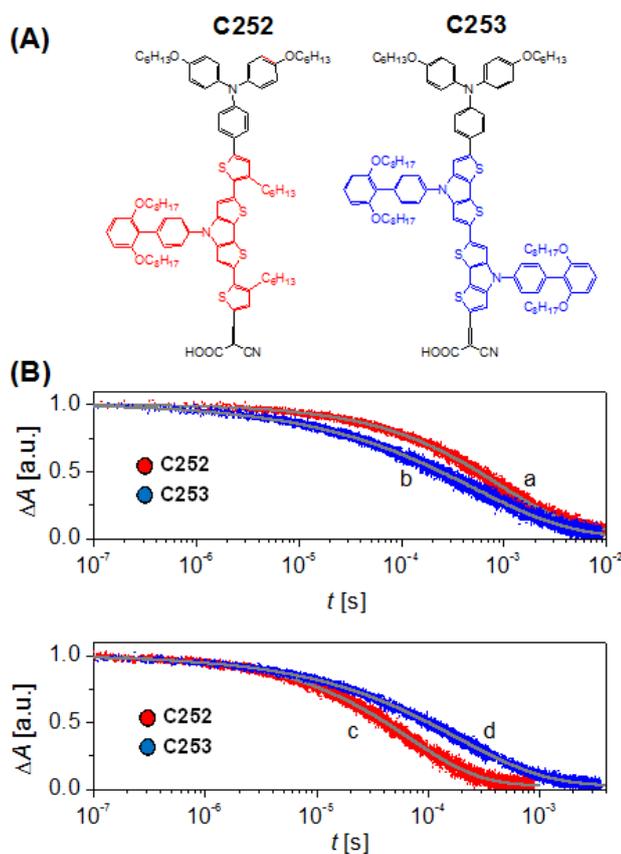
Jing Zhang, Zhaoyang Yao, Yanchun Cai, Lin Yang, Mingfei Xu, Renzhi Li\*, Min Zhang\*,  
Xiandui Dong, Peng Wang\*

Energ. Environ. Sci., 6(5), 1604-1614, 2013

具有原材料丰富且分子剪裁灵活等特性的有机 D- $\pi$ -A 染料的研究对进一步提高染料敏化太阳能电池的经济效益具有重要的意义。在前期工作中我们发现在噻吩并吡咯 (DTP) 共轭单元引入大体积的 2',6'-二辛氧基联苯取代基可以改善器件的光电压。为了拓宽染料的光谱响应范围, 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, 通过延长含有 2',6'-二辛氧基联苯取代 DTP 片段

的共轭单元 ( T-DTP-T 和 DTP-DTP), 合成出有机给受体染料 C252 和 C253 (如图)。相对于以共平面性较差的 T-DTP-T 为共轭单元的参比染料 C252, C253 的吸收峰红移, 摩尔吸收系数更高, 基态氧化电位负移。研究发现基态氧化电位的负移引发了 TiO<sub>2</sub>/染料/电解质界面空穴注入速率降低了几乎 5 倍, 导致界面净电荷分离效率显著降低。我们还再一次证实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之间的正关联。

该工作所强调的界面热力学与动力学之间的影响对进一步染料敏化太阳能电池光活性层的优化具有重要的指导意义。

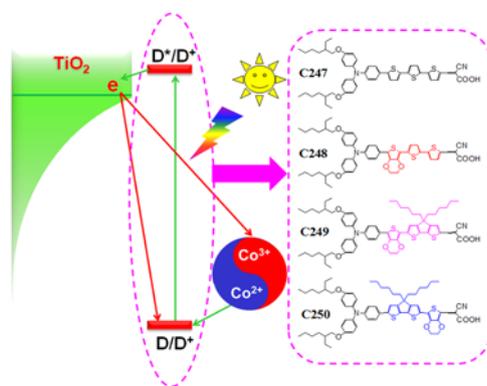


## 2. Engineering of push-pull thiophene dyes to enhance light absorption and modulate charge recombination in mesoscopic solar cells

Ning Cai, Yinglin Wang, Mingfei Xu, Ye Fan, Renzhi Li\*, Min Zhang\*, Peng Wang \*

Adv. Funct. Mater., 23(14), 1846-1854, 2013

合理选择共轭桥联单元可以有效调控有机给受体染料的能级及 TiO<sub>2</sub>/染料/电解质界面热力学与动力学性质。在本文中，我们以双乙基己氧基三苯胺和氰基丙烯酸为电子给体和电子受体，分别利用 TT, EDOT-BT, EDOT-CPDT, 及 CPDT-EDOT 为共轭桥联单元，合成出四种具有能级梯度变化的有机给受体染料 C247, C248, C249 和 C250 (如图)。研究发现随着逐步引入更富电子的共轭单元及富电子单元的梯次联接，染料的基态氧化还原电位逐渐负移，吸收峰红移，但不同富电子单元诱导的分子热力学性质的变化并没有明显的影响界面电子注入效率。我们还发现染料基态氧化还原电位与染料再生速率之间不存在严格的正关联，暗示了二氧化钛表面染料自组装微结构对该电荷转移动力学具有重要的影响。此外，我们还证实了染料结构依赖的二氧化钛中的电子与电解质中的电子受体及氧化态染料之间的复合是影响器件光电压的一个关键因素。该研究为进一步的高性能材料设计提供了科学参考。



## Interfacial interactions between poly(3-hexylthiophene) and substrates

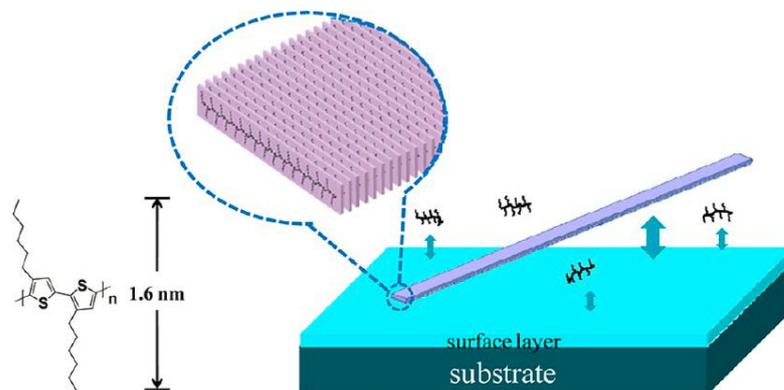
Yan Guo, Xiaojing Ma, Zhaohui Su\*

Macromolecules, 46(7), 2733-2739, 2013

聚 3-己基噻吩 (P3HT) 是一种典型的共轭高分子，常作为有机半导体材料用于有机场效应晶体管及有机太阳能电池中。研究表明，有机半导体材料与绝缘体之间几个分子层厚度的界面决定着有机场效应晶体管的电荷传输，而在有机太阳能电池中，P3HT 与碳材料之间的相互

作用对电池的性能至关重要。另一方面，片层状的 P3HT 分子具有各向异性，可以采用 edge-on 或 face-on 等方式排列在基底上，不同的取向方式影响着相关的有机光电器件的性能。因此研究 P3HT 与基底之间的相互作用及 P3HT 分子在基底表面取向的调控具有重要意义。

本工作中，我们利用 P3HT 在氯仿稀溶液中的缓慢结晶，形成单层分子厚度的纳米晶须，研究 P3HT 单分子层晶须及 P3HT 分子在各种基底上的吸附行为，以探索 P3HT 分子与不同基底的相互作用，发现基底表面基团的吸电子能力决定了 edge-on 取向的 P3HT 分子与基底间的相互作用，尤其氟代烷基修饰的表面可能存在一定程度的电荷转移而特别有利于以 edge-on 取向的 P3HT 的吸附。在高定向裂解石墨（HOPG）的表面上，P3HT 的 Raman 信号的增强及 C=C 对称伸缩振动模式的位移都说明 P3HT 分子与 HOPG 表面之间存在较强的相互作用，使得 P3HT 倾向于以 face-on 取向而不以 edge-on 取向。这些发现有利于指导基于聚噻吩的有机光电器件的表面工程，并有助于器件性能的优化。



### 3. Morphology and structure of the beta phase crystals of monodisperse polyfluorenes

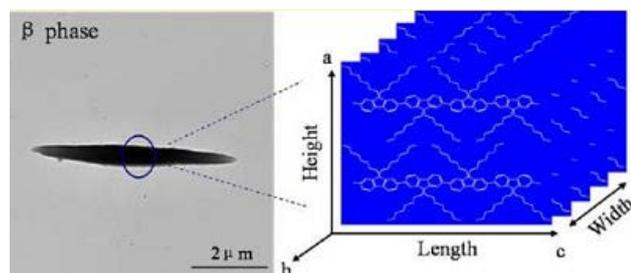
Chengfang Liu, Qilin Wang, Hongkun Tian, Jian Liu, Yanhou Geng, Donghang Yan\*

Macromolecules, 46(8), 3025-3030, 2013

聚芴具有优异的光电性能，广泛应用于有机光电器件的有源层，因而成为共轭高分子的研究热点之一。聚芴存在多种晶型，其中， $\beta$  晶型的存在很大程度上影响着器件的效率。因此，详细地研究聚芴  $\beta$  晶型的结构变得十分重要。但是，由于制备高分子单晶较困难，目前关于  $\beta$  晶型的研究主要集中在结晶薄膜上，所以，聚芴分子的具体排布方式尚不明确。

为进一步研究聚芴  $\beta$  晶型的结构，我们以单分散聚芴(F16)为原料，经过大量的实验条件优化(邻二氯苯为溶剂)，制备出了针状晶体。结合 X 射线衍射和选区电子衍射的方法，我们得到了该类晶体的晶胞参数： $a=1.32\text{ nm}$ ,  $b=2.10\text{ nm}$ ,  $c=3.36\text{ nm}$ 。在针状晶体中，分子主链平行于晶体的长轴方向，烷基侧链垂直于基底。此外，我们还对针状晶体的热稳定性展开了研

究：加热至 90°C，针状晶体外形不变，但是晶体表面变得粗糙且有孔洞产生；继续升高温度至 130°C，在缓慢降温过程中，可以观察到几十微米的球晶。



通过对针状晶体的系统研究，我们对于聚芴  $\beta$  晶型的形态、结构和热稳定性等方面有了更加深入的理解，为以后有关聚芴  $\beta$  晶型的研究提供了重要的线索。

#### 4. Synthesis and photovoltaic performance of donor-acceptor copolymers based on thieno[3,2-b]quinoxaline

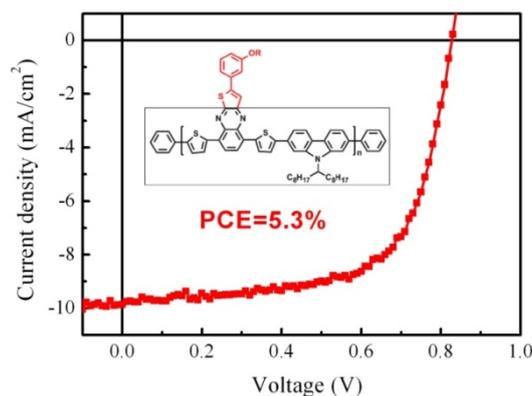
Ying Li, Hui Tong\*, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang\*

Polym. Chem-UK, 4(9), 2884-2890, 2013

基于共轭聚合物和富勒烯衍生物 (PCBM) 的体异质结太阳能电池由于具有可以溶液大面积低成本加工，柔性，重量轻等优点，越来越受到世界的广泛关注。一般而言，共轭聚合物需要具备较窄的带隙和较低的 HOMO 能级来获得高的光伏电池能量转化效率。

通常，主链给受体共聚的办法可以降低聚合物的带隙。咪唑单元是一类应用广泛用来构建低 HOMO 能级共轭聚合物的给体单元。基于双噻吩喹喔啉的 2,7 咪唑共聚物由于具有相对较宽的带隙 ( $>1.9\text{eV}$ )，限制了器件效率的提高 (3.7%)。最近研究表明，将喹喔啉单元共轭扩展为双苯并吩嗪以及双噻吩并吩嗪，可以降低聚合物带隙，增大短路电流；但是同时会升高 HOMO 能级，相应器件开路电压降至 0.8V 左右，能量转化效率提高有限 (3.0-3.8%)。

为此，王利祥课题组基于双噻吩喹喔啉的 2,7 咪唑共聚物开发了一类新型的窄带隙聚合物。利用共轭程度更大的噻吩[3,2-b]喹喔啉取代掉喹喔啉单元，这种共轭程度的扩展可以进一步降低聚合物的带隙，同时理论计算表明，聚合物的 HOMO 能级可以保持不变。实验结果表明，噻吩[3,2-b]喹喔啉相比于喹喔啉降低了聚合物带隙 ( $\sim 1.8\text{eV}$ )，同时保持了较高的开路电压，光伏器件效率提高至 5.3%。噻吩[3,2-b]喹喔啉是一类具有广泛应用前景的构建窄带隙聚合物的受体结构单元。



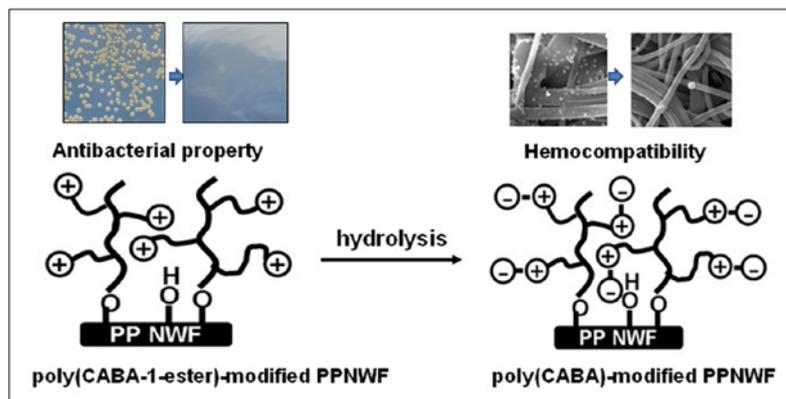
## 5. Antibacterial and hemocompatibility switchable polypropylene nonwoven fabric membrane surface

Jie Zhao, Lingjie Song, Qiang Shi, Shifang Luan, Jinghua Yin\*

ACS Appl. Mater. Inter., 5(11), 5262-5268, 2013

细菌、微生物在医用器械的存在与繁殖是引发伤口感染、发炎的主要原因，因此抑制细菌微生物生长是生物医用研究的一个重点方向。一般，抗菌材料是将抗菌剂涂覆在材料表面来达到抗菌效果，不要求能立即杀死细菌，而侧重于抗菌性长期存在达到抑制细菌生长的目的。抗菌剂表面物理涂覆是赋予材料抗菌性能的最通用的手段，即将具有抗菌性的物质物理吸附到相应的材料表面，通过不断地向外界迁移和释放抗菌剂达到对细菌、微生物的有效抑制作用。然而，抗菌剂的释放不仅会对环境造成潜在的污染和危害，还会增加细菌对抗菌剂的抗药性。因此制备非释放型抗菌材料能有效地解决以上问题。目前，抗菌材料主要包括无机类抗菌材料、有机类抗菌材料、复合型抗菌材料和高分子类抗菌材料。高分子类抗菌材料由于具有易加工成形，化学稳定性好，无毒、无污染受到广泛的认可并得到了大量的应用。季铵盐类材料作为一种新型抗菌性材料，由于具有高效性、广谱性、低毒性等优点受到了相关领域广泛地关注和研究。通过共价键的方式将季铵盐化合物固定到医用高分子材料表面不仅赋予高分子材料更持久的抗菌性能，还能有效地避免杀菌剂迁移所产生的环境污染问题。血液相容性是生物医用材料最为重要的性能之一。提高材料的亲水性及血液相容性，使材料与血液接触过程避免出现凝血、溶血现象，能有效地拓宽材料的使用范围。由于绝大多数的抗菌材料都具有引发蛋白质大量吸附，导致凝血的特点，因此，如何使材料在具备抗菌性的同时也兼备良好的血液相容性是目前的一个难点问题。为此本工作设计并制备了可实现抗菌性能向血液相容性转化的聚丙烯无纺布改性膜。在  $PP_{NWF}$  表面接枝聚合了具有抗菌性的季铵

盐单体 N, N'-二甲基甲基丙烯酸季铵盐乙酸甲酯 (CABA-1-ester), 由此获得了共价固定的季铵盐表面; 然后再在温和条件下水解使材料表面接枝上的聚合物末端甲氧基发生解离, 得到了具有羧酸内盐结构的表面。最后通过对材料的血液相容性(抗蛋白质吸附、抗血小板粘附、凝血时间)进行测试。



ACS Applied. Materials & Interfaces (5) 2013, 5262-5268

结果表明反应接枝后, 表面带正电性的  $P_{NWF-g-poly(CABA-1-ester)}$  具有优异的抗菌性能, 通过温和的 CAPS 缓冲溶液水解, 得到了具有羧酸内盐结构的  $P_{NWF-g-poly(CABA)}$  接枝表面, 其具有显著提升的抗蛋白质吸附性能, 抗血小板粘附以及抗凝血性能。

## 6. Plasma Proteins Adsorption Mechanism on Polyethylene-Grafted Poly(ethylene glycol) Surface by Quartz Crystal Microbalance with Dissipation.

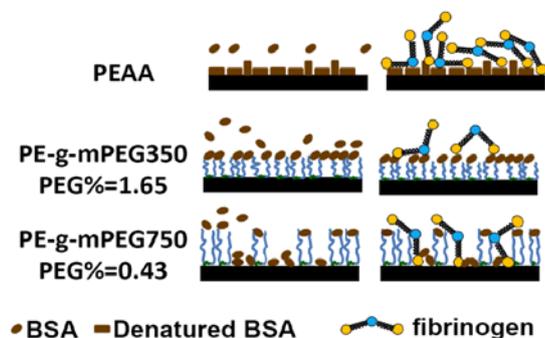
Jing Jin, Wei Jiang\*, Jinghua Yin\*, Xiangling Ji, Paola Stagnaro

Langmuir, 29(22), 6624-6633, 2013

蛋白质尤其是血浆蛋白在材料表面的吸附是一个复杂的过程, 其中的相互作用有范德华力, 静电相互作用, 疏水相互作用和氢键等。决定材料血液相容性的核心科学问题是血浆蛋白质与高分子材料表面的相互作用。因此, 研究蛋白质在特定结构表面上的吸附, 以及吸附动力学的问题, 对于我们制备出高性能抗凝血聚烯烃材料起着很好的理论支持作用。

本文通过酯化反应合成了两种不同分子量的接枝改性物, 利用 QCM-D 实时在线监测不同的血浆蛋白质 (牛血清白蛋白 BSA 和纤维蛋白原 Fib) 在材料表面上的吸附以揭示其不同的吸附机理。通过血小板粘附, 全血凝血时间以及溶血率的测试证明改性样品具有良好的血液相容性。利用 QCM-D 的方法实时在线监控两种不同流程蛋白质通入顺序的吸附过程, 结果发现, 不同的血浆蛋白质在改性样品上的吸附机理明显不同。预先吸附 BSA 能有效抑制 Fib 的吸附, 预先吸附 Fib 会导致 BSA 交换吸附的加剧。PEG 的表面覆盖率而不是 PEG

的分子链的长度是决定非特异性蛋白质（BSA）吸附的关键，这主要是由于密实的 PEG 分子链释放出更多的结合水来抑制蛋白质的吸附。而在预先通入 Fib 的流程中，预吸附的 Fib 会逐步被高浓度的 BSA 替换下来，表面亲水性是影响 Fib 取代替换的重要因素。



不同血浆蛋白质在材料表面吸附机理图

## 7. Synthesis of hollow Ag-Au bimetallic nanoparticles in polyelectrolyte multilayers

Xin Zhang, Guangyu Zhang, Bodong Zhang, Zhaohui Su\*

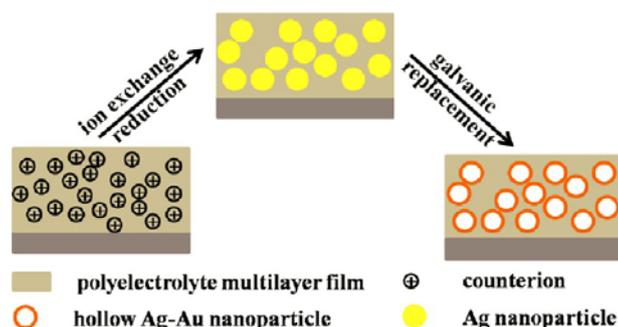
Langmuir, 29(22), 6722-6727, 2013

金属纳米粒子，特别是金、银纳米粒子，以其独特的性质及在光学、电学、传感、催化、信息存储、表面增强拉曼等领域的潜在应用价值，引起了人们的兴趣，其中空心金属纳米粒子因具有比表面积大、密度低、耗材少、成本低、物理性质可控等优势，得到了特别的关注。目前空心金属纳米粒子的合成大都在溶液中进行，但在应用中往往需要负载在基体材料中，因此空心金属纳米粒子在聚合物载体中的原位合成具有重要意义。

本工作中，我们采用聚电解质多层膜作为纳米反应器原位合成空心金属纳米粒子。首先，我们通过聚电解质多层薄膜中存在的抗衡离子与溶液进行离子交换，将银离子引入薄膜中，还原后即获得了作为模板的银纳米粒子，然后将此薄膜置于氯金酸溶液中，利用银纳米粒子与氯金酸根离子进行置换反应，在薄膜中获得了具有空心结构的金-银双金属纳米粒子。研究发现通过改变聚电解质多层膜的组装层数及交换/还原循环次数可以有效地调控合成的银纳米粒子模板，从而决定所得的空心金属粒子的尺寸；获得的空心结构受反应动力学的控制，反应时间较短时得到完善的空心结构，反应时间延长后，空心结构会发生塌缩。合成的空心金属纳米粒子的等离子共振峰发生显著红移，位于近红外区，并且波长可调，显示其在光热治疗等领域具有应用前景。

我们发现的聚电解质多层膜中原位合成空心纳米粒子的方法具有普适性，可以用于合成

其它组成的空心纳米粒子。



## 8. Copolymerization of ethylene with 1-hexene and 1-octene catalyzed by fluorenyl

N-heterocyclic carbene ligated rare-earth metal precursors

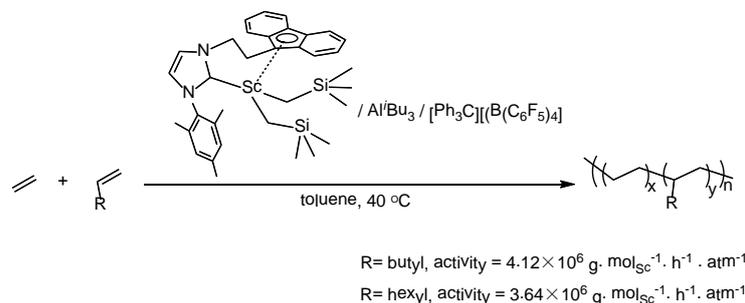
Changuang Yao, Chunji Wu, Baoli Wang, Dongmei Cui\*

Organometallics, 32(7), 2204-2209, 2013

与传统的聚乙烯（PE）相比，线性低密度聚乙烯（LLDPE）具有良好的光泽度，优异的抗撕裂强度、拉伸强度、耐穿刺性和耐环境应力性等性能，而且密度、结晶性和硬度均有所下降。基于这些优点，LLDPE 被广泛用作薄膜、包装材料和润滑剂等。迄今为止，合成 LLDPE 的方法主要有三种：(1) 乙烯与  $\alpha$ -烯烃共聚；(2) 采用双功能催化剂使乙烯单体进行齐聚-原位共聚；(3) 只用单功能催化剂使单一乙烯单体通过“链行走”机理直接聚合。其中，乙烯与  $\alpha$ -烯烃（最常用的为 1-己烯和 1-辛烯）共聚是制备 LLDPE 最为行之有效的办法。当前，乙烯与  $\alpha$ -烯烃共聚最常用的催化剂为 Ziegler-Natta 催化剂体系和第四族茂金属催化体系，但传统的 Ziegler-Natta 催化剂由于存在多活性中心，导致所得聚合物分子量分布宽且组成分布不均，难以达到高性能 LLDPE 树脂的要求；而第四族茂金属催化剂在催化乙烯与  $\alpha$ -烯烃共聚时，随着  $\alpha$ -烯烃含量的增加，所得聚合物的分子量会急剧下降，很难获得  $\alpha$ -烯烃含量高且相对分子质量较大的聚合物，而且还需要大量昂贵的 MAO 作为助催化剂。因此，开发新的单活性中心催化剂是学术和工业上都亟待解决的课题。这类催化剂不仅具有较高的催化剂活性，而且还可以调节聚合物的相对分子质量、组成分布、密度、颗粒形态和粒度大小等，从而调控所得 LLDPE 的性能。

为此，我们设计合成了一类新的稀土金属配合物—茛基官能化卡宾配体支持的稀土双烷基配合物，发现钨配合物在等摩尔量硼盐和少量三异丁基铝的作用下，能够催化乙烯与  $\alpha$ -烯烃（1-己烯和 1-辛烯）高活性聚合。而且，在乙烯浓度恒定的情况下，只需要改变  $\alpha$ -烯烃投料比，即可获得一系列  $\alpha$ -烯烃含量不同的聚合物。其中，乙烯与 1-己烯共聚物中 1-己烯

的摩尔含量最高可达 20.2%，而乙烯与 1-辛烯共聚物中 1-辛烯的摩尔含量最高可达 38.7%；所得聚合物的熔点随  $\alpha$ -烯烃插入率增加而显著下降直至消失。



## 9. Morphological transformation of pyrazine-based acene-type molecules after blending with semiconducting polymers: from fibers to quadrilateral crystals

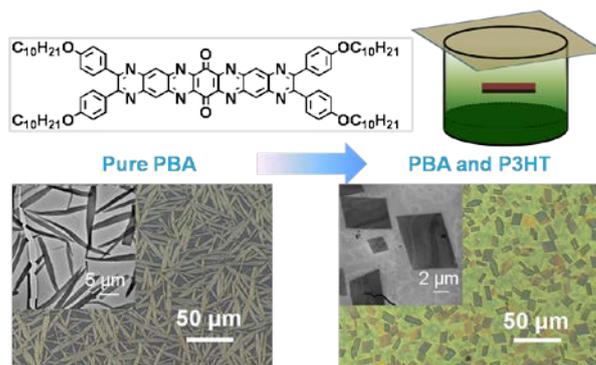
Mingguang Li, Ying Li, Jiangan Liu, Lixiang Wang, Yanchun Han\*

Soft Matter, 9(23), 5634-5641, 2013

有机半导体的长程有序结构在有机电子器件中扮演着至关重要的角色。目前，关于 p 型半导体（包括高分子和小分子）的研究较多，且往往都表现出较为优异的电学性能。尽管近年来人们从分子设计的角度合成了较多的新型 n 型半导体小分子材料，但其性能常常不尽如人意。而通过构筑超分子有序结构我们可以有效提高电荷传输效率，改善器件性能。此外，对于有机场效应晶体管以及有机薄膜太阳能电池器件，n 型共轭小分子常常与高分子材料共混。共混高分子在 n 型小分子自组装过程中的所发挥的作用往往是不可忽略的。

通过溶剂蒸汽处理，n 型氮杂并苯类小分子（PBA）容易形成微米级纤维。PBA 分子沿晶体生长方向是有序堆叠的，但垂直于晶体生长方向可能存在堆叠缺陷。在选区电子衍射上表现为明亮的衍射条纹。加入 P3HT 后，晶体形状由棒状转变为更为规则的四边形晶体（由层状结构组成），PBA 分子在晶体面内采取二维有序排列，选区电子衍射上表现为一套完整的衍射点阵。选择其他共轭高分子如 P3BT、P3OT 以及 P3DDT 与 PBA 共混，经过相同的后处理也可以使 PBA 分子形成具有规则形状的四边形晶体。不同之处在于混入结晶性较差的 P3DDT 时，PBA 分子在形成四边形规则聚集体的同时还会产生具有结构缺陷的纤维。此外，结晶性更差的 F8BT 与 PBA 的共混薄膜也不能促使 PBA 分子形成规则的四边形晶体。为了对比不同种类的高分子对 PBA 有序聚集行为的影响，我们还选择了 PMMA 和 PS 等非晶高分子与 PBA 共混。与共轭高分子不同的是，非晶高分子与 PBA 共混薄膜存在明显的相分离，而且经过溶剂蒸汽处理以后 PBA 分子进行有序堆积只能形成更大尺寸的纤维结构（而非四

边形单晶)。对于一系列共混薄膜形貌的显著差异，我们认为共混高分子与 PBA 小分子良好的相容性以及高分子本身较强的结晶性是 PBA 分子自组装形成规则晶体的先决条件。在溶剂蒸汽处理的过程中，高分子的混入往往会提高薄膜的溶剂化作用，进而提高 PBA 分子的运动能力。与此同时，与 PBA 相容性较好的共轭高分子（如 P3HT）所形成的空间网络会抑制 PBA 分子的扩散，从而难以形成具有较大长径比的纤维。共轭高分子本身的结晶过程又使 PBA 分子有充足的时间从高分子链间扩散出来，最终形成具有规则形貌的的四边形单晶。



## 10. Tumbling and tank-treading dynamics of individual ring polymers in shear flow

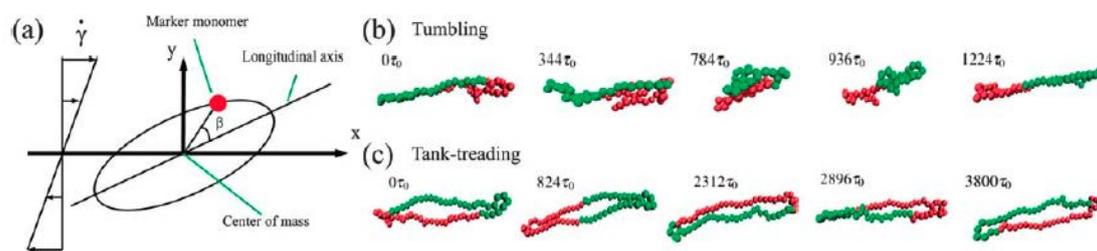
Wenduo Chen, Jizhong Chen, Lijia An\*

Soft Matter, 9(16), 4312-4318, 2013

高分子体系在剪切场中呈现复杂的流变学行为，如剪切变稀，对于这些宏观性质的理解是高分子物理基本任务之一。高分子在剪切场下的构象和动力学性质除了受到流场强度影响外，还与其拓扑结构直接相关。实验和模拟都表明线形和星形高分子在剪切条件下呈现不同的动力学行为，与之相比，环形高分子的相关理解却严重缺乏。同时，环形高分子还是研究环形 DNA 的重要模型体系。因此，无论从高分子物理还是从生物物理角度，研究环形高分子在剪切场下的动力学行为都是十分必要的。

为了揭示环形高分子单链在剪切场下的构象和动力学性质，安立佳课题组利用多粒子碰撞动力学与分子动力学杂化的模拟方法进行了研究。结果表明：环形高分子在剪切场下呈现两种定性不同的运动形态，一种为高分子链整体构象呈现拉伸、回缩、在拉伸的 tumbling 运动；另外一种为分子链呈现拉伸状态，在梯度和流场平面成椭圆形，单体（monomer）沿着围线运动，即 tank-treading。取向抑制参数  $MG$  与流场强度  $Wi$  呈幂指数关系，在弱流场下， $MG$  与  $Wi$  无关；而在强流场下，标度指数为 0.60，要高于线形的 0.54，但低于星形的 0.65。Tumbling 的频率与流场强度的标度关系与线形链的相同。同时，为了定量地表征 tank-treading 运动，我们还

提出了新角自关联函数，并揭示了 tank-treading 频率与流场强度的标度关系。通过分析不同运动对本征粘度的贡献表明，tank-treading 运动提高了环形高分子在剪切场下的本征粘度。



Soft Matter, 9, 4312, 2013

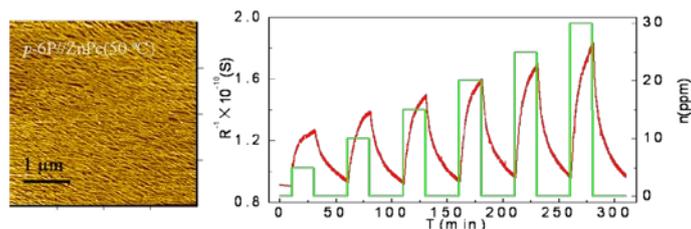
## 11. Controllable organic nanofiber network crystal room temperature NO<sub>2</sub> sensor

Shiliang Ji, Xiujin Wang, Chengfang Liu, Haibo Wang, Tong Wang, Donghang Yan\*

Org. Electron., 14(3), 821-826, 2013

二氧化氮来源广泛并且对环境和人体都有巨大伤害。由于回复时间过长等原因，有机材料的二氧化氮室温检测一直发展缓慢。研究发现越薄的膜响应回复相对越好。然而一味的减薄薄膜，检测信号又很难保证，本来有机半导体的电信号就较小，要通过叉指电极的方法来提高电流，再减薄薄膜，则会大幅度损失电信号，使设备很难检测。另一方面多晶薄膜电阻的变化更多来源于晶界的位置，只有晶界的多少和大小都较合适才能实现较好的响应回复。弱外延生长可以形成大面积连续的高品质薄膜，这可以使较薄的膜内具有较高的电导，从而尽可能的减少二氧化氮在膜内的散射，来缩短吸附解吸附所用的时间，达到室温检测的目的。

本文中我们首次成功的制备出了横向纳米纤维晶有机室温二氧化氮传感器。通过使用以酞菁锌为代表的小分子酞菁类化合物作为活性层，器件展现出来快速的响应回复特性。更重要的是在长时间多脉冲测试中器件的基线基本漂移很小。这主要是多孔的双层酞菁锌纳米晶带来的优势。经过弱外延后高有序的纳米晶纤维和良好的网络结构式薄膜既具有较高的电导，也使其更容易与二氧化氮气体分子发生接触，减少膜内滞留时间，避免了多次氧化还原反应的发生。并通过控制酞菁锌沉积时的基底温度，平衡电信号和纳米纤维晶的尺度，得到了更加优秀的室温检测二氧化氮器件。这类在 50 °C 沉积形成的酞菁锌纳米纤维晶器件具有更优秀的响应回复特性。

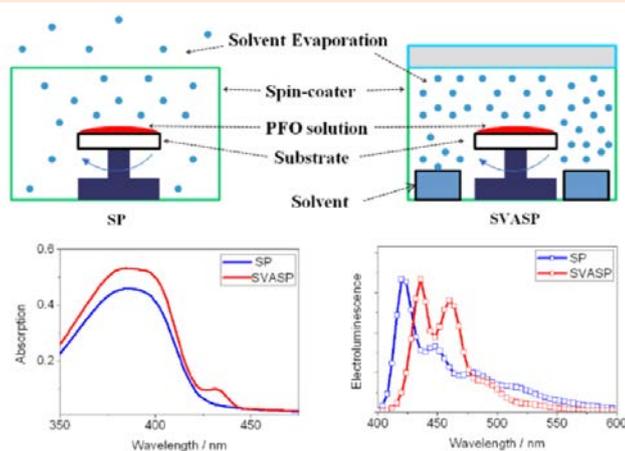


我们对该器件进行5 ppm、10 ppm、15 ppm、20 ppm、25 ppm、30 ppm，六个浓度配比的二氧化氮进行连续测试。结果显示，这类更细小的纳米纤维晶酞菁锌表现出更好的响应回复特性。每个气体脉冲过后，器件基本都能恢复到初始状态，这种器件相比于150 °C的纳米纤维晶器件回复的更加完全，在动态曲线上可见连续测量后基线基本没有抬高。因此，这类器件可以进行稳定的测量。虽然该器件的电导降低一个量级，但测试信号并未受到噪音信号的干扰。同时该器件对梯度变化的二氧化氮气体同样表现出了梯度的响应变化。浓度越大的二氧化氮会导致一个更强的响应信号。与150 °C的酞菁锌纳米纤维器件相比，该器件的电信号较小。但该器件的室温回复特性却是最优秀的。分析数据我们可以知道，该器件的单脉冲后基线漂移都低于1%，六个脉冲后的总体基线漂移也不足3%，这已经达到商用成品气体传感器的标准。

## 12. Direct formation of beta phase in polyoctylfluorene thin film via solvent vapor assisted spin-coating method

Bing Yao, Baohua Zhang, Junqiao Ding, Zhiyuan Xie, Jidong Zhang\*, Lixiang Wang

Org. Electron., 14(3), 897-901, 2013



本文提出了一种新的聚辛基芴薄膜制备方法：溶剂蒸汽辅助旋涂法。该方法将盛有溶剂的瓶子放入旋涂仪中并进行密封，形成了溶剂蒸汽气氛。在这种条件下薄膜在旋涂成膜后薄膜中的溶剂不能完全除去，从而造成了溶剂蒸汽退火的效果。通过与普通旋涂法制备的薄膜

的比较，新方法得到的薄膜的紫外可见吸收光谱中出现了 430nm 的吸收峰，荧光光谱中发射峰红移到了 438nm，X 射线衍射图中也出现了  $\beta$  相对应的衍射峰。这些结果都说明新方法等同于普通旋涂加上后续的溶剂蒸汽退火处理，即实现了简单的一步法直接形成  $\beta$  相聚辛基苄薄膜。相应的电致发光器件制作与表征的结果也表明用新方法制备的器件其蓝光更纯正、亮度更大、效率更高。由于简化了制备步骤，这种技术对实际的大规模生产有很好的借鉴意义。

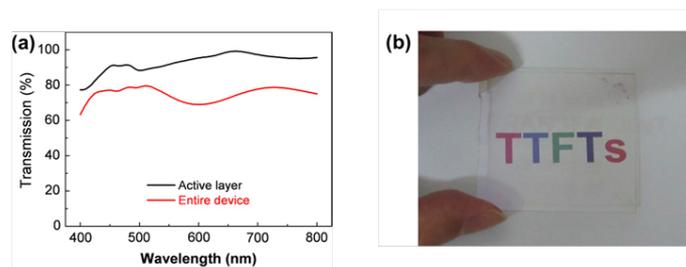
### 13. Transparent organic thin-film transistors based on high quality polycrystalline rubrene film as active layers

Xianrui Qian, Tong Wang\*, Donghang Yan

Org. Electron., 14(4), 1052-1056, 2013

有源矩阵有机发光二极管 (AMOLED) 由于其超薄的体积和高品质的图像，已成为下一代显示技术中最具竞争力的角色。对于先进的 AMOLED 显示器，高性能和低成本的有源矩阵是必需的。透明薄膜晶体管 (TTFTs) 应用在有源矩阵型的像素开关会增加透过率和实现更高效率和更低功耗。至目前为止，大多数透明薄膜晶体管是用无机半导体作有源层材料，然而，复杂的生产过程意味着低产率和高成本。对于有机半导体材料，只有极少数被用于制作透明薄膜晶体管，在复杂的光刻工艺过后，器件迁移率只能保留到  $10^{-1}$  量级。因此，对于制备高性能的透明有机薄膜晶体管，材料的高迁移率和稳定性非常重要。红荧烯(Rubrene)是目前报道的载流子迁移率最高的一类有机半导体材料，然而由于薄膜结晶性差导致红荧烯薄膜晶体管难以获得高迁移率。弱外延生长 (WEG) 是制备高有序有机半导体薄膜的一种有效方法，利用弱外延方法可以有效解决红荧烯晶态薄膜制备困难和薄膜迁移率低的问题，同时，因为它的窄吸收光谱和低吸收系数非常适合作为透明薄膜晶体管的有源层材料。

我们首先选取透明材料 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 BCBO 作为制作透明有机薄膜晶体管的绝缘层，并通过采用夹心型 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BCBO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构成功解决了 ITO 表面不平的问题，制作了绝缘性较好且薄膜表面粗糙度较小的透明有机薄膜晶体管绝缘层。选择 ZnPc 作为透明有机薄膜晶体管的缓冲保护层，以此成功克服制作透明电极时采用溅射和光刻 ITO 材料对 rubrene 的伤害作用。

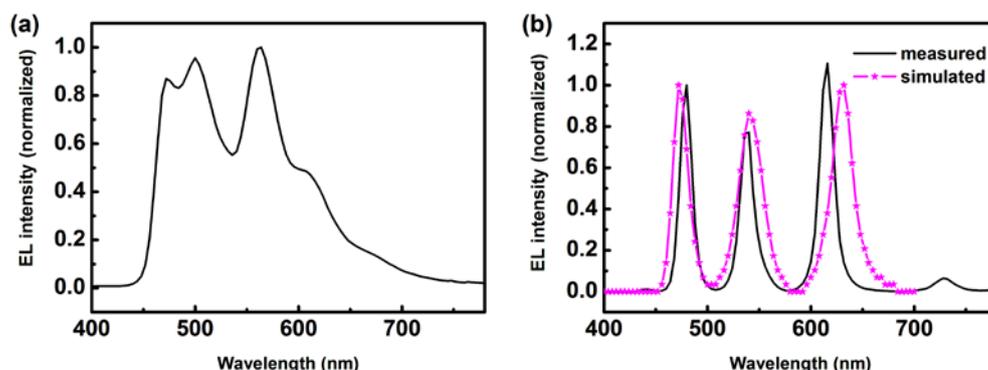


利用高质量弱外延 p-6P/rubrene 多晶薄膜成功制备了在可见光区域（波长 400 nm 到 800 nm 之间）透射率超过 70%的透明有机薄膜晶体管，其在-10 V 源漏电压下，器件饱和区场效应迁移率达到 1.3 cm<sup>2</sup>/Vs，开关态电流比大于 10<sup>6</sup>，更重要的是阈值电压仅仅为-0.9 V。较低的阈值电压和较高的器件场效应迁移率为器件在实际应用中提供了较好的前景。

**14. Three-peak top-emitting white organic emitting diodes with wide color gamut for display application**  
**Yan Fan, Hongmei Zhang, Jiangshan Chen, Dongge Ma\***  
**Org. Electron., 14(7), 1898-1902, 2013**

白光有机发光二极管（WOLED）以其高性能、低能耗、绿色环保、低成本及可实现大面积柔性发光等诸多优点引起了人们越来越多的研究兴趣。在全彩显示中，顶发射白光有机电致发光二极管与三基色滤光片相结合的方法是很有潜力的一种技术。它不仅提供了较大的开口率，而且避免了分别制作三基色像素时要使用非常精确的掩膜版的困难,同时还可以利用微腔效应来调节色纯度。顶发射器件中不可避免的存在微腔效应，如何利用微腔效应调节器件的光学结构得到与三基色滤光片相匹配且色纯度较高的多模白光发射成为此领域的研究热点。

我们利用微腔效应，通过调节有机层厚度从而控制器件腔长来实现高效的多模顶发射白光有机发光二极管,并且实验结果与模拟结果吻合较好。该器件具有三个较窄的发光峰（480 nm, 536 nm, 616 nm），且与三基色滤光片相匹配，实现了具有较高色纯度和色域的白光发射，与底发射器件相比其色域由 58.2%提高到 83%，最大电流效率和功率效率分别达到了 28. cd/A 和 27.5 lm/W。这种与三基色滤光片相匹配的多模发射白光有机发光二极管非常适合应用于高质量的全彩显示应用。



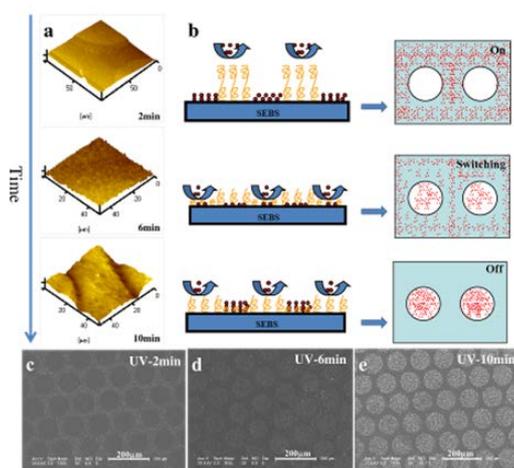
## 15. Patterning surfaces for controlled platelet adhesion and detection of dysfunctional platelets

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

Macromol. Biosci., 13(6), 676-681, 2013

血小板不仅在动脉血栓的形成机制中承担着重要的角色，同时与宿主防御反应、炎症反应等众多病理过程相关联。在血液接触材料相作用时，血小板的行为受到诸多因素的影响，如几何构型的限制，血小板与基体的相互作用以及血小板之间的相互作用等。构建图案化表面可以有效的控制血小板的粘附，从而对血小板的粘附激活机理进行研究以及对病变的血小板予以有效的检测。

本文利用传统的紫外接枝聚合方法，通过掩膜版调控 2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸胆碱 (MPC) 聚合到苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS) 表面的接枝和降解，以达到控制血小板粘附的目的。研究发现，通过掩膜版及紫外辐照时间的控制，可以实现 MPC 在聚合物膜表面的聚合和降解，从而实现血小板在图案化表面的“switching on”和“switching off”。通过加入药物阻断血小板膜表面 GP II b/IIIa 受体与纤维蛋白原的结合以模拟功能失调的血小板，基于血小板黏附位点的可控性，可以利用图案化表面实现病变的血小板的定量检测。



血小板黏附转换机理

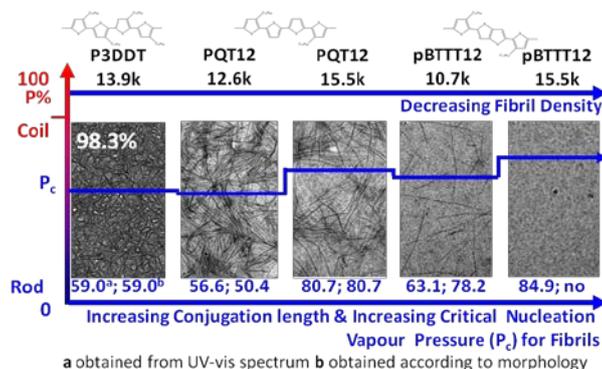
## 16. Fibrillar morphology of derivatives of poly(3-alkylthiophene)s by solvent vapor annealing: effects of conformational transition and conjugate length

Haiyang Wang, Jiangang Liu, Yaozhuo Xu, Yanchun Han\*

J. Phys. Chem. B, 117(19), 5996-6006, 2013

目前共轭聚合物发展的重要方向之一是对具有递变的共轭结构的系列分子的合成，形貌和性

能研究，其中分子共轭长度和薄膜形貌之间的联系是指导共轭聚合物分子设计和形貌调控的重要原则，但目前从溶液及成膜过程中分子构象转变角度缺乏对不同的分子共轭结构和最终薄膜形貌之间联系的系统研究。对此，我们采用溶剂蒸汽退火的方式控制不同共轭结构聚合物的薄膜的溶解程度，通过分析逐步变化的构象和形貌来建立分子共轭结构和形貌的联系。所选蒸汽中，CS<sub>2</sub> 蒸汽因溶解度参数最接近聚合物和非极性，溶解薄膜产生自由单链并保证处理后薄膜具有一定结晶度，被用来控制薄膜溶解状态。随 CS<sub>2</sub> 蒸汽压升高，纤维形貌逐渐清晰。通过薄膜 UV-Vis 光谱反映薄膜在不同蒸汽压下的分子构象，得到构象由 rod 转变为 coil 的临界转变点(P<sub>c,UV-vis</sub>)，纤维临界成核蒸汽压(P<sub>c,morph</sub>)和最高蒸汽压下薄膜纤维密度等成膜特征，以及聚合物自由激子带宽变化(ΔW)，ΔW 越大代表分子构象调整能力越强，构象越倾向于 coil。本工作得出以下结论：1.分子共轭长度大小顺序为 P3DDT<PQT12<pBTTT12，低分子量样品共轭长度小于同种高分子量样品。2.随共轭长度增大，构象调整能力(ΔW)降低，相似分子量聚合物的 P<sub>c,UV-vis</sub> 和 P<sub>c,morph</sub> 升高，说明刚性增加后，分子难从 rod 转为 coil 构象，同时分子难以运动排入晶格，形成纤维的前提即体系中具有足够自由单链不满足，成核困难，P<sub>c</sub> 升高。基于类似原因，同种分子高分子量样品成核比低分子量困难。3.随刚性和分子量提高，构象调整能力(ΔW)降低，最高蒸汽压(98.3%)下处理的薄膜纤维密度下降。成膜溶剂挥发过程中，构象由 coil 转为 rod，构象调整能力低的分子先转为 rod 构象并聚集沉析，降低临界成核浓度和成核密度，同时分子接近受阻难以排入晶格，降低成核密度。



## 17. Solution-processed single-emitting-layer white organic light-emitting diodes based on small molecules with efficiency/CRI/color-stability trade-off

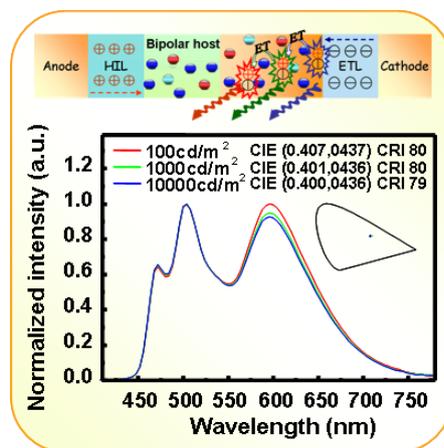
Qiang Fu, Jiangshan Chen\*, Hongmei Zhang, Changsheng Shi, Dongge Ma

Opt. Express, 21(9), 11078-11085, 2013

白光有机发光二极管 (WOLED) 以其高性能、低能耗、绿色环保、低成本及可实现大

面积柔性发光等诸多优点引起了人们越来越多的研究兴趣。尽管目前蒸镀型的有机发光二极管在性能上体现出明显优势，但是，由于溶液加工型有机发光二极管具有低成本、可大面积加工、也可连动式生产等特点，使其在低投入、大面积柔性照明与显示等领域有着不可替代的位置。在小分子材料中，由于磷光材料能够实现 100% 的内量子效率，被认为是能解决有机发光二极管高效的根本途径。因此，本文中就是通过采用溶液加工的方法，制备了基于小分子磷光材料的低成本、高性能、单发光层白光有机发光二极管。

我们将红绿蓝三基色磷光客体直接引入到双极的磷光主体 DCzPPy 中，得到了加工工艺简单的溶液加工型单发光层白光有机发光二极管。该器件同时具备高性能、稳定光谱以及高亮度下效率衰减缓慢的优点，这在日前报道的结果中是少见的。第一，该器件的最大电流效率和最大外量子效率分别为 36.5 cd/A 和 15.7%；其次，在 1cd/m<sup>2</sup> 到 10000cd/m<sup>2</sup> 的亮度范围内，CIE 的变化仅为 (0.004, 0.001)，整个光谱范围内，器件都实现了很稳定的白光发射；再者，器件在外量子效率衰减一半的电流密度为 140 mA/cm<sup>2</sup>，远远高于之前报道的结果，表明器件在高亮度下的效率衰减大大减缓。深入研究表明，该器件优异性能的根本原因在于该体系对于载流子捕获和激子淬灭的成功抑制。



## 18. Effect of side-chain positions on morphology and photovoltaic properties of phenazine-based donor-acceptor copolymers

Ying Li, Yingying Fu, Hui Tong\*, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang\*

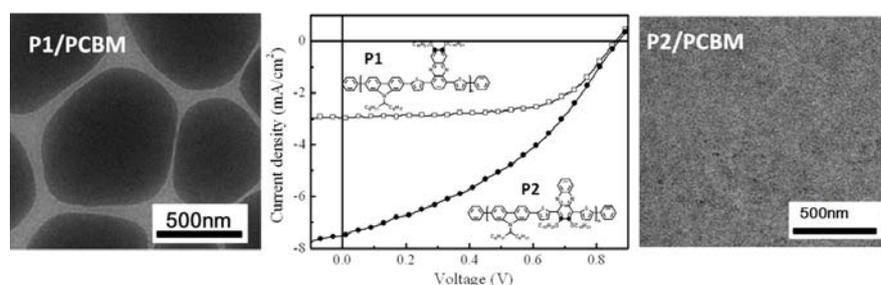
J. Polym. Sci. Pol. Chem., 51(13), 2910-2918, 2013

基于窄带隙共轭聚合物光伏材料的聚合物太阳能电池由于具有可以溶液大面积低成本加工，柔性，重量轻等优点，越来越受到世界的广泛关注。通常，窄带隙共轭聚合物可以通过主链给受体共聚的办法来实现。近年来，通过调整不同的给受体单元，越来越多的窄带隙

聚合物被合成出来并且应用于聚合物太阳能电池中。

相对于聚合物主链结构的调整，聚合物侧链结构尤其是侧链取代的位置的研究也很重要。研究表明，侧链取代位置会影响聚合物光伏材料的 HOMO 能级和带隙，进而影响光伏器件性能。然而侧链位置对共混膜相分离形貌的研究还未被报道。

在本工作中，王利祥课题组发现，侧链位置取代位置的改变能够调节聚合物与 PCBM 共混膜的形貌。他们选用吩嗪作为一类新型受体结构单元构建了窄带隙聚合物，改变了侧链在吩嗪单元上的取代位置。研究表明，侧链位置由吩嗪 7,8 位(P1)更换至 2,3 位(P2)时，聚合物的基本光物理性能变化很小，聚合物与 PCBM 的相分离尺寸大大降低，相应光伏器件短路电流提高 1.7 倍，器件效率提高了 60%。这一研究工作对于设计新型的聚合物光伏材料具有重要的意义，聚合物侧链位置可以影响到活性层的形貌进而影响到聚合物的光伏性能。

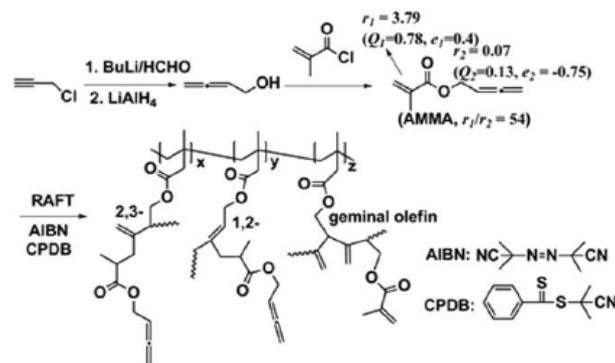


## 19. RAFT polymerization of a novel allene-derived asymmetrical divinyl monomer: A facile strategy to alkene-functionalized hyperbranched vinyl polymers with high degrees of branching

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

J. Polym. Sci. Pol. Chem., 51(13), 2959-2969, 2013

不对称双烯单体含有两个不等活性的烯烃双键，在一定条件下可以发生区域选择性聚合，得到结构可控的聚合物，并且所得聚合物侧链富含悬挂双键，在形成特定的交联体型结构或后功能化等领域具有广阔的应用前景。联烯是一类含有 1,2-丙二烯官能团的化合物，本身具有特殊的结构，并且存在于很多天然产物中，有着独特的生物活性。我们将联烯引入到双烯单体中，设计并合成了一个新颖的不对称双烯单体—甲基丙烯酸联烯甲酯(AMMA)。利用 RAFT 调控 AMMA 的自由基聚合，能够得到高分子量、高支化度的超支化聚甲基丙烯酸酯。与此同时，我们将 AMMA 作为聚合 MMA 的支化试剂，用以合成超支化的聚甲基丙烯酸甲酯。



**SCHEME 1** Synthetic route to allene-functionalized hyper-branched vinyl polymers via RAFT polymerization of a novel allene-derived asymmetrical divinyl monomer of allenemethyl methacrylate (AMMA).

MMA 中两个双键活性差异较小( $r_1/r_2=54$ ), 因此其发生自由基聚合时可以得到高分子量的超支化聚甲基丙烯酸酯, 所得聚合物支化度在 0.4 左右, 是目前报道的利用此方法合成超支化乙烯基聚合物中支化度最高的。并且, 我们将 AMMA 作为一种支化试剂, 能够很好的调控 MMA 聚合时的支化度, 得到超支化的 PMMA, 支化度最高可达 0.08 左右。利用 CPDB 作为 RAFT 聚合的链转移剂, 能够很好的调控聚合反应, 并抑制了交联反应的发生, 显著提高了单体的转化率。实验证明, 所得聚合物的支化结果都是在聚合中后期才逐渐形成的, 而聚合反应前期只能得到窄分子量分布、分子量可控的低分子量线形聚合物。而且, 在聚合物的侧链上残留了大量未参与聚合的联烯官能团, 其末端双键可以进行后功能化反应, 如与间氯过氧苯甲酸反应可以将联烯末端双键定量转化为环氧基团; 与 2-巯基乙醇发生 thiol-ene 加成反应得到末端带有羟基官能团的聚合物。

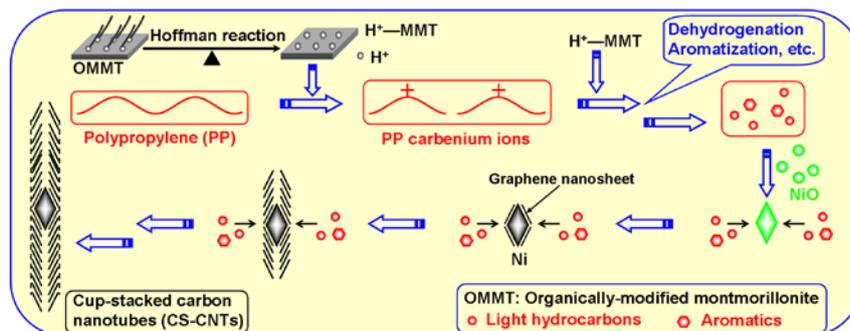
## 20. Effect of the added amount of organically-modified montmorillonite on the catalytic carbonization of polypropylene into cup-stacked carbon nanotubes

Jiang Gong, Jie Liu, Zhiwei Jiang, Xin Wen, Xuecheng Chen, Ewa Mijowski, Yanhui Wang, Tao Tang\*

Chem. Eng. J., (225), 798-808, 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是一种废旧塑料转化的新方法。结构调控课题组以聚丙烯 (PP) 为研究对象, 利用有机改性的蒙脱土 (OMMT)/NiO 组合催化剂, 通过裂解的方法一步将 PP 转化为高附加值的杯叠碳纳米管 (CS-CNTs), 系统研究了

OMMT 含量对 CS-CNTs 的产率、形貌和微观结构的影响,发现 OMMT 降解生成的  $H^+$ -MMT 可以促使 PP 脱氢和芳构化。当 OMMT 含量较少时, PP 降解生成大量的小分子碳氢化合物和少量的芳香族化合物。这些降解产物首先促使 NiO 纳米粒子合并和重建生成菱形结构的 NiO, 然后催化碳氢化合物和芳香族化合物脱氢, 最后逐渐生成 CS-CNTs。制备的 CS-CNTs 在微电子、废水处理、复合材料、能源、电化学传感器和不均相催化等领域有潜在的应用。



(Chemical Engineering Journal 225 (2013) 798-808)

上述工作首次将 PP 转化成高附加值的 CS-CNTs,一方面提供了制备 CS-CNTs 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。

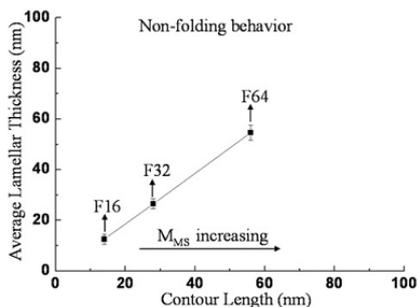
## 21. Extended-chain lamellar crystals of monodisperse polyfluorenes

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

Polymer, 54(9), 2459-2465, 2013

目前,一些共轭高分子具有优异的光电性能,被广泛应用于有机光电器件的制备与集成,如太阳能电池、有机晶体管和发光二极管等。湿法加工共轭高分子薄膜一般要经历溶液成膜和退火晶化两个过程,通过优化薄膜中晶体的品质和形貌来提高薄膜的载流子迁移率和激子扩散长度,达到提高器件效率的目的。要回答溶液结晶和退火结晶是如何影响共轭高分子结晶品质和形貌的,需要我们研究共轭高分子是折叠链晶体还是伸直链晶体、折叠链或伸直链晶体与共轭高分子的分子长度是否密切相关、结晶过程的主导作用是柔性侧链还是共轭主链等基本问题。

为了研究以上基本问题,我们采用氯仿/乙醇共混体系制备出了聚芴的单晶。采用电子衍射倾转方法来解析晶体结构,得到该类晶体的晶胞参数:  $a=2.16\text{ nm}$ ,  $b=1.28\text{ nm}$ ,  $c=3.36\text{ nm}$ 。通过三种分子长度单分散聚芴(F16, F32 和 F64)的单晶培养和形态结构表征,发现聚芴的棒状晶体是由片晶堆积而成,生长方式是层状生长。在片晶中,分子主链是立着生长的,烷基侧链的方向是片晶的优势生长方向。因此,在这种情况下,烷基侧链的相互作用是晶体生长的主要驱动力。



研究发现，无论是 F16 晶体，F32 晶体还是 F64 晶体，片层的厚度和其相应的分子链链长相当，说明这三种晶体都是伸直链晶体。在聚芴体系中，分子链链长达到 53 nm 时，分子链在晶体中仍然是伸直的。这些基本问题的明确认识对于人们提高器件的性能具有重要的指导意义。

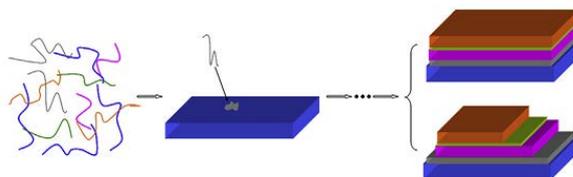
## 22. Fractionated crystallization of polydisperse polyfluorenes

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

Polymer, 54(13), 3150-3155, 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。该结晶过程主要分为成核以及生长过程。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而言，这部分的研究仍相对滞后。人们对于共轭高分子的结晶行为和特点尚不清楚。由于器件的性能和材料的形貌和结构密切相关，所以清楚地认识其晶体生长机理有着至关重要的作用。

高分子单晶是研究高分子结晶的重要载体。经过实验条件优化，我们可以通过共混溶剂的溶液结晶法来制备多分散聚芴的晶体。根据扫描电镜、原子力显微镜和选区电子衍射等手段对晶体的结构，链取向和生长方式进行探讨，从而，详细研究其结晶行为。通过大量的原子力显微镜图和高度值的总结，我们提出了在多分散聚芴体系中，主要观察到几种典型的结晶模型。由于多分散的复杂性，还可能存在着其他形貌的多样性。



实验表明，在结晶过程中，多分散聚芴同样存在着偏析结晶的现象：其中，质量分数大的组分先结晶，而且在第一层片晶中分子链是保持伸直的；随着该组分的耗尽，其他的组分再在已经形成的晶体表面成核长大；最后，在晶体中形成了不同厚度分布的片层。因此，多

分散体系是两组分共混体系(单分散 F16 和 F64 共混结晶, 可以观察到偏析结晶的现象)的延伸和扩展。这些结果对于共轭高分子结晶的进一步研究有指导作用。

## 二、学术交流

### 高分子科学系列讲座

#### ☉ NO. PSLAB165-PS2013-03

报告题目: Structure, Self-Assembly and New Applications of Corn Protein Zein

报告人: Prof. Qingrong HUANG

报告人单位: Rutgers University, USA

报告时间: 2013 年 6 月 13 日 (星期四) 上午 9:00



报告内容: Zein is a corn prolamin which has broad industrial applications because of its unique structure and physical properties. Currently, the high cost of extraction and purification, which is directly related to the dispersion of zein in different solvents, is the major bottleneck of the zein industry. In addition, the physical nature of zein in different solvents remains unclear. In this study, small-angle X-ray scattering (SAXS), static light scattering (SLS) and rheology were combined to study the structure and protein-solvent interaction of alpha-zein in both acetic acid and aqueous ethanol solutions. We found that the like-dissolve-like rule, the partial unfolding and the protonation of zein are all critical to understand the solution behaviors. Zein holds an elongated conformation (i.e., prolate ellipsoid) in all solutions as revealed from SAXS data. There is an “aging effect” for zein in aqueous ethanol solutions, as evidenced by the transition of Newtonian rheological profiles for fresh zein solutions to the non-Newtonian shear thinning behavior for zein solutions after storage at room temperature for 24 h. Such shear thinning behavior becomes more pronounced for zein solutions at higher concentrations. The SLS results clearly show that acetic acid is a better solvent to dissolve zein than aqueous ethanol solution, as supported by a more negative second virial coefficient. In terms of new applications, the use of zein in the fabrication of edible films, food packaging materials, highly-aligned nutraceutical-loaded zein fibers, and “sensor-on-packaging” device etc. will also be discussed.

☉ NO. PSLAB166-PS2013-04

报告题目: Polymer Solar Cells

报告人: Dr. Peter Sommer-Larsen

报告人单位: Institute for Energy Conversion and Storage, the Technical University of Denmark

报告时间: 2013 年 6 月 13 日 (星期四) 上午 9:00

报告内容: Printed polymer solar cells already pay the energy invested in their production back within few months. The potential for reducing the energy payback time even further can make polymer solar cells the renewable energy technology with the lowest environmental impact and the highest energy return factor. The presentation touch on recent developments and the potential for developing polymer solar cells into both an environmental friendly and low cost alternative to today's renewable energy technologies.



☉ NO. PSLAB167-PS2013-05

报告题目: Fast Monte Carlo Simulations: Combining and Comparing Particles with Fields

报告人: Dr. Qiang (David) Wang

报告人单位: Department of Chemical and Biological Engineering and School of Biomedical Engineering, Colorado State University

报告时间: 2013 年 6 月 14 日 (星期五) 上午 9:30

报告内容: The basic idea of fast Monte Carlo (FMC) simulations [*Q. Wang and Y. Yin, J. Chem. Phys.* **130**, 104903 (2009); *Q. Wang, Soft Matter* **5**, 4564 (2009); *ibid.* **6**, 6206 (2010)] is to use soft potentials that allow particle overlapping, instead of hard-core repulsions (e.g., the Lennard-Jones potential or the self- and mutual-avoiding walk) as in conventional molecular simulations. This gives orders of magnitude faster/better sampling of configuration space. More significantly, using soft potentials is the only way to study experimentally accessible fluctuations in dense polymeric systems. Furthermore, since soft potentials are commonly used in polymer field theories, using the same Hamiltonian in both FMC simulations and the theories enables stringent test of the latter, without any parameter-fitting, to unambiguously quantify the consequences of theoretical approximations. In this talk I will use several systems to demonstrate these great advantages of FMC simulations, performed either in continuum or on a lattice.



☞ **NO. PSLAB168-PS2013-06**

报告题目: Towards Tumour-Selective Therapies by Re-engineering Natural Product Scaffolds

报告人: Dr. Klaus Pors

报告人单位: Institute of Cancer Therapeutics, University of Bradford, U.K.

报告时间: 2013 年 6 月 14 日 (星期一) 上午 10:30

报告内容: Research in the Pors group is focussed on research at the interface between chemistry and biology. Traditional approaches to drug discovery such as target oriented synthesis and medicinal chemistry are used to develop focussed libraries of small molecules that are entirely new chemical entities or re-engineered versions of natural products. In addition, we use diversity-oriented synthesis to generate collections of small molecules of structural diverse architecture, which are used to probe new chemical space or known biological pathways that are not well understood.

In the context of cancer, small molecules are designed to (i) exploit enzymatic and/or physiological conditions found unique to the tumour microenvironment or (ii) circumvent or exploit resistance mechanisms present in malignant tissue. As an extension of the latter, we are actively engaged in understanding how epigenetic therapy may affect the regulation and expression of drug metabolising enzymes (pharmacoepigenetics).

In addition, we are also interested in developing molecular fluorescent probes that can be used to stain fixed or live cells with wide applications in routine and research laboratories utilising flow cytometry and fluorescence imaging methods.



☞ **NO. PSLAB169-PS2013-07**

报告题目: Polymeric Fiber Arrays for Adhesion and Contact Mechanics Phenomena

报告人: Prof. Shing-Chung Wong

报告人单位: Department of Mechanical Engineering, University of Akron, USA

报告时间: 2013 年 6 月 24 日 (星期一) 上午 8:30



报告内容 We examined a variety of polymeric fabrics and membranes for their adhesion strength and energy. It was found that a change in bending stiffness of fibrous structures critically influences the ability of fibers to meander through surface asperities, thus altering the adhesion energy of materials. In this study, adhesion energy of fibrous membranes was measured using a shaft loaded blister test. Fibrous membranes made of micro- and nano structures exhibit high adhesion energy in contact with a rigid cardboard substrate ( $206 \pm 26 \text{ mJ/m}^2$ ). We tested bio-inspired dry adhesives, which are electrically insulating, and showed a shear adhesion strength  $\sim 27 \text{ N/cm}^2$  on a glass slide. This measured value is 270% that reported from gecko's foot hairs and 97-fold above normal adhesion strength of the same arrays. The data indicated a strong shear binding-on and easy normal lifting-off when the dimensions of fibers and filaments such as fiber diameter and thickness are comparable to characteristic length scales.

☉ **NO. PSLAB170-PS2013-08**

报告题目: Applications of Interfacial and Bulk Organic Ferroelectric Dipoles for Organic Photovoltaic Devices for High Efficiency

报告人: Dr. Jinsong Huang

报告人单位: University of Nebraska – Lincoln, USA

报告时间: 2013 年 6 月 24 日 (星期一) 上午 10:00



报告内容: Ferroelectric materials are generally not thought to be applicable for efficient solar energy harvesting by photovoltaic effect because they are mostly good insulators due to their large bandgaps. In this talk, a unique approach will be introduced to apply organic ferroelectric interfacial and bulk dipoles, mainly PVDF and its co-polymers, in all organic photovoltaic devices to demonstrate switchable photovoltaic phenomenon, and to increase energy conversion efficiency.

In this approach, ultrathin polymer ferroelectric dipoles were inserted at the interface of metal electrodes and organic semiconducting active layer in organic photovoltaic devices. An aligned ferroelectric dipole layer can boost the efficiency of organic photovoltaic devices with its huge density spontaneous polarization charges that induce a large electric field into the intrinsic organic semiconducting active layer. The morphology of the ferroelectric layer, including crystallinity, coverage, and domain size, played a critical role in determining the efficiency of the devices. In addition to Langmuir-Blodgett coating process, a new method to pre-form polymer ferroelectric nanoparticles with controlled size and crystallinity will be introduced. The application of the polymer ferroelectric nanoparticle as interfacial layer in organic photovoltaic devices led to optimized device performance..

☉ NO. PSLAB171-PS2013-09

报告题目：合理设计应用于能源与环境的有机功能材料

报告人：邓伟桥 研究员

报告人单位：合理设计应用于能源与环境的有机功能材料

报告时间：2013 年 6 月 26 日（星期三）下午 14:00



报告内容：应用量化计算、分子动力学等计算机模拟的方法，我们设计了几种高效的有机功能材料，并将其应用到能源与环境领域。首先我们利用量化计算和 Grand Canonical Monte Carlo 方法研究了锂掺杂有机分子与氢气分子的作用机理，模拟了锂掺杂共轭微孔高分子的储氢性能，得到了较好的计算机模拟结构。在此基础上，我们通过实验合成了这一新型材料，其储氢性能远远超过了其他物理吸附储氢材料，并刷新了储氢记录[1]。其次我们利用量化计算来研究了“Salen-金属”催化转化 CO<sub>2</sub> 的机理，并以此为基础设计与合成出 Salen-金属络合的共轭微孔高分子材料，该材料可以在常温常压下捕获并转化 CO<sub>2</sub>[2]。最后，我们发展了一套多尺度理论模拟模型可以仅依靠染料分子结构就能预测染料敏化太阳能电池的效率。通过此模型对染料分子的筛选，我们设计与合成出一种新型锌卟啉染料，该染料比现有最优染料 YD2-o-C8 在同等条件下具有更好的效率[3]。

Reference:

[1] Li A, Lu RF, Wang Y, Wang X, Han KL and Deng WQ\* “Lithium-Doped Conjugated Microporous Polymers for Reversible Hydrogen Storage” *Angew. Chemie. Int. Ed.* 49, 3330-3333, 2010.

[2] Xie Y, Wang TT, Liu XH, Zou K and Deng WQ\* “Capture and Conversion of CO<sub>2</sub> at ambient conditions by a conjugated microporous polymer” *Nature Comm.* 4, 1960, 2013.

[3] Sun L, Jiang L, He BF and Deng WQ\* In preparation 2013.

## 高分子科学前沿系列讲座

☉ 第 25 讲

报告题目：耐空间原子氧聚酰亚胺新材料

报告人：高连勋 研究员

报告时间：2013 年 6 月 20 日（星期四）下午 15:00

报告内容：

