

第三季度工作报告

(2015.07-2015.09)

<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.....	25
高分子科学系列讲座.....	25
学术报告.....	29
举办会议.....	29

高分子物理与化学国家重点实验室（长春）

2015年12月10日

一、研究工作进展

实验室 2015 年三季度在 *Acs Appl Mater Inter*, *Adv Funct Mater*, *Bioconjugate Chem*, *Biomacromolecules*, *J Chem Phys*, *J Control Release*, *Langmuir*, *Macromolecules*, *New J Chem*, *Org Electron*, *Organometallics*, *Wires Nanomed Nanobi* 等 SCI 收录杂志上发表学术论文 81 篇, 影响因子大于 3 的 43 篇(实验室为第一单位的 27 篇)。

主要论文

1. Facile preparation of molybdenum bronzes as an efficient hole extraction layer in organic photovoltaics
Jiantai Wang, Jun Zhang, Bin Meng, Baohua Zhang, Zhiyuan Xie*, Lixiang Wang
ACS APPL MATER INTER, 7(24), 13590-13596, 2015.
2. Facile fabrication of lubricant-infused wrinkling surface for preventing thrombus formation and infection
Shuaishuai Yuan, Shifang Luan*, Shunjie Yan, Hengchong Shi, Jinghua Yin*
ACS APPL MATER INTER, 7(34), 19466-19473, 2015.
3. One-step synthesis of nanoscale zeolitic imidazolate frameworks with high curcumin loading for treatment of cervical cancer
Min Zheng, Shi Liu, Xingang Guan, Zhigang Xie*
ACS APPL MATER INTER, 7(40), 22181-22187, 2015.
4. Layer-filter threshold technique for near-infrared laser ablation in organic semiconductor device processing
Feng Ye, Zhaobin Chen, Xiaoli Zhao, Jiayue Chen, Xiaoniu Yang*
ADV FUNCT MATER, 25(28), 4453-4461, 2015.
5. Labeling of enveloped virus via metabolic incorporation of azido
Xia Zhao, Li Cai, Enoch A. Adogla, Hong Guan, Yuan Lin*, Qian Wang*
BIOCONJUGATE CHEM, 26(9), 1868-1872, 2015.
6. Aligned Electroactive TMV Nanofibers as Enabling Scaffold for Neural Tissue Engineering
Yehong Wu, Sheng Feng, Xingjie Zan, Yuan Lin, Qian Wang
BIOMACROMOLECULES, 16(11), 3466-72, 2015.
7. Decoupling of relaxation and diffusion in random pinning glass-forming liquids
Yanwei Li, Youliang Zhu, Zhaoyan Sun*
J CHEM PHYS, 142(12), 124507 2015

8. Effects of topology on the adsorption of singly tethered ring polymers to attractive surfaces
Bing Li, Zhaoyan Sun*, Lijia An
J CHEM PHYS, 143(2), 024908, 2015.
9. Borane-conjugated poly(ester-carbonate) amphiphilic block copolymers as potential agents for boron neutron capture therapy
Hejian Xiong*, Yanxin Qi, Zhiyun Zhang, Dongfang Zhou, Xiabin Jing, Yubin Huang*
J CONTROL RELEASE, 213, E39-E40, 2015.
10. Triblock terpolymer/gold nanoparticle hybrid micelles with tunable morphology and nanoparticle location
Lulu Wang, Haiying Huang*, Tianbai He*
J CONTROL RELEASE, 213, E73-E73, 2015.
11. Dextran-platinum(IV) conjugate as drug carrier for triggered drug release
Shasha He, Dongfang Zhou, Huihui Kuang, Yanjuan Wu, Xiabin Jing, Yubin Huang*
J CONTROL RELEASE, 213, E96-E96, 2015.
12. Synthesis and multi-stimuli-responsive behavior of poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) spherical brushes under different modes of confinement in solution
Zhixin Dong, Jun Mao, Dapeng Wang, Muquan Yang, Xiangling Ji*
LANGMUIR, 31(32), 8930-8939, 2015.
13. Protein-resistant biodegradable amphiphilic graft copolymer vesicles as protein carriers
Yupeng Wang, Lesan Yan, Bin Li, Yanxin Qi, Zhigang Xie, Xiabin Jing, Xuesi Chen, Yubin Huang*
Macromol Biosci, 15(9), 1304-1313, 2015.
14. EGFP-based protein nanoparticles with cell-penetrating peptide for efficient siRNA delivery
Xingang Guan, Xiuli Hu, Fengchao Cui, Yunqi Li*, Xiabin Jing, Zhigang Xie
MACROMOL BIOSCI, 15(11), 1484-1489, 2015.
15. Optimization of broad-response and high-detectivity polymer photodetectors by bandgap engineering of weak donor-strong acceptor polymers
Ji Qi, Jinfeng Han, Xiaokang Zhou, Dezhi Yang, Jidong Zhang, Wenqiang Qiao*, Dongge Ma, Zhi Yuan Wang
MACROMOLECULES, 48(12), 3941-3948, 2015.
16. Molecular mechanisms for conformational and rheological responses of entangled polymer melts to startup shear
Yuyuan Lu, Lijia An*, Shi-Qing Wang, Zhen-Gang Wang
MACROMOLECULES, 48(12), 4164-4173, 2015.
17. Replacing alkyl with oligo(ethylene glycol) as side chains of conjugated polymers for close pi-pi stacking
Bin Meng, Haiyang Song, Xingxing Chen, Zhiyuan Xie, Jun Liu*, Lixiang Wang
MACROMOLECULES, 48(13), 4357-4363, 2015.

18. Cavitation in Isotactic polypropylene at large strains during tensile deformation at elevated temperatures
Ying Lu, Yaotao Wang, Ran Chen, Jiayi Zhao, Zhiyong Jiang, Yongfeng Men*
MACROMOLECULES, 48(16), 5799-5806, 2015.
19. Entropy-driven hierarchical nanostructures from cooperative self-assembly of gold nanoparticles/block copolymers under three-dimensional confinement
Nan Yan, Hongxia Liu, Yutian Zhu*, Wei Jiang*, Zeyuan Dong
MACROMOLECULES, 48(16), 5980-5987, 2015.
20. Flow-induced ring polymer trans location through nanopores
Mingming Ding, Xiaozheng Duan, Yuyuan Lu*, Tongfei Shi*
MACROMOLECULES, 48(16), 6002-6007, 2015.
21. Rare-earth metal alkyl complexes bearing an alkoxy N-heterocyclic carbene ligand: Synthesis, characterization, catalysis for isoprene polymerization
Shiyu Long, Baoli Wang, Hongyan Xie, Changguang Yao, Chunji Wu, Dongmei Cui*
NEW J CHEM, 39(10), 7682-7687, 2015.
22. Control over fibril width via different solubility additives for diketopyrrolopyrrole-based photovoltaic devices
Xinxu Cao, Mingguang Li, Jiangang Liu, Haiyang Wang, Ke Zhou, Yanchun Han*
ORG ELECTRON, 24, 280-287, 2015.
23. Investigation of electron transport properties in Li₂CO₃-doped Bepp(2) thin films
Y. P. Wang, X. F. Qiao, D. Z. Yang, J. Y. Huang, Jiangshan Chen*, Dongge Ma*, Lisong Dong*
ORG ELECTRON, 26, 86-91, 2015.
24. Mononuclear heteroscorpionate zwitterionic zinc terminal hydride: Synthesis, reactivity, and catalysis for hydrosilylation of aldehydes
Zehuai Mou, Hongyan Xie, Meiyang Wang, Na Liu, Changguang Yao, Lei Li, Jingyao Liu, Shihui Li, Dongmei Cui*
ORGANOMETALLICS, 34(16), 3944-3949, 2015.
25. Isoprene polymerization with iminophosphonamide rare-earth-metal alkyl complexes: Influence of metal size on the regio- and stereoselectivity
Bo Liu, Guangping Sun, Shihui Li*, Dongtao Liu*, Dongmei Cui*
ORGANOMETALLICS, 34(16), 4063-4068, 2015.
26. Large-scale highly ordered hierarchical structures of conjugated polymer via self-assembly from mixed solvents
Guihua Xiao, Yingjuan Sun, Wentao Xu, Yuan Lin*, Zhaohui Su, Qian Wang
Rsc Adv, 5(93), 76472-76475, 2015.

27. Synthesis of a new kind of macroporous polyvinyl-alcohol formaldehyde based sponge and its water superabsorption performance
Yanxiong Pan, Kai Shi, Zhi Liu, Weicai Wang, Chao Peng, Xiangling Ji*
Rsc Adv, 5(96), 78780-78789, 2015.
28. Virus-based scaffolds for tissue engineering applications
Xia Zhao, Yuan Lin, Qian Wang*
WIRES NANOMED NANOBIO, 7(4), 534-547, 2015.
29. Isoindigo-based low bandgap conjugated polymer for o-xylene processed efficient polymer solar cells with thick active layers
Xin Dong, Yunfeng Deng, Hongkun Tian, Zhiyuan Xie, Yanhou Geng, Fosong Wang
J Mater Chem A, 3(39), 19928-19935, 2015
30. Selection strategy of porphyrins for achieving thermally stable polymer solar cells
Sisi Wang, Meiyan Wang, Zhaobin Chen, Xiaoni Yang*
J Mater Chem A, 3(42), 21051-21059, 2015.
31. Biodegradable dextran vesicles for effective haemoglobin encapsulation
Weiqi Wang, Shi Liu, Yubin Huang, Xiabin Jing, Zhigang Xie*
J Mater Chem B, 3(28), 5753-5759, 2015.
32. A dextran-platinum(IV) conjugate as a reduction-responsive carrier for triggered drug release
Shasha He, Yuwei Cong, Dongfang Zhou*, Jizhen Li, Zhigang Xie, Xuesi Chen, Xiabin Jing, Yubin Huang
J Mater Chem B, 3(41), 8203-8211, 2015.
33. Highly efficient and stable tandem organic light-emitting devices based on HAT-CN/HAT-CN:TAPC/TAPC as a charge generation layer
Yanfeng Dai, Hongmei Zhang, Zhiqiang Zhang, Yipeng Liu, Jiangshan Chen, Dongge Ma*
J Mater Chem C, 3(26), 6809-6814, 2015.
34. Donor-acceptor-donor conjugated oligomers based on isoindigo and anthra 1,2-b thieno 2,3-d thiophene for organic thin-film transistors: the effect of the alkyl side chain length on semiconducting properties
Jing Shao, Xiaojie Zhang, Hongkun Tian*, Yanhou Geng*, Fosong Wang
J Mater Chem C, 3(29), 7567-7574, 2015
35. Balancing the H- and J-aggregation in DTS(PTTh₂)(2)/PC70BM to yield a high photovoltaic efficiency
Qiaoqiao Zhao, Jiangang Liu, Haiyang Wang, Mingguang Li, Ke Zhou, Hua Yang, Yanchun Han*
J Mater Chem C, 3(31), 8183-8192, 2015
36. Stable and efficient deep-blue terfluorenes functionalized with carbazole dendrons for solution-processed organic light-emitting diodes
Lei Zhao, Shumeng Wang, Shiyang Shao, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang
J Mater Chem C, 3(34), 8895-8903, 2015.

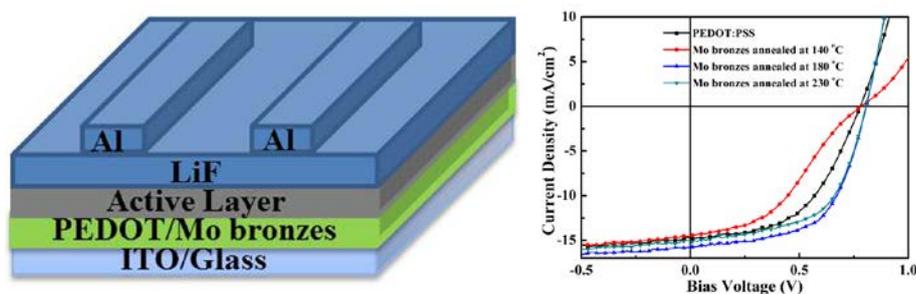
主要进展

1. Facile preparation of molybdenum bronzes as an efficient hole extraction layer in organic photovoltaics

Jiantai Wang, Jun Zhang, Bin Meng, Baohua Zhang, Zhiyuan Xie*, Lixiang Wang
 ACS APPL MATER INTER, 7(24), 13590-13596, 2015.

经过二十多年的发展，有机光伏器件取得长足进步。单节有机聚合物太阳能电池的转换效率达到了 9% 以上。由于聚合物电池本征所用材料的迁移率较低，需要界面层来帮助有效提取载流子。常见使用的阳极界面层是 PEDOT: PSS，但其具有吸湿和酸腐蚀的缺点，因此制备的器件稳定性较差。这严重的制约了器件效率的进一步提升和器件稳定性的提升。因此开发可以降低界面复合和提高器件稳定性的阳极界面层是电池未来发展的重要方向。

针对阳极界面层 PEDOT: PSS 的替代工作，主要开发了变价金属的氧化物。由于氧化物具有很好的稳定性，没有吸湿性等这优点，因此具有很好的应用前景。先前溶液加工的阳极界面层由于制备过程的复杂性和实际应用的潜在风险性，商业化前景不明显。基于以上的现状，谢志元老师课题组通过利用钼酸铵在水溶液中的自聚集这一特性，开发了一种简单温和溶液法制备 H_xMoO_x 的方法，即首先钼酸铵在二次水中自聚集，其次添加抗坏血酸作为还原剂，低温还原制备成 H_xMoO_x 的水溶液，最后在制备光伏器件当中直接使用相应的水溶液即可。



ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 13590–13596

应用新方法制备的新型钼化合物，构造的聚合物太阳能电池。开路电压(V_{oc})，短路电流(J_{sc})和填充因子(FF)都有增加，特别是填充因子具有很大的提升。以 PCDTBT:PC₇₁BM 体系为例， V_{oc} 从 0.84V 增加到 0.86eV。 J_{sc} 从 9.05mA/cm² 增加到 9.88 mA/cm²。 FF 从 66% 增加到 71%。器件效率从 5.1% 增加到 6%。同时器件的稳定性得到了显著的增加。在氮气填充的手套箱中。器件放置 5000h 之后效率仍然保持在 60% ,并且器件重复性非常好。

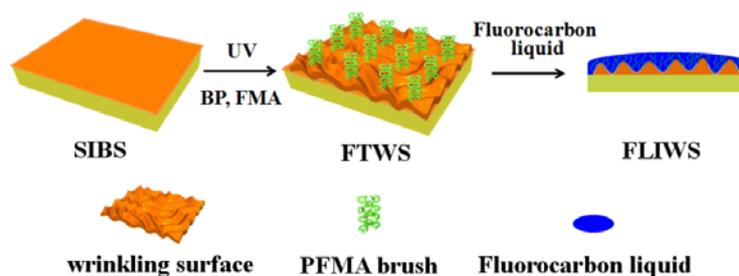
2. Facile fabrication of lubricant-infused wrinkling surface for preventing thrombus formation and infection

Shuaishuai Yuan, Shifang Luan*, Shunjie Yan, Hengchong Shi, Jinghua Yin*

ACS APPL MATER INTER, 7(34), 19466-19473, 2015.

生物材料引发的细菌感和凝血问题是血液接触类器械面临的重要挑战。生物材料细菌感染是导致医疗器械植入失败的重要原因。同时，当生物材料接触血液后，血浆中的蛋白质在材料表面大量吸附，并发生构象变化，继而引发血小板的粘附与激活，同时释放大量的凝血因子，在纤维蛋白原、凝血因子和激活血小板的共同作用下形成血栓。材料表面吸附的蛋白质也可促进细菌的粘附和生物膜的形成。此外，生物膜的存在又可进一步引发凝血的发生，并形成恶性循环。目前，传统抗污表面由于可能存在的表面缺陷可引起细菌粘附。因此，需要新的途径同时提高材料的抗凝血和抗菌性能。

哈佛大学 Joanna Aizenberg 教授最先提出了“滑移”表面的概念。由于其表面完整的低表面能液膜，“滑移”表面可有效抑制生物大分子及微生物在其表面的粘附。然而，多数“滑移”表面制备基体材料有限制，表面后处理过程复杂且繁琐，限制了其在实际中的应用。为了解决以上问题，通过紫外接枝技术与溶剂渗透驱动作用制备氟刷接枝的褶皱表面（FTWS），随后用全氟萘烷浸润，从而获得“滑移”褶皱表面。具体路线如图所示：



Acs Appl. Mater. Interface 7(34), 19466-19473, 2015.

研究表明：制备的“滑移”表面能够有效避免使用抗血小板、抗凝血和抗菌药物而达到有效抑制凝血的发生，同时降低细菌的粘附和生物膜的形成几率。这一新型提高血液相容性和抗菌性能的策略为医疗器械抗感染和抗凝血提供了新思路

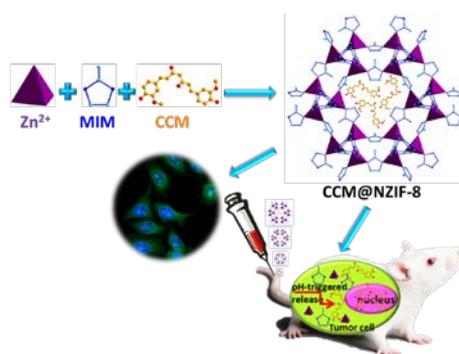
3. One-step synthesis of nanoscale zeolitic imidazolate frameworks with high curcumin loading for treatment of cervical cancer

Min Zheng, Shi Liu, Xingang Guan, Zhigang Xie*

ACS APPL MATER INTER, 7(40), 22181-22187, 2015.

作为一种天然的抗癌药物，姜黄素（CCM）因其在抗癌、抗氧化和抗菌等方面的卓越的疗效而引起人们广泛的关注。然而，由于 CCM 的疏水性极强，很难被人体的血液系统吸收，导致生物利用度低。尽管人们尝试了很多种的方法将 CCM 包裹到不同的载体中如：硅球，胶束和脂质体等，以达到将其分散到生理介质中的目的。但是，这些方法步骤繁琐，而且制备的纳米材料的稳定性较差。因此，急需开发出一种将 CCM 引入纳米载体的简单快捷的方法。

纳米尺度的金属有机骨架材料（NMOFs）除了具备传统金属有机骨架材料（MOFs）的特性之外，还兼具纳米材料独特的物理和化学特性，在生物医学，化学传感和气体分离等领域具有广泛的应用。尽管一些研究表明 NMOFs 可作为纳米药物载体，但是 NMOFs 的设计仍然面临巨大的挑战：如金属和有机配体的生物相容性，NMOFs 在生理介质中的稳定性和实现药物在靶向部位的可控释放等。由 Zn^{2+} 离子和二甲基咪唑构建的 NZIF-8 具有良好的生物相容性和 pH 敏感性，是非常理想的纳米药物载体。尽管有些课题组尝试构建了 NZIF-8 的纳米载药体系，但是载药率低，稳定性差，仅研究了体外细胞层次的药物释放行为和抗癌效果，任何关于体内抗肿瘤效果的研究尚无报道。



ACS Appl. Mater. Interfaces **2015**, 7, 22181–22187

为了将 CCM 良好的抗癌作用和 NZIF-8 的优异特性有机的结合起来，谢志刚课题组发展了一种简单高效的方法，在室温下，1min 内即可制备载 CCM 的 NZIF-8 纳米载药体系 CCM@NZIF-8（如下图所示），该体系具有很高的药物包封率（88.2%），良好的化学稳定性和在肿瘤酸性微环境内的快速药物释放行为。从体外细胞实验结果来看，NZIF-8 有助于药物的可控释放，提高 CCM 的生物利用度，CCM@NZIF-8 的抗癌效果远高于小分子 CCM。首次尝试的体内抗肿瘤实验结果一进步证实 CCM@NZIF-8 的抑瘤率高达 85%，而 CCM 的抑瘤率仅为 43%，充分证明 CCM@NZIF-8 具有更高的肿瘤治疗效果。本工作为构建新型的纳米药物载体提供了崭新的思路。

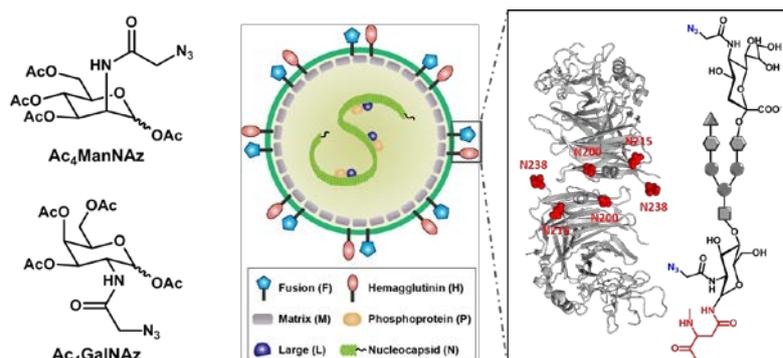
4. Labeling of enveloped virus via metabolic incorporation of azido

Xia Zhao, Li Cai, Enoch A. Adogla, Hong Guan, Yuan Lin*, Qian Wang*

BIOCONJUGATE CHEM, 26(9), 1868-1872, 2015.

简单病毒纳米粒子是由衣壳蛋白包裹病毒的遗传物质而组成的核衣壳结构，而复杂病毒颗粒在核衣壳的外表面还有一层磷脂双分子膜，因此被称为包膜病毒。包膜病毒的磷脂包膜上镶嵌着糖基化的膜蛋白，负责介导病毒与宿主细胞的识别从而启动病毒感染过程。据报道，包膜病毒可以感染肿瘤细胞并大量复制最终导致肿瘤细胞死亡，在包膜病毒表面修饰靶向配体制备靶向性癌症疫苗，可使其选择性地结合特定癌症细胞并介导病毒的进入从而进行癌症治疗。目前，表面糖蛋白修饰方法主要有基因工程和化学修饰，但是这些传统的修饰手段往往会破坏蛋白质的结构，从而可能导致其机能受损，而且还受到病毒表面蛋白质中的氨基酸种类的限制。

为克服包膜病毒表面修饰中存在的问题，王倩课题组探索了利用新陈代谢对病毒颗粒进行表面功能化修饰的策略。由于包膜病毒是借助于宿主细胞的代谢系统进行增殖，因此其表面的糖蛋白可以利用宿主细胞内的糖基化过程被叠氮化的糖分子标记。王倩课题组以麻疹病毒（MV）作为包膜病毒的模型，在病毒增殖过程中添加含叠氮的单糖类似物四乙酰化叠氮甘露糖胺（Ac₄ManNAz）或四乙酰化叠氮半乳糖胺（Ac₄GalNAz），这些小分子可被宿主细胞吞噬并在细胞内转化成蛋白质糖基化过程中糖链合成的底物，从而在糖基化过程中实现对 MV 表面糖蛋白的特异性叠氮化标记。



Bioconjugate Chem., 2015, 26(9), 1868-1872

研究表明，通过新陈代谢标记的方法成功实现了对 MV 表面糖蛋白的叠氮化修饰，并证明了叠氮化修饰的过程不会影响病毒的产率和活性。此外，修饰了叠氮基团的 MV 可以通过点击化学反应进一步连接其它的功能性分子，而且不会干扰病毒与宿主细胞之间的相互作用。相比于传统的化学修饰和遗传修饰，该方法是在病毒增殖的过程中实现病毒表面的特

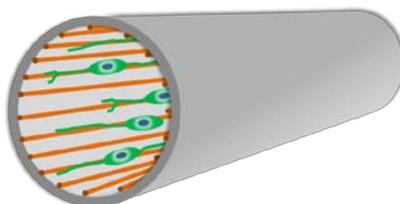
异性修饰，简便快捷，可以大量制备均一性的功能型病毒颗粒，为拓展包膜病毒在生物医学领域的应用奠定了基础，同时适用于其它具有表面糖蛋白的包膜病毒，具有一定的普适性。

5. Aligned Electroactive TMV Nanofibers as Enabling Scaffold for Neural Tissue Engineering

Yehong Wu, Sheng Feng, Xingjie Zan, Yuan Lin, Qian Wang

BIOMACROMOLECULES, 16(11), 3466-72, 2015.

由于创伤、肿瘤切除等原因造成的周围神经损伤已成为一种常见的疑难杂症。目前临床上采用自我移植术治疗周围神经损伤，然而其受制于供体部位损伤、体积不完全匹配及需要二次手术等缺点。体外研究表明，基底拓扑形貌、生化因子及材料的电活性是实现神经细胞分化及轴突取向生长的重要因素。因此，如何制备功能型神经导管成为替代自我移植术，治疗神经损伤的新希望和研究热点。



Biomacromolecules, 2015, 16, 3466-3472

本研究组前期工作中以烟草花叶病毒（TMV）作为生物模板，通过化学氧化方法制备了具有电活性的纳米纤维。本工作中我们以该电活性纳米纤维作为构筑单元利用高压气流法成功地在管状体系下实现了电活性纳米纤维的三维取向排列。细胞实验结果显示，与野生型 TMV 和无电活性纳米纤维相比，具有电活性的纳米纤维能够显著促进神经细胞的分化和轴突的生长。更重要的是，具有取向拓扑形貌的电活性纳米纤维可进一步促进神经细胞的分化和轴突的生长和取向。我们的研究表明，该电活性纳米纤维可望作为一种新型纳米材料在神经组织工程中具有潜在的应用价值。

6. Effects of topology on the adsorption of singly tethered ring polymers to attractive surfaces

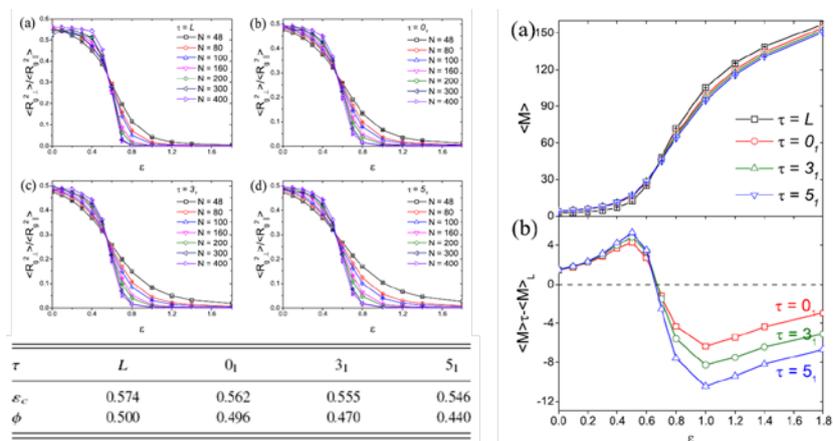
Bing Li, Zhaoyan Sun*, Lijia An

J CHEM PHYS, 143(2), 024908, 2015.

高分子的吸附行为与高分子表面润湿、胶体粒子稳定以及细菌中 DNA 的分离等现象密切相关。高分子的吸附行为主要由溶剂性质、高分子的微观结构、高分子链长以及高分子与吸附表面的相互作用来决定。近年来，随着 DNA 等环形大分子的发现以及各种具有复杂扭

结类型的环形高分子的合成，拓扑限制对高分子吸附行为的影响越来越引起人们的广泛关注。与此同时，目前关于环形高分子与线形高分子的吸附行为的研究已经得到广泛共识的是：在弱吸附强度下环形高分子的吸附量大于线形高分子，在强吸附条件下环形高分子却小于线形高分子，然而对于临界吸附点的确定仍然存在争议。

基于此，孙昭艳课题组对比研究了线形高分子与环形高分子的吸附行为，并首次研究了扭结类型对环形高分子的吸附行为的影响。为了研究不同拓扑限制环形高分子的吸附行为，孙昭艳课题组采用键涨落 Monte Carlo 模拟的方法，系统地改变高分子的拓扑结构（线形高分子 L ，非扭结 0_1 ，三叶草扭结 3_1 ，五叶草扭结 5_1 ）、链长以及高分子与吸附表面的作用强度，发现高分子的吸附行为明显依赖于拓扑结构（如图所示）：高分子的临界吸附点随着拓扑结构复杂度增加而降低（左图）；弱吸附时拓扑结构越复杂的高分子越易吸附，强吸附时拓扑结构简单的高分子易吸附（右图）。通过进一步分析粒子密度分布随吸附强度以及扭结类型的变化，提出了相应的吸附机理：在弱吸附强度时，扭结类型越复杂，粒子密度越大，其与表面的接触概率增加，吸附量增加；在强吸附强度时，扭结类型复杂的环形高分子由于受到复杂扭结类型的限制以及体积排斥作用的影响，会阻碍粒子进一步被吸附在表面，从而导致吸附量减小。以上结果对理解复杂拓扑结构高分子链的吸附机理具有一定的指导作用。



J. Chem. Phys. 143, 024908, 2015

7. Synthesis and multi-stimuli-responsive behavior of poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) spherical brushes under different modes of confinement in solution

Zhixin Dong, Jun Mao, Dapeng Wang, Muquan Yang, Xiangling Ji*

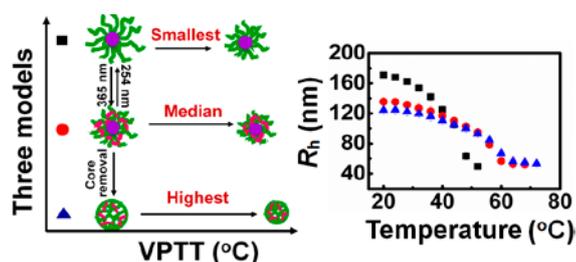
LANGMUIR, 31(32), 8930-8939, 2015.

聚电解质刷在日益发展的功能化材料和器件中扮演着重要的角色，广泛的应用于基因传

递，化学传感器，润滑，分离蛋白质等领域。聚电解质刷的微观结构决定其宏观性质，因此，研究聚电解质刷的溶液响应行为及相应的机理十分必要。现有的关于聚电解质刷的研究大部分集中于自由聚电解质刷的研究，而对于受限聚电解质刷的溶液行为研究鲜见报道。

为了研究不同受限程度的聚电解质刷的溶液行为及相关机理，姬相玲研究组将 PDMAEMA 以及香豆素基团接枝到二氧化硅纳米粒子表面，合成了三种不同受限程度的聚电解质刷模型，分别为：PDMAEMA 球形刷-聚电解质受限于“硬球”表面（模型 I）、交联 PDMAEMA 刷-聚电解质受限于“硬球”与“交联点”（模型 II）、PDMAEMA 中空囊泡-聚电解质受限于交联点（模型 III），并研究了三种聚电解质刷模型的溶液响应行为及相关机理。

研究表明：（1）接枝的 PDMAEMA 球形刷具有光响应性，经 365 nm 以及 254 nm 的紫外光照射，PDMAEMA 刷可发生交联与解交联，该过程至少可以重复 4 次，但由于 PDMAEMA 刷接枝密度高，无法发生完全解交联。（2）三种模型在溶液中均发生体系相转变行为，模型 III 的体积相转变温度（VPTT）最高，模型 II 次之，模型 I 最小（见下图），并且随着溶液 pH 的增加，三种模型的 VPTT 降低。主要原因为，PDMAEMA 刷交联之后，和交联之前相比，一方面，交联点使体系引入大量“空穴”，PDMAEMA 链键合更多的水分子，另一方面，PDMAEMA 长链分子被交联点分隔成分子量较小的链段，因此发生相转变需要更高的温度；对于模型 III，经交联 PDMAEMA 刷去核之后，相当于在交联引入“空穴”的基础上，体系中进一步引入了“太空穴”，导致相转变发生需要的能量高于交联 PDMAEMA 刷，因此在三种模型中显示最高的 VPTT。（3）由于静电屏蔽作用，三种模型在溶液中均显示离子响应性，即，随着离子强度增加，三种模型的流体力学半径明显降低。



8. Protein-resistant biodegradable amphiphilic graft copolymer vesicles as protein carriers

Yupeng Wang, Lesan Yan, Bin Li, Yanxin Qi, Zhigang Xie, Xiabin Jing, Xuesi Chen, Yubin Huang*
Macromol Biosci, 15(9), 1304-1313, 2015.

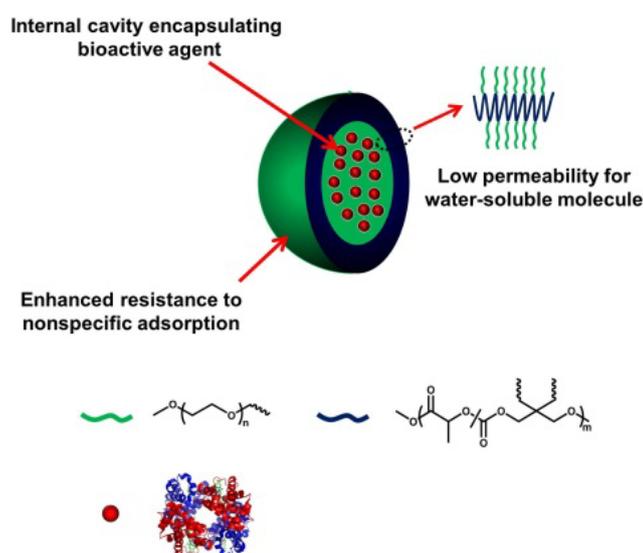
研究进展：血红蛋白是高等生物体内负责运载氧的一种蛋白质，是人造血液代用品的主要原料，但是目前游离血红蛋白修饰类代用品被证明在临床上存在着明显的毒副作用，而各

种载体担载蛋白类代用品也存在着包裹率不高，粒径不均一，血液循环时间短等各种不同的缺点，无法满足临床上大量高效的应用需求。

主要内容：本文首先设计主链带有多个叠氮功能基团的聚碳酸酯主链，再通过“点击化学”反应与炔基化的 PEG₂₀₀₀ 反应得到具有多条长侧链结构的两亲性接枝共聚物。通过聚合物自组装形成囊泡结构包裹蛋白来作为氧载体。该体系在不增加 PEG 链段分子量的前提下通过增加 PEG 链段的数目来增加亲水链 PEG 的比例，增加了载体的抗蛋白吸附能力，从而可以延长载体在体内的循环时间。同时，蛋白担载实验证明了载体对血红蛋白的包裹率和蛋白占体系的质量比例都达到了 30% 以上。同时，细胞毒性试验和蛋白状态转换实验证明了载体的无毒副作用和蛋白在被包裹后仍然具有载氧的能力。

主要科技创新与学术贡献：本文设计了以新型多侧链接枝的两亲性接枝共聚物为载体的血液代用品。与传统的人造血液代用品相比，该体系表现出了一定的优势：1) 在不增加 PEG 链段长度前提下，可以通过增加侧链 PEG 链的数目，来提高材料的 PEG 比例，从而减少了材料对蛋白的吸附，为延长载体在人体内的血液循环提供了有效的方法。2) 相比于类似结构的嵌段共聚物材料，多侧链接枝结构可以在拥有更高 PEG 比例的条件下形成稳定的囊泡结构，提高了载体在体内应用时的稳定性。

国内外影响：本文运用新型结构的两亲性接枝共聚物自组装体对血红蛋白进行包裹，并深入研究了新型接枝材料的结构优势和作为氧载体的可行性。该结构材料合成简单，抗蛋白吸附能力强，对于血红蛋白的利用率高，对于提高人造载氧体在人体内的血液循环时间提供新的途径和实验支撑。



Macromol. Biosci., 15, 1304–1313, 2015

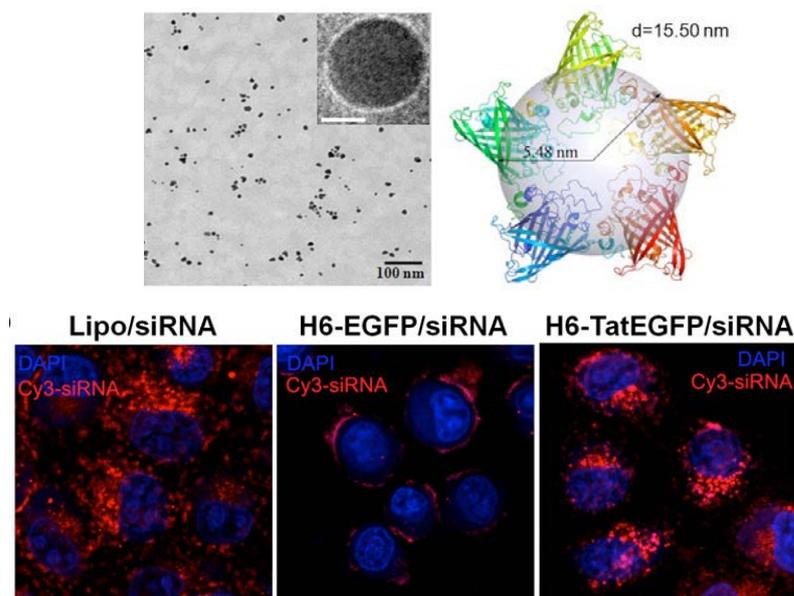
9. EGFP-based protein nanoparticles with cell-penetrating peptide for efficient siRNA delivery

Xingang Guan, Xiuli Hu, Fengchao Cui, Yunqi Li*, Xiabing Jing, Zhigang Xie

MACROMOL BIOSCI, 15(11), 1484-1489, 2015.

设计开发用于肿瘤治疗的 siRNA 纳米载体具有重要意义。目前科研人员已成功开发多种 siRNA 纳米输送体系，如聚合物纳米粒、脂类纳米粒、金纳米粒、磁性纳米粒、介孔硅球等。很多纳米载体能够保护 siRNA 不被血清中核酸酶降解，然而某些材料的生物相容性及可降解性不佳限制了其在肿瘤治疗中的应用。

蛋白质具有相容性好、可降解、低毒及可序列改造等优点，因此有望作为新型生物材料用于制备药物输送体系。细胞穿膜肽（cell-penetrating peptides, CPPs）是一类由不多于 30 个氨基酸残基组成的小分子多肽，具有很强的跨膜转运能力，能够携带比其相对分子质量大 100 倍的外源性大分子进入细胞。由于细胞穿膜肽具有很强的跨膜转运能力，近年来作为一种新型的药物递送工具受到越来越多的关注。



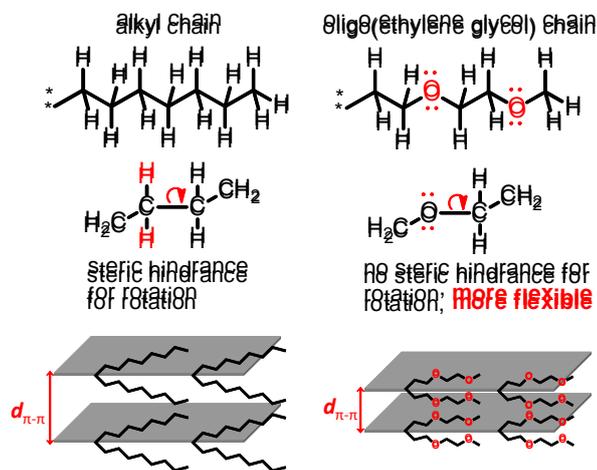
Macromol. Biosci., 15(11), 1484-1489, 2015

我们的研究结果显示，H6-TatEGFP 融合蛋白能够自组装成直径约 13.5nm 的圆盘状结构。利用 HADDOCK 算法对其组装机制进行了模拟。除了具备 TAT 序列的穿膜活性和 EGFP 的绿色荧光，H6-TatEGFP 纳米粒还具备对核酸的高度凝聚特性，这种特性是由于 TAT 序列中的 9 个精氨酸所赋予。细胞转染实验显示，H6-TatEGFP 能够将罗丹明 B 标记的 siRNA 转运至细胞内，而 H6-EGFP 纳米粒却不能。我们的研究表明，H6-TatEGFP 纳米粒有可能成为新型 siRNA 输送载体用于肿瘤治疗。

10. Replacing alkyl with oligo(ethylene glycol) as side chains of conjugated polymers for close pi-pi stacking

Bin Meng, Haiyang Song, Xingxing Chen, Zhiyuan Xie, Jun Liu*, Lixiang Wang

MACROMOLECULES, 48(13), 4357-4363, 2015.



共轲聚合物的侧链通常决定材料的溶解性能。寡聚乙二醇链由于具有亲水性较强的特点，常被人们应用于共轲聚合物的侧链中，使材料可溶于一些极性的有机溶剂，相应的光电器件可以采用极性非卤溶剂加工。同时，侧链还会影响共轲聚合物的光电性质。但是，基于寡聚乙二醇侧链对材料光电性质的影响的研究还较少，构效关系还不清晰。人们总会疑虑，亲水的寡聚乙二醇侧链是否会破坏疏水的共轲主链间的紧密堆积。基于此，本文旨在深入探索寡聚乙二醇侧链对共轲聚合物聚集态结构以及光电性能的影响。

从化学结构角度分析，烷基链碳氢键上的氢原子存在空间位阻效应，导致碳碳键要克服较大的势垒才能自由旋转；寡聚乙二醇侧链上的氧原子上只有孤对电子，不存在空间位阻，因此仅需克服较小的势能，就能使碳氧键自由旋转。因此，相对于烷基链，寡聚乙二醇链具有更加柔性的特点。在共轲聚合物中，烷基链的堆积距离大于共轲骨架的 $\pi-\pi$ 堆积距离，因此烷基链会阻碍高分子骨架的 $\pi-\pi$ 堆积；相比之下，柔性的寡聚乙二醇链对共轲骨架紧密堆积的阻碍作用会大幅降低。寡聚乙二醇侧链导致的共轲聚合物相对紧密的 $\pi-\pi$ 堆积距离，将会进一步影响其光电性质。

具体研究中，我们选取侧链与主链不在同一平面的苝类高分子为研究对象，深入揭示侧链对共轲聚合物聚集态结构以及光电性能的影响，分别合成了含有烷基侧链的共轲聚合物，以及含有寡聚乙二醇侧链的共轲聚合物。实验发现，采用类似长度的寡聚乙二醇侧链取代烷基链，可以明显降低共轲聚合物在固态下的 $\pi-\pi$ 堆积距离，改善了材料的聚集态结构。相比

于含烷基侧链的材料，含有类似长度的寡聚乙二醇侧链的材料展现出更好的结晶性能，更高的空穴迁移率以及更窄的带隙。此外，由于寡聚乙二醇侧链还具有强极性的特点，使得相应材料的光伏器件更适合采用极性的非卤溶剂加工。该工作深刻揭示了寡聚乙二醇侧链对共轭聚合物光电性质的影响，有助于我们进一步设计新型的、高效的共轭聚合物材料。

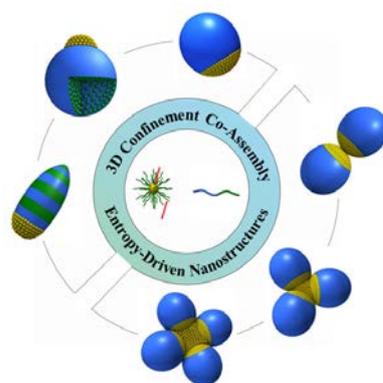
11. Entropy-driven hierarchical nanostructures from cooperative self-assembly of gold nanoparticles/block copolymers under three-dimensional confinement

Nan Yan, Hongxia Liu, Yutian Zhu*, Wei Jiang*, Zeyuan Dong

MACROMOLECULES, 48(16), 5980-5987, 2015.

将嵌段共聚物自组装和无机纳米粒子结合制备有机-无机杂化胶束不仅能赋予胶束新的功能，而且能够赋予纳米粒子稳定性和生物相容性。二者结合体现出二元协同效应，突出二者的优点且弱化各自的缺点。另外，将嵌段共聚物和无机功能纳米粒子受限于有机溶剂乳液液滴内进行共组装，由于受限效应可以有效打破组装结构的对称性，可以获得众多开放体系不能得到的新颖组装结构，因此受到人们的广泛关注。

在本工作中，我们通过 Monte Carlo 计算机模拟和实验相结合，研究了 PS-b-P4VP 和 AuNPs 在乳液受限条件的共组装。模拟与实验结果均发现，熵效应对共组装结构起关键性作用。小尺寸 AuNPs 可均匀分散在其所亲和聚合物相区，而大尺寸 AuNPs 则被排出聚合物相区。然而，由于 AuNPs 和嵌段共聚物受限于同一乳液液滴内，两者之间不能发生宏观相分离，只能微观相分离，共组装形成具有复杂多级结构杂化纳米粒子。利用这种熵驱动力，我们组装得到了如下图所示的众多结构新颖的杂化纳米粒子，如一头带有 AuNPs 集聚体的蚕蛹状杂化纳米粒子、表面带 AuNPs 凸起的球形杂化纳米粒子、一头富集 AuNPs 的 Janus 杂化纳米粒子及由 Janus 粒子进一步多级组装后形成葫芦状、三叶草状及四叶草状的多级杂化纳米结构。



Macromolecules 48(16),5980–5987, 2015

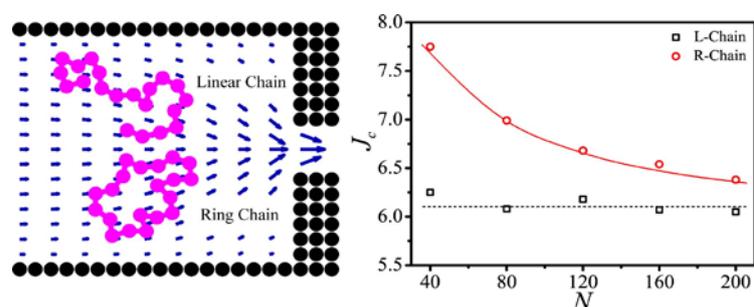
12. Flow-induced ring polymer trans location through nanopores

Mingming Ding, Xiaozheng Duan, Yuyuan Lu*, Tongfei Shi*

MACROMOLECULES, 48(16), 6002-6007, 2015.

拥有相似流体力学体积的不同拓扑结构高分子的分离一直是高分子科学领域里具有挑战性的难题。最近一些实验研究发现流场驱动的高分子过孔有可能成为分离具有不同拓扑结构高分子混合物的有力工具。相对于有多个自由端的线形、星形以及超支化高分子，关于流场驱动的没有自由端的环形高分子的过孔问题一直没有得到有效的认识和理解。环形高分子特殊的拓扑结构限制了统计理论的应用，并且合成环形高分子所带来的纯化问题也阻碍了相关的实验进展。

因此，石彤非课题组利用分子动力学与格子玻尔兹曼耦合的杂化数值模拟方法详细探讨了流场驱动的环形高分子的过孔动力学行为，并与线形高分子的过孔动力学行为进行了全面的比较。本工作有助于填补对流场驱动的环形高分子过孔动力学行为的认识和理解，为进一步应用流场驱动过孔实现不同拓扑结构高分子的分离和提纯提供有益的理论指导。



Macromolecules, 48, 6002-6007, 2015

模拟结果发现环形和线形高分子的临界流量存在明显的不同：对于线形高分子，其临界流量与链长无关；对于环形高分子，其临界流量随链长的增加而缓慢减小并逐渐趋于线形高分子的临界流量。相对于线形高分子有非折叠和折叠两种过孔情形，环形高分子只有“对称折叠”一种过孔情形。因此，随着链长的增加，线形高分子非折叠过孔的几率逐渐减小，从而导致环形和线形高分子有相似的过孔构型变化，其临界流量的差异也越来越小。

13. Control over fibril width via different solubility additives for diketopyrrolopyrrole-based photovoltaic devices

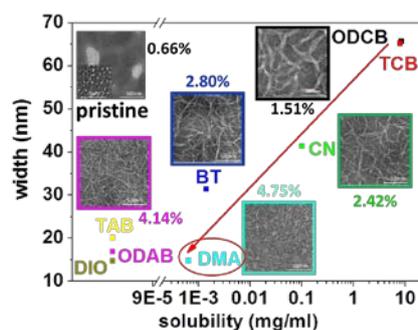
Xinxu Cao, Mingguang Li, Jiangang Liu, Haiyang Wang, Ke Zhou, Yanchun Han*

ORG ELECTRON, 24, 280-287, 2015.

聚合物太阳能电池由于其轻便、柔软、便于溶液加工等特性具有很大的应用前景。为了

达到更好的能量转化效果,要求聚合物给体与富勒烯受体形成 10-20 nm 相分离尺寸的互穿网络结构。对于高结晶性 PDPP 类给体,共混薄膜的纤维尺寸大小,直接影响了器件的光能利用率。尽管合成手段也能一定地调节纤维尺寸,但对材料的能级结构及加工性也会产生影响。因此,采用物理的手段,实现纤维尺寸的可控调节意义重大。

我们通用简单的选择性添加剂的方法,成功地实现了 PDBT-TT:PCBM 共混薄膜纤维尺寸从 65.7 nm - 14.8 nm 的连续变化。我们发现,添加剂对聚合物的溶解度大小直接决定了共混薄膜纤维尺寸大小,溶解度越小,纤维尺寸也越小。当选用对聚合物溶解度仅为 $6.4\text{E-}4$ mg/ml 的 3,4-二甲基苯甲醚作添加剂时,纤维尺寸最低,继续选用不可溶的添加剂不能进一步降低纤维尺寸。我们认为这是由于低溶解度添加剂可以使 PDBT-TT 形成更多的晶核,从而纤维尺寸也越小。通过表征器件性能,发现纤维尺寸越小,器件短路电流越高,器件性能也越高。最佳器件性能可以到达 4.75%,而初始薄膜的器件性能不到 1%。器件性能的显著提高主要是由于形成了小尺寸的纤维状网络结构可以使激子的分离效率提高,同时载流子的传输更好。



14. Mononuclear heteroscorpionate zwitterionic zinc terminal hydride: Synthesis, reactivity, and catalysis for hydrosilylation of aldehydes

Zehuai Mou, Hongyan Xie, Meiyang Wang, Na Liu, Changguang Yao, Lei Li, Jingyao Liu, Shihui Li, Dongmei Cui*

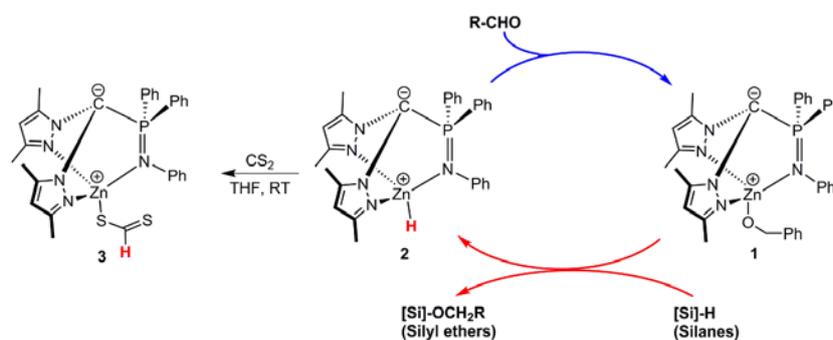
ORGANOMETALLICS, 34(16), 3944-3949, 2015.

氢化锌[ZnH₂]是一种强还原剂,在有机合成领域有广泛的应用,但其较低的热稳定性和溶解性极大地限制了应用的范围,这促使人们合成具有配体螯合的金属有机锌氢化物。但是氢原子很容易桥连两个锌原子从而形成二聚体或者簇合物,因此,合成含有末端氢的单核氢化物比较困难。目前文献中关于单核锌氢化物的报道比较少,而且对氢化物的研究主要集中在小分子的活化方面。最近,锌氢化物才开始被应用于催化硅烷的醇解、亚胺的还原以及二

氧化碳、醛和酮的均相硅氢化领域。

Si-O 键的形成在材料制备和表面功能化方面非常重要。目前，形成 Si-O 键的方法主要是氯硅烷与醇的直接反应和硅烷的醇解反应等。相比之下，通过醛、酮的硅氢化反应制备硅醚没有任何副产物，是最符合原子经济性和绿色化学要求的一个反应途径。由于金属锌产量高、价格便宜并具有生物相容的特性，因而锌催化硅氢化反应一直受到人们的重视。然而，目前利用结构明确的氢化物催化这类反应的报道非常少。

我们通过杂螯型苯氧基锌配合物与苯基硅烷的复分解反应，成功制备了杂螯型两性离子锌端氢化物。氢化物能与 CS₂ 反应，生成二硫甲酸配合物。氢化物还可以高效催化不同种类的醛与硅烷的硅氢化反应形成硅醚，并对功能化基团表现出了良好的耐受性。另外，我们首次证明锌烷氧基配合物和锌氢化物是醛硅氢化过程中的中间体。

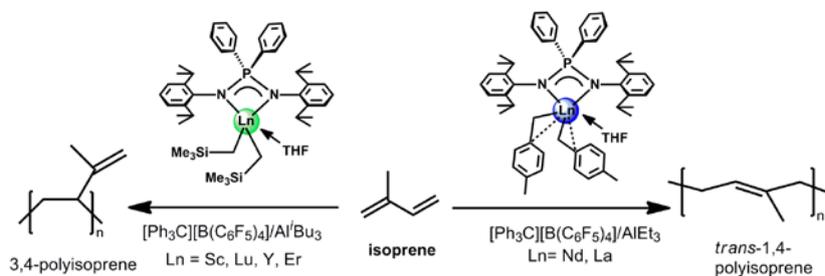


15. Isoprene polymerization with iminophosphonamide rare-earth-metal alkyl complexes:

Influence of metal size on the regio- and stereoselectivity

Bo Liu, Guangping Sun, Shihui Li*, Dongtao Liu*, Dongmei Cui*

ORGANOMETALLICS, 34(16), 4063-4068, 2015.



随着自然资源的短缺和环境问题的日益加重，“绿色轮胎”由于具有低滚动阻力、高抗湿滑性和低能源消耗，越来越受到人们的重视。其中，反-1,4 和 3,4 橡胶作为绿色轮胎的重要组成部分，在以摩尔比小于 15% 添加到天然橡胶或者丁苯橡胶中，就能显著的降低滚动阻力同时保持着高的抗湿滑性，打破了传统轮胎的“魔鬼三角”。然而，反-1,4 和 3,4 催化体系

相比于顺-1,4 催化体系相对较少,这是由于单体与活性中心配位/插入需要特定的空间位阻和电子效应。目前,大部分高选择性的反-1,4 选择性稀土催化剂需要由烷基镁活化或者负载在氯化镁上,且活性较低。因此,开发具有高活性高选择性的反-1,4 催化体系是学术和工业上都亟待解决的课题。

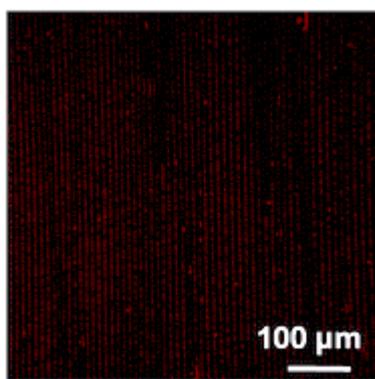
为此,我们以胺基膦亚胺为配体,合成具有不同中心金属的 NPN 型稀土双烷基配合物(Ln = Sc, Lu, Y, Er, Nd, La)。这些配合物在有机硼盐和烷基铝的作用下,表现出截然不同催化活性和选择性。简单改变助催化剂由 AlⁱBu₃ 变为 AlEt₃,实现异戊二烯聚合 3,4-(95%)和反-1,4 选择性(95%)间的切换。这种立体构型的转变也为合成高性能橡胶提供了一种新的思路。

16. Large-scale highly ordered hierarchical structures of conjugated polymer via self-assembly from mixed solvents

Guihua Xiao, Yingjuan Sun, Wentao Xu, Yuan Lin*, Zhaohui Su, Qian Wang

Rsc Adv, 5(93), 76472-76475, 2015.

共轭高分子具有良好的溶解性、热稳定性、较高的成膜能力、可大面积加工等优点。由于其优异的导电性能和光学活性,被广泛地应用于发光二极管、场效应晶体管、光伏太阳能电池等领域。作为一种典型的共轭高分子,聚3-己基噻吩(P3HT)电荷载体沿重叠的 π 电子云进行传递,沿 π - π 堆积方向和共轭主链方向的载流子迁移率要比侧链堆积方向高好几个数量级。然而,如何能够一步法同时实现P3HT的自组装、图案化并且分子链高度取向,仍然是该领域中重要的研究方向之一。



RSC Adv., 2015, 5, 76472-76475

受限蒸发自组装是一种基于自组装的图案化方法,能够适用于共轭高分子的自组装结晶过程。我们研究了溶剂效应(蒸发速率、溶解度)对于形成组装形貌的影响,并利用激光共聚焦偏振拉曼光谱表征了单根条带内P3HT分子链的各向异性。研究表明,与单一溶剂相比,P3HT在较低沸点的氯仿和较高沸点的甲苯混合溶液中组装,溶解度和蒸发速率得到优化,

可得到高度规整的条带。当二者体积比为1: 1时, 利用原子力显微镜可以观察到条带内纳米晶须的紧密堆积, 而且外部区域条带内分子链取向度高达72%, 表明P3HT分子链是平行于接触线排列的。该方法可以与通过机械力获得的膜取向度相媲美, 并且P3HT在混合溶剂组装图案的电导率要比单一溶剂所得样品的电导率高出1-2个数量级。

这种基于受限蒸发自组制备高分子薄膜的方法, 具有简单、快速、经济的优势, 为研究者提供了一种可以同时控制功能型聚合物组装形貌和分子链取向的通用方法。同时, 所得到的大面积的图案化基底可应用于改善光电子器件的性能。

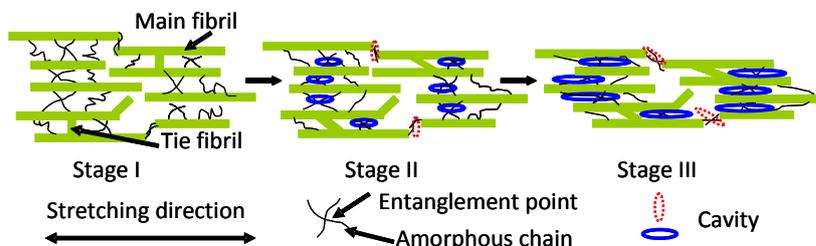
17. Cavitation in isotactic polypropylene at large strains during tensile deformation at elevated temperatures

Ying Lu, Yaotao Wang, Ran Chen, Jiayi Zhao, Zhiyong Jiang, Yongfeng Men*

MACROMOLECULES, 48(16), 5799-5806, 2015.

半结晶聚合物在拉伸过程中, 受拉伸条件, 结晶条件及本身性质的影响, 会经历塑性形变或空洞化。这两种行为隶属于一种竞争机制, 如果发生塑性形变的临界应力小于发生空洞化行为的临界应力, 那么拉伸时先发生塑性形变; 反之, 则拉伸过程中先发生空洞化。一般而言, 在低温拉伸材料时, 空洞化现象发生在应力屈服点前后, 宏观表现为应力发白。而在高温下拉伸材料并不会产生空洞。为排除低形变时的空洞化行为, 我们将两种不同分子量的等规聚丙烯 (iPP) 在冰水中淬火, 随之在高温下拉伸, 在大形变处观察到了应力发白现象。此应力发白与 iPP 分子量有密不可分的联系。iPP 应力发白的临界应力及应变均随着分子量增加而增加。然而, 临界应力与拉伸温度无关, 临界应变却随拉伸温度升高而增大。

在较大形变处, iPP 已经形成了纤维网络结构, 同时应力发白又表现出强烈的分子量依赖性。基于此点, 我们认为 iPP 退火样品在高度取向时的应力发白行为与纤维网络结构的破坏相关。于此, 我们对 iPP 高度取向时的应力发白行为进行了如下描述:



首先, iPP被拉伸至大形变处形成纤维结构, 纤维之间由缠结的分子链连接, 它们形成一个网络结构。当纤维之间不能再滑移时, 便出现了解缠结, 随即产生空穴。示意图中有两类

空穴，第一类即在相互滑移的纤维中产生，而第二类在纤维与纤维的接头处产生。

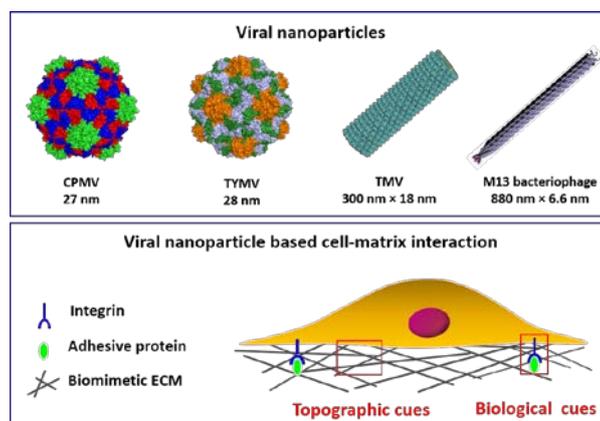
iPP在高温下于大形变处的应力发白行为是首次被发现与报道，对此应力发白行为的研究有助于我们更好地理解与探讨材料在拉伸过程中的断裂机理。

18. Virus-based scaffolds for tissue engineering applications

Xia Zhao, Yuan Lin, Qian Wang*

WIRES NANOMED NANOBIO, 7(4), 534-547, 2015.

细胞外基质是体内细胞的生存环境，不仅对细胞起支撑作用，还能通过特殊的微环境维持细胞的功能。因此，制备能够模拟细胞外基质的生物支架材料是在体外培养细胞并将其应用于组织工程进行坏损组织的替换和修复的关键。近年来，简单病毒纳米粒子由于其独特的理化性质已经被广泛应用于生物医学领域中。王倩课题组长期致力于研究以病毒纳米粒子作为基本构筑单位对于细胞生物学行为的影响，在该领域积累了大量的研究经验。结合世界上相关领域的其他研究工作，王倩课题组对于利用病毒纳米粒子构建生物支架材料的前沿研究进展进行了系统的综述。



WIRES Nanomed. Nanobiotechnol., 2015, 7(4), 534-547

通过文献综述发现，病毒纳米粒子具有规整的纳米结构和良好的单分散性，可以作为基本构筑单元来构建用于细胞培养的支架材料，从而调控细胞的粘附、增殖和取向生长。另外，病毒纳米粒子具有清晰的遗传背景，而且其表面衣壳蛋白的氨基酸序列已知，因此可以通过基因工程和化学修饰的手段在其表面连接调控细胞生物学行为的信号分子（如细胞粘附因子 RGD 等），从而能够进一步调控细胞的粘附、增殖和分化。目前，研究者们已经利用功能化的病毒纳米粒子构建了多种二维和三维的基底材料，这些材料可以很好地控制骨髓间充质干细胞（BMSCs）和神经前体细胞（NPCs）向特定的功能型细胞分化，如分化为成骨细胞和神经元。

综述中的这些研究结果充分说明了病毒纳米粒子在组织工程领域具有巨大的潜在应用价值。同时，文章也指出了病毒纳米粒子的生物安全性问题，讨论了病毒纳米粒子在动物体内的组织分布和免疫原性，为未来的相关研究提供了全面系统的参考信息。

19. Biodegradable dextran vesicles for effective haemoglobin encapsulation

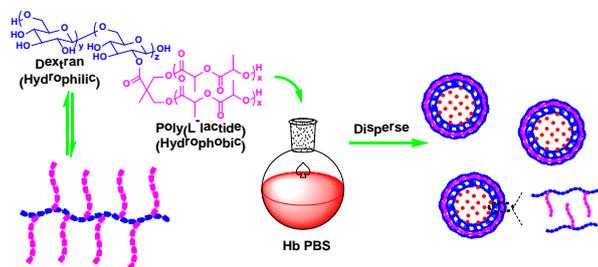
Weiqi Wang, Shi Liu, Yubin Huang, Xiabin Jing, Zhigang Xie*

J Mater Chem B, 3(28), 5753-5759, 2015.

研制血液代用品对缓解血源紧张和避免通过输血传染疾病有着重要的实际意义。一般来说，血液替代品主要指人工氧载体，是一类具有载氧功能，维持血液渗透压及酸碱平衡和扩充容量的人工制剂。脂质体和聚合物囊泡是目前人造红血球的主要载体形式，尽管他们在生物相容性和安全性等方面有突出优势，但临床应用希望渺茫。

葡聚糖作为一种水溶性多糖，具有良好的生物相容性，在体内可被降解成葡萄糖单体，无毒无害，价格低廉，易于修饰。葡聚糖逐渐应用在药物输送系统中,但是没有报导用于包裹血红蛋白。

我们通过透射电子显微镜和动态光散射考察了纳米颗粒的形貌和尺寸。通过将葡聚糖-聚乳酸冻干粉分散到血红蛋白缓冲溶液中制备包裹血红蛋白的囊泡，离心分离去除未包裹的血红蛋白。详细研究了血红蛋白的含量和包裹效率，包裹血红蛋白的气体结合状态。



J. Mater. Chem. B., 2015,3, 5753-5759

实验结果表明：成功制备了一系列葡聚糖-聚乳酸接枝共聚物，他们可以在水溶液中自组装成纳米微粒。通过调整亲疏水段的比例可以得到不同的组装形态。能够组装成囊泡的载体材料可以包裹血红蛋白。包裹过程未引起血红蛋白的变性失活，并且囊泡的膜层对气体分子的运输没有阻碍。包裹的血红蛋白能够可逆地结合和释放氧气。拟合的氧和曲线为S形，P50数值约20 mmHg，接近纯血红蛋白相应的值(26.6 mmHg)。经过线性拟合得到希尔曲线斜率为2.59，接近纯血红蛋白相应的值(2.8)。包裹在囊泡中的血红蛋白保留了协同携氧的能力，在血液代替品中具有广阔的应用前景。

20. A dextran-platinum(IV) conjugate as a reduction-responsive carrier for triggered drug release

Shasha He, Yuwei Cong, Dongfang Zhou*, Jizhen Li, Zhigang Xie, Xuesi Chen, Xiabin Jing, Yubin Huang

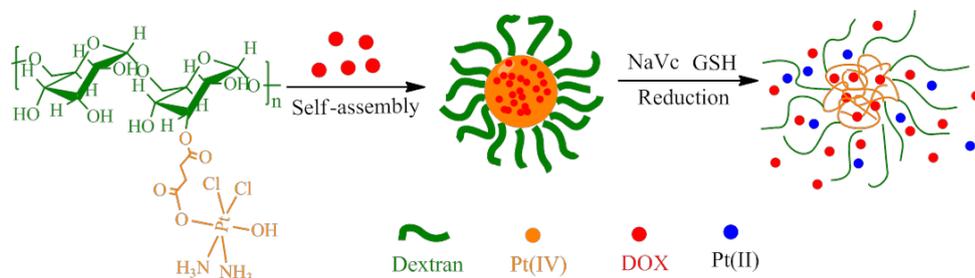
J Mater Chem B, 3(41), 8203-8211, 2015.

研究进展: 还原响应的纳米载体是一种有效的药物输送体系。通过“EPR”效应在肿瘤内部可以大量蓄积，并且由于胞内的还原环境，使得药物可以顺利及快速的释放。但是，大部分还原载体缺乏多功能学，并且不能有效的同时搭载多个药物。因此，具有多功能性并且同时可搭载多种药物的还原体系急需开发。

主要内容: 本文首先合成了羧基修饰的四价铂药 Pt(IV)，并进一步将其通过缩合的方式键合到完全亲水的葡聚糖侧链上，修饰上铂药后，Dextran-Pt(IV) 键合物可以在水中自组装，并且随着铂接枝率的改变，其可组装成胶束和囊泡两种不同的结构。这里 Pt(IV) 具有三重角色：疏水结构，还原响应基团以及前药。通过纳米沉淀的方法，Dextran-Pt(IV) 键合物可以进一步包裹阿霉素。在还原条件下，铂药可以被还原成亲水的二价活性铂并且快速的释放，从而胶束的结构也进一步松散，导致阿霉素也快速的释放。细胞实验表明这样以药物为疏水部分形成的载体包裹药物后具有一定的联合效果。同时激光共聚焦实验也进一步证明了体系还原敏感性。

主要科技创新与学术贡献: 本文旨在合成以药物为疏水及响应基团的载体并进一步包裹其它药物，实现了同一载体下铂药与阿霉素的联合化疗。这一个用疏水药物修饰亲水高分子从而形成组装的思想在一定程度上解决了高分子载体的多功能性及多药同时搭载性。基团利用效率高（药物作为敏感基团），载体合成简单并且可以同时有病灶部位实现释放。

国内外影响: 本文以药物修饰高分子并搭载其它药物的思想实现了同一载体的联合治疗。该高分子体系，合成简单，普适性高，药物诱导药物释放，真正实现了敏感基团的高效和合理利用，为进一步实现联合治疗提供了指导和实验支撑。



J. Mater. Chem. B, 3, 8203–8211, 2015

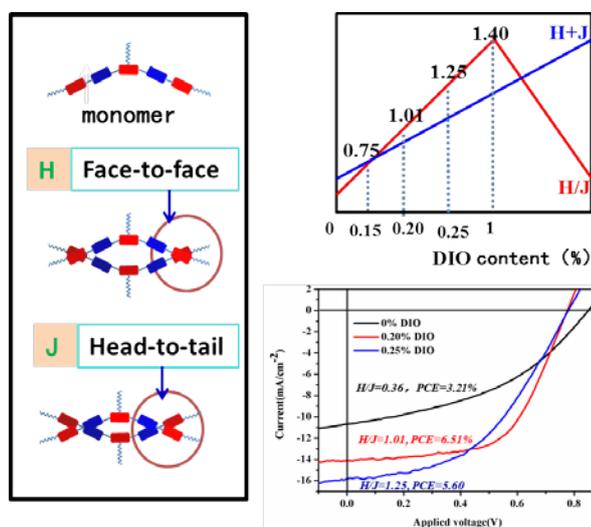
21. Balancing the H- and J-aggregation in DTS(PTTh₂)(2)/PC70BM to yield a high photovoltaic efficiency

Qiaoqiao Zhao, Jiangang Liu, Haiyang Wang, Mingguang Li, Ke Zhou, Hua Yang, Yanchun Han*

J Mater Chem C, 3(31), 8183-8192, 2015

H 聚集和 J 聚集是共轭分子两种常见的聚集方式，可以反映共轭分子的有序程度。聚集状态对于器件性能相关的很多方面都有重要影响。首先，H 和 J 聚集的光吸收分别发生蓝移和红移。如果两种聚集方式共存并且比例合适，那么吸收范围就会扩大，从而更好的利用光能。第二，H 聚集的最低激发态较高，可以为激子分离提供更大的驱动力，并且激发态跃迁回基态之前要经过一个内部转换的过程，使激子的寿命得到延长。另外，J 聚集可以产生较多的激子，有利于光电流的提高。第三，聚集方式影响载流子的迁移率，沿 π - π 堆积的方向，空穴在 H 聚集中的迁移率大于 J 聚集，因为 H 聚集 π - π 重叠的面积大。由此可知，聚集方式对最终的器件性能的影响是复杂的，需要控制和优化。

韩艳春研究组选择用合适的主溶剂和添加剂来调控 H/J 聚集。在 DTS(PTTh₂)₂ 中 HJ 两种聚集方式共存，并且受三种因素的影响，分别是主溶剂的沸点，添加剂的选择性，和添加剂的用量。主溶剂的沸点越高，对 J 聚集越有利，添加剂对烷基侧链的选择性越大，对 H 聚集越有利，添加剂用量越多，H 聚集形成越多。利用这些影响因素，可以对两种聚集方式进行控制。实验发现，与其他添加剂相比，二碘烷烃类添加剂更有利于 H 聚集的形成，由于在 H 聚集，激子分离更容易且激子寿命更长，而在 J 聚集，形成激子的数目更多。因此，要得到最好的器件性能，就要调控 HJ 聚集平衡，从而调控激子的形成和分离，使之更加匹配。继而，提高器件性能。实验结果大致如下：



实验发现，对于二碘烷烃类添加剂,在保证添加剂浓度相同的情况下，H 聚集的相对含量

随烷基链长度的增加而增加。对同一种添加剂，随着添加剂用量的增加，H 聚集先增加后降低。通过对添加剂及其用量的调节，结果是在噻吩溶液中，添加 0.2%DIO，使得器件性能最佳，达到 6.51%。

二、学术交流

高分子科学系列讲座

☉ PSLAB210-PS2015-13

报告题目：From Nano to Macro-scale: a way to achieve high performance polymer-based materials

报告人：Prof. De-Yi Wang

报告人单位：IMDEA Materials Institute, Spain

报告时间：2015 年 7 月 9 日 下午 14:00

报告内容：In these days, nanomaterials have been used in different polymer materials aiming to improve their properties. In fact, in such research the functionalization of nanomaterials is extremely important. In this lecture, varied multifunctional nanomaterials, such as functionalized layered double hydroxide, graphene, nano-silica, etc, have been designed and studied in different nanomaterial-based polymer systems. In particular, the flame retardancy, fire behaviour, mechanical properties, thermal properties and an-UV properties of these polymer nanocomposites will be discussed.



☉ PSLAB211-PS2015-14

报告题目：Direct atomistic simulation of flow-induced crystallization of a polyethylene liquid

报告人：Prof. Brian J. Edwards

报告人单位：Department of Chemical and Biomolecular Engineering , University of Tennessee

报告时间：2015 年 7 月 23 日 上午 10:00

报告内容：Semi-crystalline fibers, such as Nylon, Dacron, Rayon, and Spectra, play crucial roles in



many applications ranging from everyday apparel to advanced biomedical and aerospace components. Typically, these fibers are formed under the application of an applied flow field, which orients the fibers sufficiently to induce the crystallization event. Because of the complexity of the crystallization process, little theoretical modeling has been devoted to describing the kinetics and morphological development of the crystalline structure within these fibers.

In this presentation, the results of nonequilibrium Monte Carlo simulations are described for an atomistic model of a dense liquid composed of linear polyethylene chains undergoing uniaxial elongational flow. The simulations were conducted at four temperatures ranging from 300 K to 450 K. At the higher temperatures of 400 K and 450 K, simulation results revealed that the polyethylene chains were stretched significantly as a function of flow strength, but that the systems remained in the liquid phase. At the lower two temperatures of 300 K and 350 K, clear evidence was obtained of a flow-induced phase transition to a crystalline solid phase. This evidence included a structure factor for the multi-chain system that compared favorably with an experimental x-ray diffraction measurement of a crystalline linear polyethylene at all relevant length scales, including Bragg peaks at the correct wavenumber values. Simulated values of the internal energy (and the configurational temperature) revealed a flow-induced jump in absolute value, reminiscent of a first-order phase transition. A distinct flow-induced enthalpy change was also evident between the liquid and crystalline states, which compared favorably with the experimental quiescent value.

☞ PSLAB212-PS2015-15

报告题目: Chemical Composition and Microstructure Analysis of Polymers by
Multidimensional Column- and Channel-Based Separations

报告人: Prof. Harald Pasch

报告人单位: University of Stellenbosch, South Africa

报告时间: 2015 年 8 月 26 日 上午 9:30



报告内容: Complex polymers are distributed in more than one direction of molecular heterogeneity. In addition to the molar mass distribution, they are frequently distributed with respect to chemical composition, functionality, and molecular architecture. For the characterization of the different types of molecular heterogeneity it is necessary to use a wide range of analytical techniques. Preferably, these techniques should be selective towards a specific type of heterogeneity. The combination of two selective analytical techniques is assumed to yield two-dimensional information on the molecular heterogeneity.

For the analysis of complex polymers different liquid chromatographic techniques have been developed, including SEC being selective towards molecular size and LAC/LCCC being selective towards chemical heterogeneity.

The present talk presents some principle ideas on the analysis of complex polymers regarding chemical composition and microstructure using advanced fractionation and spectroscopic methods. The basic principles of multidimensional chromatography will be discussed and its capability in chemical composition

and microstructure analysis will be highlighted. For a number of applications it will be demonstrated, that multidimensional chromatography is a perfect tool for analyzing random and block copolymers. The online coupling of advanced chromatography with $^1\text{H-NMR}$ does not only provide quantitative information on the chemical composition as a function of molar mass but also on the microstructure (tacticity) of individual stereo blocks.

As an alternative separation method regarding chemical composition and microstructure, field flow fractionation (FFF) will be presented. FFF as a channel-based technique offers the possibility to analyze a wide variety of macromolecules and particles ranging from the nanometer to the micrometer range with high resolution. The present talk will discuss a number of applications where column-based fractionation methods reach their limits. In addition, some very recent results on the microstructure separation using Thermal FFF will be presented.

References

1. H. Pasch, B. Trathnigg. *Multidimensional HPLC of Polymers*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 2013, ISBN 978-3-642-36079-4
2. A. Makan, P. Sinha, N. Ngaza, W. van Aswegen, H. Pasch, *Anal. Bioanal. Chem.* 405 (2013) 9041-9047
3. H. Pasch, A.C. Makan, H. Chirowodza, N. Ngaza, W. Hiller, *Anal. Bioanal. Chem.* 406 (2014) 1585-1596
4. W. van Aswegen, W. Hiller, M. Hehn, H. Pasch, *Macromol. Rapid Commun.* 34 (2013) 1098-1103
5. W. Hiller, W. van Aswegen, M. Hehn, H. Pasch, *Macromolecules* 46 (2013) 2544-2552
6. G. Greyling, H. Pasch, *Macromol. Rapid Commun.* 35 (2014) 1846-51
7. M.I. Malik, H. Pasch, *Progr. Polym. Sci.* 39 (2014) 87-123
8. G. Greyling, H. Pasch, *Anal. Chem.* 87 (2015) 3011-3018.

☞ PSLAB213-PS2015-16

报告题目：高分子水凝胶的非线性力学行为

报告人：童真 教授

报告人单位：华南理工大学

报告时间：2015 年 8 月 28 日 上午 9:30



报告内容：自 1940 年代起就开展了水凝胶的研究，由于其强度低，无法承受较大的变形；同时，水凝胶又具有高分子三维网络，通常被认为具有橡胶弹性。但是，水凝胶中含水量高达 80~90 wt%，会产生能量耗散等作用。21 世纪以来，出现了各种高力学性能水凝胶，其强度可达到 MPa 级，断裂伸长达 3000%，为研究水凝胶的非线性力学行为创造了条件。本报告基于高分子-锂藻土

(hectorite) 纳米复合水凝胶的实验结果, 介绍应变硬化、缺口不敏感、松弛与迟滞、自增强、热可塑型等非线性力学行为, 探讨产生的结构根源。

☞ **PSLAB214-PS2015-17**

报告题目: Dyes and Color Pigments for Organic Electronics

报告人: Prof. Frank Würthner

报告人单位: University of Würzburg, Germany

报告时间: 2015 年 9 月 6 日 上午 10:00



报告内容: This lecture will give an overview on our work on n-type organic semiconductors based on naphthalene and perylene bisimides and p-type organic semiconductors based on merocyanines, squaraines and diketopyrrolopyrroles. A particular focus will be given on the most unusual highly dipolar merocyanine dyes which exhibit outstanding performance in bulk heterojunction solar cells with PCE > 6%. Our recent demonstration of hole mobilities up to $1.3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ in organic thin film devices clearly corroborates the view that the presence of a large dipole moment does not necessarily imply bad transport properties.

☞ **PSLAB214-PS2015-17**

报告题目: Growth of Organic-Organic Heterostructures for Organic Electronics

报告人: Prof. Frank Schreiber

报告人单位: Tübingen University, Germany

报告时间: 2015 年 9 月 15 日 下午 14:00



报告内容: Functional organic materials and devices are becoming increasingly complex. Their preparation and growth is, not surprisingly, similarly complex, and the resulting structure will be determined by a competition between kinetics and thermodynamics, which is not trivial to predict in particular for multi-component systems. We discuss general concepts and recent examples of organics-based heterostructure growth in the context of kinetic effects compared to thermodynamic (equilibrium) structure. These include unconventional roughening and smoothing behavior at interfaces as well as unconventional structural motifs, such as a frozen-smectic structure formed in a blend of organic semiconductors which form conventional crystals as pure compounds. Particular attention is paid to the case of kinetically limited phase separation of a donor-acceptor pair (DIP:C60) used in organic photovoltaics. This leads to asymmetric domain sizes near bottom vs top electrode due to the time (thickness) dependent phase separation with important implications for device modeling. We also discuss the associated optical properties and the question of coupling between donor and acceptor components.

Finally, we comment on the implications of the structure and morphology for the optical and electronic properties as well as possible device applications with focus on organic photovoltaics.

学术报告

- ☉ 报告题目：聚乙烯弹性、塑性变形与微观结构及温度关系的研究进展

报告人：熊必金 博士

报告人单位：法国里昂国立应用科学院（INSA de Lyon）

报告时间：2015 年 8 月 10 日 上午 9:30

- ☉ 报告题目：Modelling curvature-induced phase separation on lipid membranes

报告人：Dr. Halim Kusumaatmaja

报告人单位：英国杜伦大学物理系

报告时间：2015 年 8 月 17 日 上午 9:30

举办会议

- ☉ 2015 第 11 届中韩高分子材料学双边学术研讨会顺利闭幕

2015 第 11 届中韩高分子材料学双边学术研讨会于 8 月 23 日在长春举行,8 月 28 日胜利闭幕。中韩高分子材料学双边学术研讨会是由中国科学院长春应用化学研究所和韩国成均馆大学（Sung Kyun Kwan University）共同发起的，旨在促进我国和韩国在材料方面的发展与交流的会议。

本次研讨会中韩两国共有来自 30 余所高校和研究所的 100 余人参加。中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室门永锋研究员任大会主席并主持了会议的开幕式，长春应用化学研究所所长安立佳研究员在开幕式上至欢迎词，韩国成均馆大学 DooSung Lee 教授在开幕式上发表讲话。

会议共收到学术论文 74 篇，其中邀请报告 28 篇。会上双方代表就高分子材料学的若干前沿研究领域，包括光电功能高分子、生物医用高分子材料、高分子纳米材料、高分子凝胶等，进行了广泛的交流和热烈的讨论。

本次研讨会为两国高分子科学工作者提供了一个高水平的科研论坛，是一次相互学习、增进合作的大会。学者们通过交流,活跃了学术思想，结下了友谊，为未来科研方向和开展国际合作研究提供了全新的思路，打下了坚实的基础。

本次双边学术研讨会得到了国家自然科学基金委、中国科学院长春应用化学研究所、高分子

物理与化学国家重点实验室、法国 Xenocs 公司的支持。

