

第二季度工作报告

(2017.04-2017.06)

<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.....	3
二、学术交流.....	14
高分子科学系列讲座.....	14
交流活动.....	17

高分子物理与化学国家重点实验室（长春）

2017年8月25日

一、研究工作进展

实验室 2017 年二季度在 *ACS MACRO LETT*, *ANGEW CHEM INT EDIT*, *CHEM COMMUN*, *CHEM-ASIAN J*, *CHEM-EUR J*, *J CONTROL RELEASE*, *J MATER CHEM B*, *J MATER CHEM C*, *J POLYM SCI POL PHYS*, *MACROMOLECULES*, *POLYMER* 等 SCI 收录杂志上发表学术论文 29 篇, 其中影响因子大于 3 的 13 篇(实验室为第一单位)。

主要论文

1. Cis-1,4-selective copolymerization of ethylene butadiene: A compromise between two mechanisms
Chunji Wu, Bo Liu, Fei Lin, Meiyang Wang, Dongmei Cui*
ANGEW CHEM INT EDIT, 56(24), 6975-6979, 2017.
2. Paclitaxel dimers assembling nanomedicines for treatment of cervix carcinoma
Qing Pei, Xiuli Hu*, Shi Liu, Yang Li, Zhigang Xie*, Xiabin Jing,
J CONTROL RELEASE, 254, 23-33, 2017.
3. Solution-processed multilayer green electrophosphorescent devices with self-host iridium dendrimers as the nondoped emitting layer: achieving high efficiency while avoiding redissolution-induced batch-to-batch variation
Shumeng Wang, Baohua Zhang, Yang Wang, Junqiao Ding*, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang*
CHEM COMMUN, 53(37), 5128-5131, 2017.
4. Guided protein/cell patterning on superhydrophilic polymer brushes functionalized with mussel-inspired polydopamine coatings
Jianwen Hou, Tao Liu, Runhai Chen, Jingchuan Liu, Jiayue Chen, Chunyu Zhao, Ligang Yin, Chunming Li, Xiaodong Xu, Qiang Shi*, Jinghua Yin*
CHEM COMMUN, 53(50), 6708-6711, 2017.
5. An optically active polymer for broad-spectrum enantiomeric recognition of chiral acids
Jijun Yan, Chuanqing Kang*, Zheng Bian, Xiaoye Ma, Rizhe Jin, Zhijun Du, Lianxun Gao
CHEM-EUR J, 23(24), 5824-5829, 2017.
6. Structural mechanism for viscosity of semiflexible polymer melts in shear flow
Xiaolei Xu, Jizhong Chen*
ACS MACRO LETT, 6(4), 331-336, 2017.

7. Polymer electron acceptors with conjugated side chains for improved photovoltaic performance
Ruyan Zhao, Zhaozhao Bi, Chuong Dou*, Wei Ma*, Yanchun Han, Jun Liu*, Lixiang Wang
MACROMOLECULES, 50(8), 3171-3178, 2017.
8. An oligocarbazole-encapsulated heteroleptic red iridium complex for solution-processed nondoped phosphorescent organic light-emitting diodes with over 10% external quantum efficiency
Lingcheng Chen, Shumeng Wang, Zhimin Yan, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*
J MATER CHEM C, 5(23), 5749-5756, 2017.
9. GSH-triggered size increase of porphyrin-containing nanosystems for enhanced retention and photodynamic activity
Jianxu Zhang, Xiaohua Zheng, Xiuli Hu, Zhigang Xie*
J MATER CHEM B, 5 (23), 4470-4477, 2017.
10. Sequence-dependent self-assembly of chiral polyimides
Jijun Yan, Chuanqing Kang*, Zheng Bian, Rizhe Jin, Xiaoye Ma, Zhijun Du, Haibo Yao, Lianxun Gao
CHEM-ASIAN J, 12(8), 841-845, 2017.
11. Long diketopyrrolopyrrole-based polymer nanowires prepared by decreasing the aggregate speed of the polymer in solution
Xinxu Cao, Zhonghui Du, Liang Chen, Kefeng Zhao, Hongxiang Li, Jiangang Liu*, Yanchun Han*
POLYMER, 118, 135-142, 2017.
12. Critical stress thermal activation of crystal plasticity in polyethylene: Influence of crystal microstructure chain topology
Bijin Xiong, Olivier Lame*, JeanMarc Chenal, Yongfeng Men, Rol Seguela, Gerard Vigier
POLYMER, 118, 192-200, 2017.
13. Crystallization melting of isotactic polypropylene crystallized from quiescent melt stress-induced localized melt
Ying Lu, Yaotao Wang, Ran Chen, Yongfeng Men*
J POLYM SCI POL PHYS, 55(12), 957-963, 2017.

主要进展

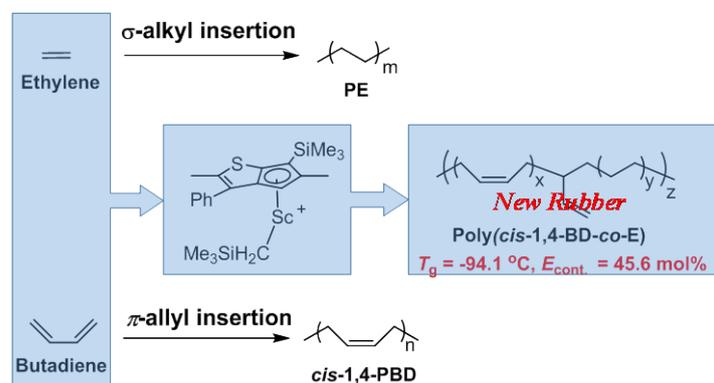
1. Cis-1,4-selective copolymerization of ethylene butadiene: A compromise between two mechanisms

Chunji Wu, Bo Liu, Fei Lin, Meiyang Wang, Dongmei Cui*

ANGEW CHEM INT EDIT, 56(24), 6975-6979, 2017.

顺 1,4-聚丁二烯是一种性能优良的合成橡胶，已被广泛用于轮胎制造业。如果将乙烯和丁二烯共聚合，即在聚合物链中引入廉价、来源丰富的乙烯替代丁二烯，可以降低原料成本和聚合物中不饱和双键的含量，显著提高聚丁二烯橡胶的耐老化、耐臭氧和耐磨等性能。因而有望成为顺丁胶的高性能化、高值化替代品，拥有巨大的潜在应用价值和广阔的市场前景。

但从配位聚合的机理上而言，由于乙烯和丁二烯聚合机理不同，它们的共聚一直是一个挑战性的研究课题。另一方面，同一催化剂体系催化两者的活性通常相差很大。因此，丁二烯和乙烯很难共聚合，即使发生共聚合，也容易得到嵌段共聚物或混合物。因此，开发出高效的催化剂体系，实现催化乙烯和丁二烯高顺 1,4-选择性共聚合，是一个极具挑战性的研究课题。迄今为止，文献报道的乙烯和丁二烯共聚产物中，丁二烯只有以反 1,4-丁二烯，环化或者 1,2-丁二烯。



在本文，我们利用噻吩稠合的单茂钪配合物，率先实现了乙烯/顺 1,4-丁二烯无规共聚合。得到了共聚物中丁二烯结构单元的顺 1,4 含量大于 80mol%，具有高分子量、 $T_g = 94\text{ }^\circ\text{C}$ （无乙烯熔融峰）、乙烯含量高达 45 mol%的基于乙烯的新型橡胶材料。这种新型橡胶材料表现出优异的抗冷流性和较强的拉伸强度。研究了催化剂的空间位阻和电子效应以及单体的加入方式对聚合活性和选择性以及共聚物中两种单体的序列分布的影响，并阐明了其作用机理。

进行了相关的 DFT 理论计算进一步深入研究共聚的机理。通过 DFT 计算表明，丁二烯比乙烯更易插入，形成稳定的 anti-Sc- π -allyl 中间体。乙烯插入中间体的能量高于丁二烯 4.6 kcal/mol，说明只能引发丁二烯聚合，因而形成连续的顺 1,4 丁二烯结构单元。当中间体异构

化形成 Sc- σ -alkyl 活性种生成 1,2 结构时候，乙烯插入能比丁二烯只高出 2.6 kcal/mol，有可能插入到 Sc- σ -alkyl 活性种，形成乙烯链节。因此，异构化是两种不同机理妥协的先决条件。

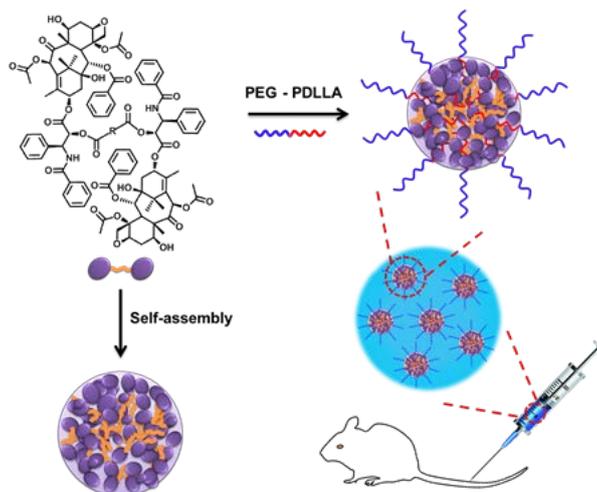
2. Paclitaxel dimers assembling nanomedicines for treatment of cervix carcinoma

Qing Pei, Xiuli Hu*, Shi Liu, Yang Li, Zhigang Xie*, Xiabin Jing,

J CONTROL RELEASE, 254, 23-33, 2017.

紫杉醇在水中超低的溶解度以及其严重的毒副作用成为制约其在临床发展的瓶颈。用生物相容的，可降解的双亲聚合物制备出紫杉醇包裹药可以改善上述问题，但同时带来载量低，药物突释，稳定性差，以及由高含量的载体带来的免疫原性等问题。

本文通过化学改性制备了一系列具有不同碳链长度和还原响应基团为中间连接单元的 5 种紫杉醇二聚体。具体结构如图所示：中间的连接单元改变了紫杉醇的结晶性质，使其变成了无定型体。这种结晶性质的改变使紫杉醇在水里不易凝聚，沉淀。有利于紫杉醇二聚体本身通过溶剂交换的方法制备出稳定的纳米粒溶液，而紫杉醇小分子通过相同的方法得到的确只是沉淀。这种无载体的策略极大地改善了载体的引入带来的诸多问题。



J. Controlled Release, 254, 23-33, 2017.

考虑到 PEG（聚乙二醇）在体内循环的隐蔽作用，紫杉醇二聚体用聚乙二醇-聚乳酸嵌段共聚物包裹，达到了 85 wt% 的药物负载量，这是第一次达到如此高的紫杉醇药物负载量。通过动态光散射跟高分辨透射电子显微镜探究了纳米胶束的尺寸和形貌特征，同时发现其在模拟的体液环境下具有优良的稳定性，并无突释现象，在肿瘤细胞中（还原性谷胱甘肽含量较高）被还原释放出活性紫杉醇分子，从而展现了非常优越的肿瘤细胞杀伤能力，动物实验进一步证实了其低的毒副作用，高的最大耐药剂量及非常好的抑制肿瘤的效果。这种紫杉醇纳

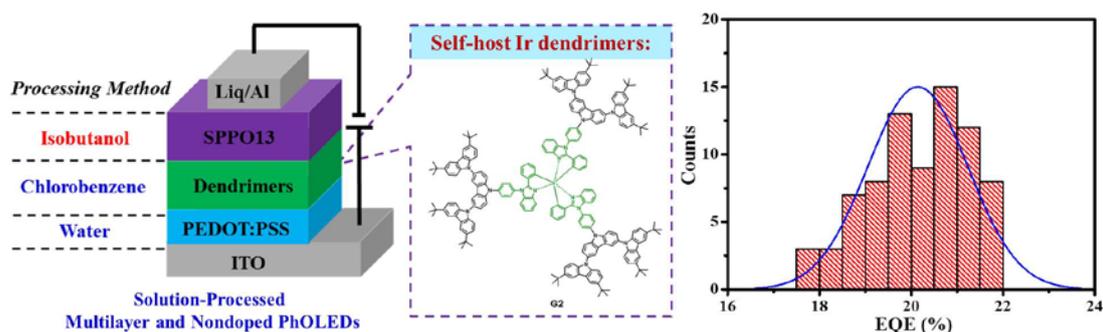
米药物极大程度地增加了紫杉醇的溶解性（400000 倍），降低了系统毒副作用，使其在临床治疗中有广阔的应用前景。

3. Solution-processed multilayer green electrophosphorescent devices with self-host iridium dendrimers as the nondoped emitting layer: achieving high efficiency while avoiding redissolution-induced batch-to-batch variation

Shumeng Wang, Baohua Zhang, Yang Wang, Junqiao Ding*, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang*
CHEM COMMUN, 53(37), 5128-5131, 2017.

多层结构是提升有机发光二极管（OLEDs）性能的有效途径。然而，受层间互溶问题的制约，难以使用溶液加工方法组装多层器件。上层采用醇类溶剂、下层采用油类溶剂的交叉溶剂法是解决层间互溶问题，从而组装溶液加工多层器件的最常用方法。然而，对于传统的掺杂型发光层，在使用醇类溶剂加工上层电子传输层时，发光层表面的小分子染料容易被洗掉，导致器件效率低及批次稳定性差。树枝型发光材料具有优良的耐醇类溶剂侵蚀特性以及非掺杂特性，因此可以有效解决上述问题。

使用树枝型发光材料作为非掺杂发光层，结合交叉溶剂法组装出的绿光器件具有优异的性能，在 1000 尼特下，发光效率为 64.5 cd/A，色坐标为(0.42, 0.56)。进一步研究发现，由于传输平衡性的改变，此溶液加工多层器件的性能远优于使用干法-湿法结合工艺制备的多层器件（49.0 cd/A @1000 cd/m²）。同时，非掺杂发光层的使用，使该器件具有良好的批次稳定性，例如：78 个器件的外量子效率标准偏差值只有 1.1 %。



Chemical Communication, 53, 5128-5131, 2017

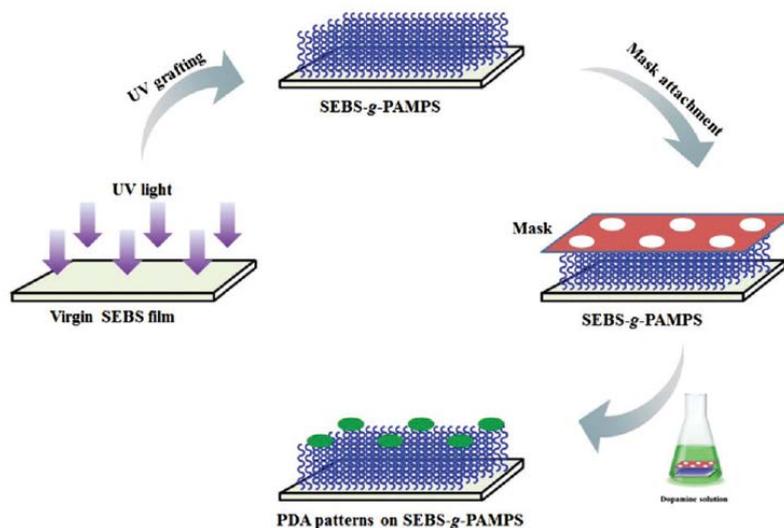
4. Guided protein/cell patterning on superhydrophilic polymer brushes functionalized with mussel-inspired polydopamine coatings

Jianwen Hou, Tao Liu, Runhai Chen, Jingchuan Liu, Jiayue Chen, Chunyu Zhao, Ligang

Yin, Chunming Li, Xiaodong Xu, Qiang Shi*, Jinghua Yin*

CHEM COMMUN, 53(50), 6708-6711, 2017.

诱导蛋白质和细胞在生物材料表面粘附和扩展，为揭示材料诱导的凝血和溶血机理，进而构建抗凝血和溶血表面具有十分重要的作用。海洋生物贻贝通过其足腺分泌的具有超强黏附性能的蛋白，可在海水等潮湿环境中牢固黏附在各种材料的表面。受此黏附蛋白的启发，研究发现聚多巴胺(PDA)具有类似于贻贝黏附蛋白的结构和超强黏附性能。在碱性条件下，PDA可在各种材料的表面迅速成膜，其中含有大量亲水的羟基和氨基官能团，可提高材料表面的亲水性和化学多功能性；PDA可作为中间层，在基底材料表面强力结合功能分子。由于PDA的形成过程简单且不需要有机溶剂，近年来常被应用于材料的表面改性。此外，由于PDA可促进细胞的黏附，具有良好的生物相容性，在生物材料表面改性中也有较多的应用。仅利用PDA涂层，同时实现蛋白质和细胞的选择性粘附，目前还存在挑战。



Chem. Commun. 5, 2315-2321, 2017.

具有同时选择性粘附蛋白质和细胞的功能平台的建立过程如下：第一步，通过紫外引发表面接枝(SIPP)在聚(苯乙烯-b-(乙烯-co-丁二烯)-b-苯乙烯)(SEBS)膜表面接枝一层亲水性聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)(PAMPS)分子刷得到抗污表面，用来抵抗蛋白质吸附和血细胞粘附；第二步，将光掩模板固定到SEBS-g-PAMPS样品表面，放入多巴胺的溶液中，

碱性条件下自聚合，得到图案化的聚多巴胺（PDA）表面。

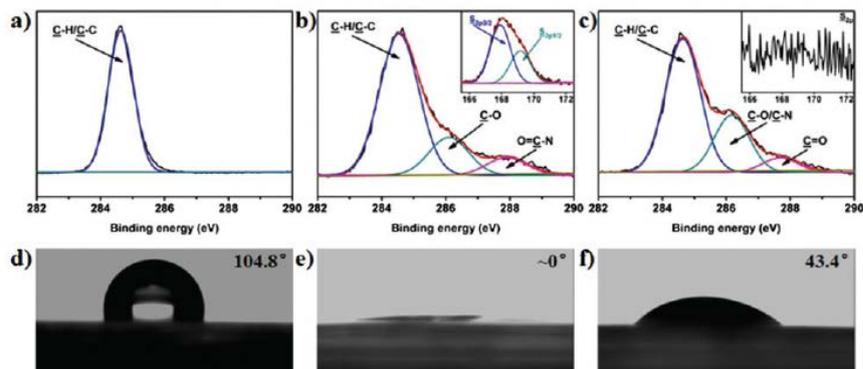
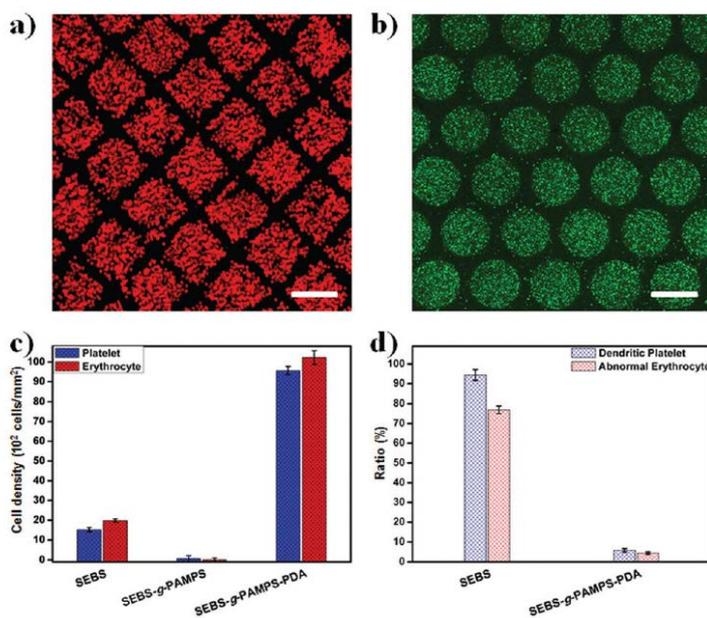
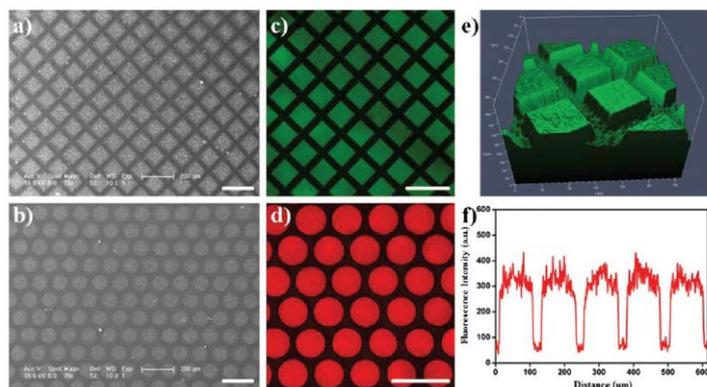


图 1. XPS 分析和接触角分析

反应过程通过 XPS 和静态水接触角来检测，确定图案化的 PDA 涂层已经建立。PDA 涂层具有亲水性，可以防止对蛋白质和细胞的损伤。



5. Structural mechanism for viscosity of semiflexible polymer melts in shear flow

Xiaolei Xu, Jizhong Chen*

ACS MACRO LETT, 6(4), 331-336, 2017.

高分子流体区别于小分子流体的一个显著特征就是其在剪切场下的粘度行为。通常情况下，其粘度在弱剪切条件下为常数，而在强剪切条件下则随剪切变强而减小，即著名的剪切变稀效应。对于剪切变稀，科学家们已经开展了持续深入的研究，对于其形成机理也基本达成了共识：外场诱导下导致的分子链的拉伸取向使链之间更容易产生滑移，从而降低粘度。需要注意的是，剪切变稀往往多见于柔性高分子体系，但是并不能描述所有高分子的粘度行为，比如对于具有链刚性的液晶体系，其粘度常表现出怪异的三段剪切，即剪切变稀-平台-剪切变稀，而且关于三段剪切的微观机理目前也未有令人信服的解释。再者，在从柔性链过渡到刚性链的过程中，高分子体系会展现出怎样的粘度行为这一问题目前也没有明确的答案^[3]。因此，我们针对不同刚性的线形链开展了其粘度行为的相关研究。

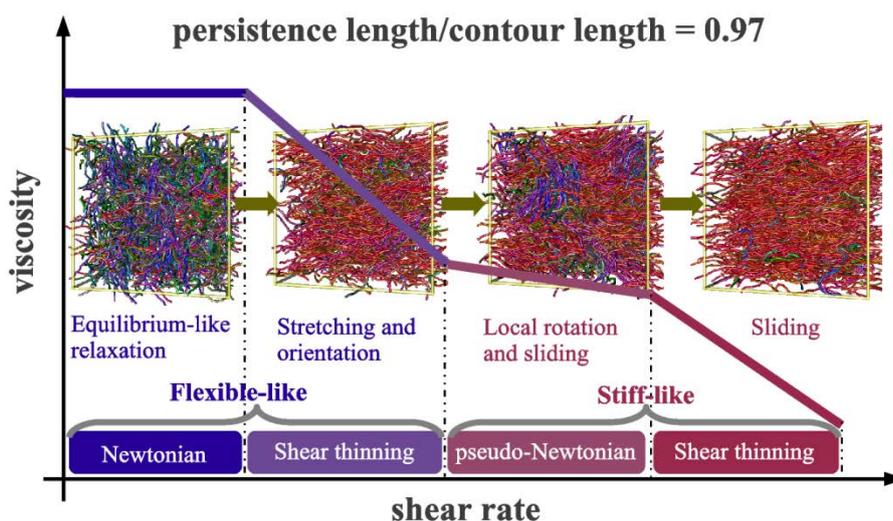


Figure 1. the four region flow curve at the chain stiffness of persistence length/contour length=0.97. The corresponding structural mechanisms in each region are also shown.

由于在实验上精确控制分子链的刚性很难实现，因此我们采用计算机模拟的方法研究该问题。模拟结果表明，在链刚性较弱的时候体系展现出经典的剪切变稀行为，而且粘度减小确实是由分子链的拉伸和取向导致的，与实验结果相吻合。而在刚性较强时，体系也展现出了独特的三段剪切行为，与实验上观察到的结果相符，然而遗憾的是对于该行为的产生机理还未有明确的结论。特别的是，在链刚性介于上述两者中间时，体系展现出独特的四段剪切行为，如 Fig. 1 所示。不仅如此，我们的模拟结果还揭示了四段剪切粘度行为背后所蕴含的结构

机理，即在前两段粘度行为中，分子链类似于柔性链体系，连拉伸取向导致了粘度减小；而在后两段行为中，分子链类似于刚性链，即局域的转动带来了平台，而随后强流场导致的链滑移再次导致粘度减小。对于不同刚性线形链体系粘度行为的相关研究可以帮助流变学家们准确鉴别和理解实验上存在的不同样式的粘度曲线，构建高分子体系流变行为的物理图像。

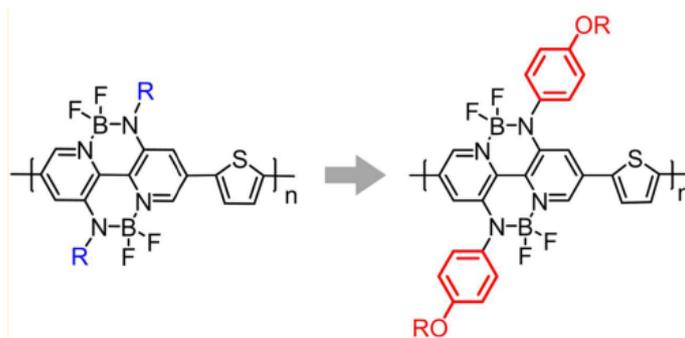
6. Polymer electron acceptors with conjugated side chains for improved photovoltaic performance

Ruyan Zhao, Zhaozhao Bi, Chuong Dou*, Wei Ma*, Yanchun Han, Jun Liu*, Lixiang Wang

MACROMOLECULES, 50(8), 3171-3178, 2017.

由于共轭高分子的光电性质可调，使得它们在有机光电器件中得到广泛的应用。过去的二十年中，用于高分子太阳能电池器件的高分子给体材料得到了长足的进步与发展。其中，李永舫和侯剑辉等人提出了采用“共轭侧链”构建高分子电子给体材料的策略，被广泛用于开发高性能高分子电子给体材料。富电子单元（D）上的共轭侧链提高了高分子给体材料的空穴迁移率，增加了光谱覆盖面积并且可以微调材料的能级。

高分子受体材料的发展远远落后与高分子给体材料。研究人员也试图用“共轭侧链”策略来开发高分子受体，他们将共轭侧链引入到高分子受体的 D 单元上，但其器件性能并不理想。我们借鉴“共轭侧链”的学术思想，构建了缺电子单元（A）上含“共轭侧链”的高分子电子受体（P-BNBPP-T 和 P-BNBPP-Se）。与含烷基侧链的高分子电子受体相比含共轭侧链的高分子电子受体的 LUMO 能级更低， π - π 堆积更强，电子迁移率更高。同时，我们揭示了 CN 添加剂可以调节活性层的相区尺寸并提高相区纯度，进而提高器件性能。最终噻吩高分子在能量损失（ E_{loss} ）为 0.51 eV 的前体下实现了 4.66% 的能量转化效率，噻吩高分子的能量损失仅为 0.47 eV，它的器件性能为 3.77%。这些结果表明“共轭侧链”策略不仅可以用来开发高效的高分子电子给体也可以用来开发高性能的高分子电子受体。



Macromolecules 50(8), 3171-3178, 2017.

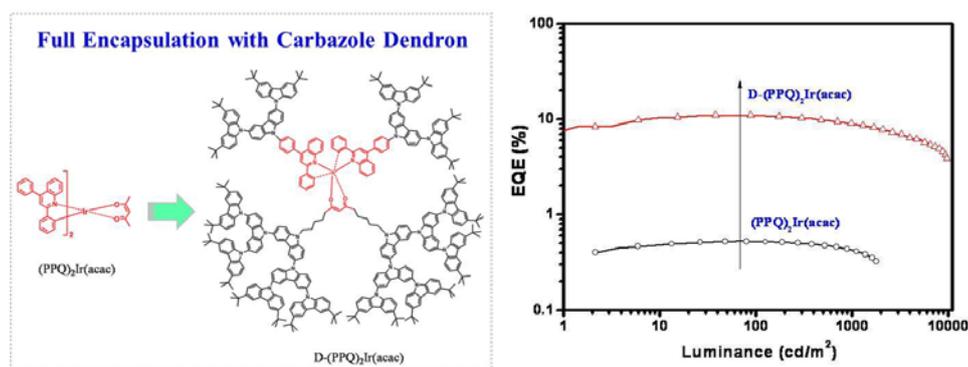
7. An oligocarbazole-encapsulated heteroleptic red iridium complex for solution-processed nondoped phosphorescent organic light-emitting diodes with over 10% external quantum efficiency

Lingcheng Chen, Shumeng Wang, Zhimin Yan, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*

J MATER CHEM C, 5(23), 5749-5756, 2017.

树枝状材料具有分子结构确定、良好的溶液加工性等特点，被认为是第三代有机发光材料（前两代是小分子和高分子材料）。其中，以过渡金属配合物为核心的磷光型树枝材料可以同时利用单线态和三线态激子，从而实现 100%内量子效率。现阶段，磷光型蓝光和绿光树枝材料外量子效率已经可以达到 13.4%和 15.3%。然而，磷光型红光树枝材料的效率依然较低，外量子效率只有 6.3%。因此，设计合成外量子效率突破 10%的红光树枝材料具有重要意义。

以异配型红光铱配合物 $\text{Ir}(\text{PPQ})_2\text{acac}$ 作为发光核心，在其两种配体上同时连接咔唑树枝，合成了新型自主体树枝状红光铱配合物 $\text{D-Ir}(\text{PPQ})_2\text{acac}$ 。树枝的紧密包裹有效抑制了浓度淬灭，使其干法-湿法结合型器件外量子效率达到 9.9%。进一步研究发现，树枝的包裹作用有效提升了材料的耐醇类溶剂侵蚀特性，使其可以用于组装溶液加工多层器件。以该材料作为发光层、醇溶性材料 SPPO13 作为电子传输层，结合交叉溶剂法，组装出了外量子效率达到 11.1 % 的溶液加工多层红光器件。



Journal of Materials Chemistry C, 5, 5749-5756, 2017

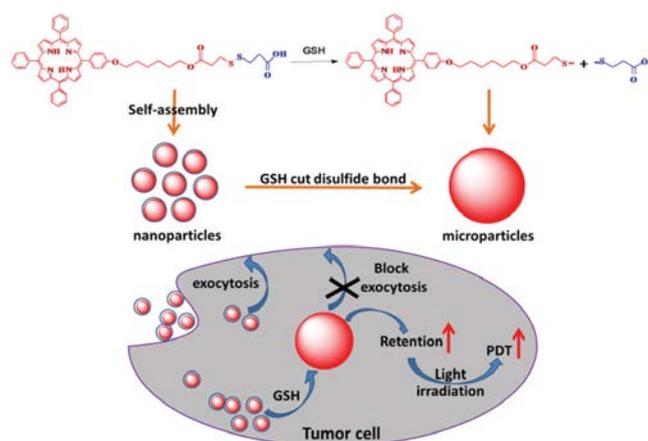
8. GSH-triggered size increase of porphyrin-containing nanosystems for enhanced retention and photodynamic activity

Jianxu Zhang, Xiaohua Zheng, Xiuli Hu, Zhigang Xie*

J MATER CHEM B, 5 (23), 4470-4477, 2017.

现今，基于纳米形式的肿瘤诊疗体系被广泛研究。其中，光动力疗法因其高效、安全、非侵袭、可控等优点而备受关注。迄今为止，多种光敏剂被开发和研究，包括无机氧化物 TiO₂、有机碳材料 C60、有机小分子染料 porphyrin 及其衍生物等。但非特异性的生物分布，不足的靶点区域的集聚和滞留，快速的清除等缺点，严重阻碍了光动力疗法在肿瘤治疗领域的应用。因此存在一个关键问题：提升光敏剂纳米体系在肿瘤位置的集聚和滞留。为了解决这个问题，一些针对肿瘤微环境的刺激响应性纳米体系被设计、制备和研究。肿瘤的特异性刺激条件会引发这些纳米体系性质上的改变，比如正负电荷的转换，亲疏水性的翻转，化学键的断裂和链接、构象的改变等等。这些性质上的转变可以让纳米体系装载的光敏剂实现响应性的，可控的释放。虽然这些方法在一定程度上提升了光敏剂的肿瘤集聚，但载体的安全性、复杂的合成等缺点仍是需要解决的问题。因此，构建新型、高效、简便、安全的光敏剂递送体系是目前光动力疗法领域的研究方向之一。

为解决光动力疗法中的这些难题，谢志刚课题组通过对光敏剂卟啉小分子的合理化设计，合成了含有二硫键的两亲性卟啉小分子前体，可以在水体系中通过非共价相互作用自组装构筑纳米体系，得到了具有 GSH 响应的、稳定性高的纳米尺寸光敏剂递送体系。二硫键在肿瘤细胞内被特异性剪切，会增强小分子的疏水性而引发卟啉分子的再组装，形成微米级的大颗粒，增强光敏剂在肿瘤位置的滞留。这一研究为高效光动力疗法的研发提供了新策略。具体方案如图所示：



J. Mater. Chem. B 2017, 5, 4470-4477.

体系评价结果表明：这种基于两亲性小分子的还原响应纳米体系展现了良好的水稳定性。和非响应体系相比，这种还原响应诱导尺寸增大的体系在细胞水平展现了增强的光敏剂胞内滞留，并因此产生增强的光动力治疗效果。考虑到肿瘤组织和正常组织的微环境变化，设计针对不同响应条件的尺寸变化纳米体系可以作为通用的策略，用于提升治疗试剂在肿瘤位置的

集聚和滞留，进一步增强治疗效果。这种策略为纳米体系在肿瘤治疗中的应用提供了新的思路和方法。

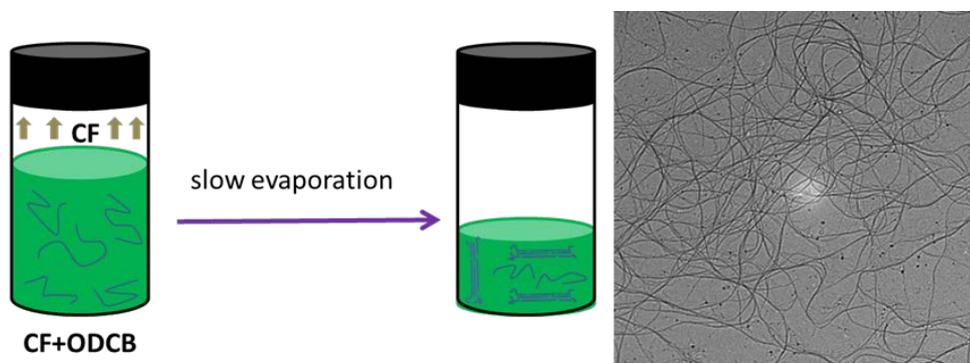
9. Long diketopyrrolopyrrole-based polymer nanowires prepared by decreasing the aggregate speed of the polymer in solution

Xinxu Cao, Zhonghui Du, Liang Chen, Kefeng Zhao, Hongxiang Li, Jiangang Liu*,
Yanchun Han*

POLYMER, 118, 135-142, 2017.

共轭聚合物纳米线具有高性能、易调控和可溶液加工性的特点，具有很大的应用前景。通过聚合物自组装的溶液法制备纳米线是一种高效、低花费的方法。溶液法制备纳米线通常经过这样的过程：分子间自组装、成核、增长。目前不同烷基链的聚噻吩（P3AT）类聚合物均可通过溶液法制备出。然而，对于其他新兴的高迁移率共轭聚合物纳米线的报道较少。

在此，我们通过主溶剂缓慢挥发的方法首次制备出了长且密集的 3,6-bis-(thiophen-2-yl)-N,N'-bis(2-octyl-1-dodecyl)-1,4-dioxo-pyrrolo[3,4-c]pyrrole and thieno[3,2-b]thiophene (PDBT-TT) 纳米线。溶剂由溶解度高的 CF 和边缘线溶剂 ODCB 组成，控制 CF 挥发速度，使得聚合物缓慢聚集。我们发现只有 CF 挥发速度小于 30 $\mu\text{L/h}$ 时才能得到较好的纳米线。这些纳米线的宽度大约在 75 纳米，长度为十几微米。当挥发速度过快时，会出现大尺寸的无序聚集。这是由于 PDBT 纳米线长度方向为主链方向，小的纳米线需要碰到分子链的一端才能长长。因此，必须要控制 CF 缓慢挥发。纳米线的生长过程为：均相成核、生长。控制溶液的浓度可以很好控制纳米线的密度。

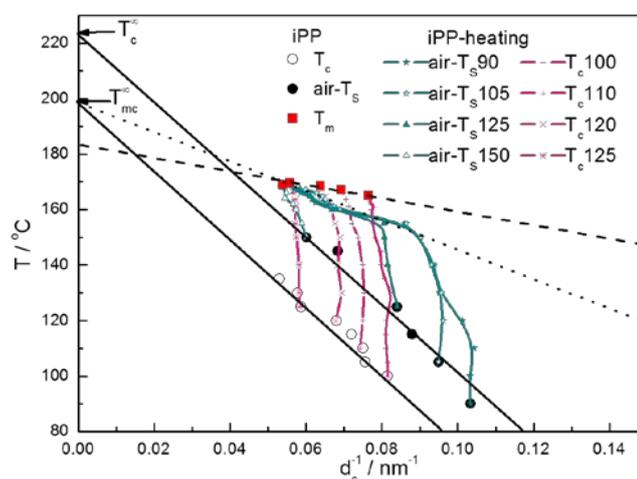


10. Crystallization melting of isotactic polypropylene crystallized from quiescent melt stress-induced localized melt

Ying Lu, Yaotao Wang, Ran Chen, Yongfeng Men*

J POLYM SCI POL PHYS, 55(12), 957-963, 2017.

半结晶聚合物的结晶过程是熔体到晶体的直接转变，还是经历了一个有序的中介相一直存在着很大的争议。近些年，Strobl 通过大量的 SAXS 和 DSC 实验证实了高分子在结晶过程中经历了中介相，即结晶是熔体到中介相再到晶相的过程。基于这一理论，我们选取等规聚丙烯为研究对象，通过改变结晶条件（静态结晶及拉伸应力诱导结晶），以此来对比不同熔体状态出发的聚丙烯的结晶及熔化行为。相同温度下，应力诱导结晶样品的厚度相对较薄；不同途径获得的相同厚度的样品，应力诱导结晶样品稳定性较差。具体如下图所示：



首先，应力诱导结晶样品具有稍高的平衡结晶温度，由于应力诱导结晶的熔体来自局部有序的熔体，会引起控制结晶线热力学参数的变化，从而表现出较高的平衡结晶温度。

其次，应力诱导与静态条件下结晶的样品共享同一个平衡熔点，此平衡熔点远低于它们的平衡结晶温度，表明结晶与熔化行为并不是全部由平衡熔点控制。间接证明结晶是熔体到介晶相再到晶相的过程，而熔化是晶相到熔体的过程。

此外，100 °C等温结晶样品与130 °C应力诱导结晶样品具有相同的厚度，但是前者直接熔化，而后者经历了熔融重结晶。表明应力诱导结晶没有足够的时间使晶体松弛，生成的晶体稳定性较差。并且应力诱导结晶样品的熔融重结晶线与结晶线都由平衡结晶温度控制，表示熔融重结晶过程也经历中介相。

此结果再次证实了结晶经历了中介相，有助于对高分子结晶过程的进一步理解与认识。

二、学术交流

高分子科学系列讲座

☉ PSLAB250-PS2017-07

报告题目：基于导电高分子电极的有机及钙钛矿太阳能电池

报告人：周印华 教授

报告人单位：华中科技大学武汉光电国家实验室

报告时间：2017 年 5 月 12 日（星期五）下午 14:00



报告内容：导电聚合物 PEDOT:PSS 薄膜具有透明、导电、柔性、可溶液加工等优点，与可溶液加工的有机及钙钛矿太阳能电池相结合，可实现低成本制备、优异柔性的太阳能电池。这里，将主要报告我们近期在对导电聚合物 PEDOT:PSS 光学性质、电导率、功函数、转印制膜等方面的调控的结果，研究这些性质对有机及钙钛矿电池性能的影响；并在此基础上，实现了太阳能电池的低成本制备、柔性、大面积、彩色化，包括：（1）全溶液加工、全塑料单结和多结电池，实现电压达 5.4 V 的 7 结全溶液加工的柔性电池，可用于驱动电子元件；（2）面积为 10.5 cm²，效率为 6.5% 的柔性有机太阳能电池；（3）使用聚合物电极的钙钛矿太阳能电池效率达 16%；（4）实现钙钛矿电池的多彩化。

☉ PPSLAB251-PS2017-08

报告题目：精准可控的有机金属超分子组装及功能

报告人：王明 教授

报告人单位：吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室

报告时间：2017 年 5 月 19 日（星期五）下午 14:00



报告内容：超分子的性质和功能来源于其自身结构的精准控制，然而由于超分子尤其是有机金属超分子在组装过程中受到配体柔韧性和金属配位偏向性的原因，导致了组装过程中出现非预期的结构，限制了超分子的发展。此报告内容包括，配位点密度概念的提出，并利用增加配位点密度的方法获得了精准可控的超分子六元花环结构。并将配位点密度概念从二维超分子扩展到三维超分子体系，获得了多个系列的超分子精准可控结构，并开发了超分子化合物的自愈凝胶性质。

☞ **PSLAB252-PS2017-09**

报告题目：从多晶到单晶钙钛矿太阳能电池-探索突破钙钛矿电池瓶颈的新途径

报告人：董庆锋 教授

报告人单位：吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室

报告时间：2017 年 5 月 19 日（星期五）下午 15:00

报告内容：有机-金属-卤素钙钛矿材料因其优异的光电性质近年来受到极大关注，基于钙钛矿材料的太阳能电池性能在短短几年内已经提高至 22% 以上，显示了极大的发展空间和应用前景。本次报告将介绍我们基于钙钛矿材料基本性质的研究，探索并理解钙钛矿材料优异光电性能的起源，进一步探索突破钙钛矿电池性能、成本、稳定性等瓶颈的新途径。



☞ **PSLAB253-PS2017-10**

报告题目：The static and dynamic structural studies of crystalline polymers by the organized combination of various kinds of quantum beam techniques

报告人：Prof. Kohji Tashiro

报告人单位：Toyota Technological Institute, Japan

报告时间：2017 年 6 月 16 日（星期五）上午 9:00

报告内容：The complicated structures of polymers and their changes in the external fields must be viewed from the various hierarchical levels. The several recent case studies will be shown which have been performed with the modernized quantum beam techniques including the synchrotron and neutron scattering methods as well as the vibrational spectroscopic method.



☞ **PSLAB254-PS2017-11**

报告题目：Functional Metal-based Nanomaterials from Molecular Precursors

报告人：黄维扬 教授

报告人单位：香港理工大学

报告时间：2017 年 6 月 21 日（星期三）上午 9:00

报告内容：Organometallic polymers represent an important research field due to their combination of unique and intriguing redox, electronic, magnetic, optical, and catalytic properties and their ability to



be easily processed and fabricated into thin films, fibers, and other forms. Modern technology depends on fast, reliable data processing and storage. Hard ferromagnetic (L10-phase) FePt alloy nanoparticles (NPs) with extremely high magnetocrystalline anisotropy are considered to be one of the most promising candidates for the next generation of ultrahigh-density data storage systems. The question of how to generate ordered patterns of L10-FePt NPs and how to transform the technology to the practical application is challenging. As these metallopolymers can be readily shaped and patterned using various lithographic techniques, they offer a convenient synthetic access to patterned arrays of metal NPs with control of their composition and density per unit area. However, many of the most desirable properties are exhibited by metal alloy NPs rather than single-component metal NPs. In this talk, the recent advances in developing new functional organometallic polymers as precursors to magnetic metal alloy nanoparticles and their lithographic patterning studies will be presented. These metallated polymers are promising as building blocks in high-density magnetic data storage media where the convenient and rapid patterning of magnetic NPs is highly desirable. In a related context, the synthesis and characterization of new bottom-up photofunctional metal complex nanosheets will also be presented.

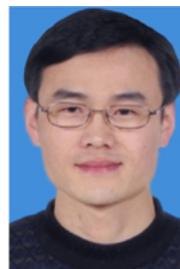
☞ PSLAB255-PS2017-12

报告题目：苄酰亚胺在光电器件中的新应用

报告人：解增旗 教授

报告人单位：华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室

报告时间：2017 年 6 月 27 日（星期二）上午 9:00



报告内容：自然界中很多动物，如壁虎、甲虫等，主要利用可逆的粘附力在各种表面爬行。研究发现这些动物脚上的微纳米刚毛结构起到了至关重要的作用。刚毛的大长径比、多级分型结构以及特殊末端结构保证了刚毛能与接触表面形成足够多的有效接触点，从而形成足够强的范德华力（粘附力）；粘附力可达这些动物体重的几倍到 200 倍。另一方面，刚毛的微纳米结构又能保证这些动物能从粘附的表面迅速脱离。这种粘附力不依赖于接触材料的表面化学性质，仅依赖于不同表面的有效接触，且能迅速可逆调控的性质具有非常广泛的应用前景，比如应用到日常生活中的可重复利用胶带，医疗器械、特种机器人、国防军工等领域。

学术交流活动的

● 第十九届中国科协年会第八分会“高性能高分子材料——从基础到应用”学术研讨会召开

6月24-26日，第十九届中国科协年会第八分会“高性能高分子材料——从基础到应用”学术研讨会在长春隆重召开。本次会议由中国科学技术协会和吉林省人民政府联合主办，中国化学会承办，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和吉林省化学会联办，包括曹湘洪院士、杨玉良院士、雷清泉院士、颜德岳院士、唐本忠院士、张俐娜院士、蹇锡高院士、刘云圻院士、王玉忠院士、安立佳院士等6位中国科学院院士和4位中国工程院院士在内的310多位国内著名高分子科学家和国际国内工业界知名学者和研发代表参会。

张希院士担任本次研讨会学术委员会主席，长春应化所所长安立佳院士和长春应化所副所长、高分子物理与化学国家重点实验室主任杨小牛研究员担任会议组织委员会主席，并在会议开幕式上致辞。

杨小牛研究员主持大会开幕式并简要介绍了本次会议的组织情况。他介绍，本次会议设立了三个主题，其选择是根据高分子重点室的研究方向和吉林省的产业特色相结合而定的，希望本次研讨会能为高分子学术界和工业界提供广阔的平台，既帮助企业了解高分子科学前沿进展，又帮助学术界了解企业的研发需求，促进基础科研与企业需求的紧密结合，充分发挥高分子科学在振兴东北老工业基地战略中的重要作用。

安立佳院士在开幕式上致欢迎辞，代表中科院长春应化所和吉林省化学会对研讨会的召开表示诚挚祝贺，向莅临研讨会的专家学者表示热烈欢迎和衷心感谢。他指出，本次研讨会的主要目的是进一步拓展研究领域，大力促进协同创新，不断推进高分子科学的跨越发展，为加速我国新材料颠覆性创新和推进东北老工业基地全面振兴，特别是吉林经济快速发展提供基础性、战略性和前瞻性的重要指导。研讨会必将以更加丰硕的成果为本次中国科协年会增光添彩。

第十九届中国科协年会共设12个学术交流分会场，其中第八分会场“高性能高分子材料——从基础到应用”学术研讨会聚焦高性能高分子材料从基础研究到产业化应用面临的重大科学和技术问题，以“高性能高分子材料的基础研究和应用开发”为主题，共设立了“通用高分子材料”、“生物医用高分子材料”和“能源高分子材料”等3个议题。大会共有9个大会报告，49个主题邀请报告，墙报40余个。与会代表紧紧围绕高分子学科发展中的前沿交叉问题、吉林省经济社会发展重点关注的科学问题进行了交流和研讨。

本次研讨会为高分子科学工作者提供了一个展示新成果、研讨新趋势、推进新发展的高水平

学术论坛，一定程度上反映了我国高性能高分子材料基础和应用研究的新成果及新水平，也为学者们未来的科研方向和开展合作研究打下了坚实的基础，对促进我国高分子科学发展具有十分重要的意义。

