
第二季度工作报告

(2011.04.01-06.30)

<http://ps-lab.ciac.jl.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	46
高分子科学前沿报告	46
高分子科学系列讲座	46
学术交流活动	47
三、其他	49
科技进展	49

高分子物理与化学国家重点实验室（长春）

2011年09月15日

一、研究工作进展

实验室2011年二季度在ADV. Funct. Mater., ADV. Mater., Appl. Phys. Lett., Chem.- Asian J., Chem. Commun., Crystengcomm, Dalton T., Energ. Environ. Sci., J. Am. Chem. Soc., J. Colloid Interf. Sci., J. Mater. Chem., J. Membrane Sci., J. Phys. Chem. B, J. Phys. Chem. C, J. Polym. Sci. Poly. Chem., Langmuir, Macromol. Biosci., Macromolecules, Nano Lett., Nanoscale, Org. Electron., Org. Lett., Organometallics, Polymer, Soft Matter 等SCI收录杂志上发表学术论文106篇, 其中影响因子大于3的42篇(实验室为第一单位)。

主要论文

1. An organic D- π -A dye for record efficiency solid-state sensitized heterojunction solar cells
Ning Cai, Soo-Jin Moon, Lê Cevey-Ha, Thomas Moehl, Robin Humphry-Baker, Peng Wang*,
Shaik M. Zakeeruddin*, Michael Grätzel*
Nano Lett., 11(4), 1452-1456, 2011
2. Non-peripheral tetrahexyl-substituted vanadyl phthalocyanines with intermolecular cofacial π - π stacking for solution-processed organic field-effect transistors
Shaoqiang Dong, Hongkun Tian*, Lizhen Huang, Jidong Zhang, Donghang Yan, Yanhou Geng*,
Fosong Wang
ADV. Mater., 23(25), 2850-+, 2011
3. Efficient organic dye-sensitized thin-film solar cells based on the tris(1,10-phenanthroline)cobalt(II/III) redox shuttle
Difei Zhou, Qingjiang Yu, Ning Cai, Yu Bai, Yinghui Wang, Peng Wang*
Energ. Environ. Sci., 4(6), 2030-2034, 2011
4. Engineering organic sensitizers for iodine-free dye-sensitized solar cells: red-shifted current response concomitant with attenuated charge recombination
Yu Bai, Jing Zhang, Difei Zhou, Yinghui Wang, Min Zhang, Peng Wang*
J. Am. Chem. Soc., 133(30), 11442-11445, 2011
5. High-performance, phosphorescent, top-emitting organic light-emitting diodes with p-i-n homojunctions
Qiang Wang, Youtian Tao, Xianfeng Qiao, Jiangshan Chen, Dongge Ma*, Chuluo Yang*, Jingui Qin
ADV. Funct. Mater., 21(9), 1681-1686, 2011
6. High-efficiency organic dye-sensitized mesoscopic solar cells with a copper redox shuttle
Yu Bai, Qingjiang Yu, Ning Cai, Yinghui Wang, Min Zhang, Peng Wang*
Chem. Commun., 47(15), 4376-4378, 2011

7. Synthesis of OH-group-containing, biodegradable polyurethane and protein fixation on its surface
Lixin Yang, Jizheng Wei, Leshan Yan, Yubin Huang, Xiabin Jing*
Biomacromolecules, 12(6), 2032-2038, 2011
8. Donor-acceptor type silole compounds with aggregation-induced deep-red emission enhancement: Synthesis and application for significant intensification of near-infrared photoluminescence
Xiaobo Du, Zhi Yuan Wang*
Chem. Commun., 47(14), 4276-4278, 2011
9. Hexaazatriphenylene derivatives with tunable lowest unoccupied molecular orbital levels
Ming Wang, Ying Li, Hui Tong*, Yanxiang Cheng, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang
Org. Lett., 13(16), 4378-4381, 2011
10. Broadband antireflection of block copolymer/homopolymer blend films with gradient refractive index structures
Xiao Li, Longjian Xue, Yanchun Han*
J. Mater. Chem., 21(15), 5817-5826, 2011
11. Color tuning of novel 2,1,3-naphthothiadiazole and 2,1,3-benzoselenadiazole based D-A-D' Type dopants to realize highly efficient saturated red emission in non-polar solvents
Lei Chen, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang
J. Mater. Chem., 21(28), 10265-10267
12. Facile synthesis of organo-soluble surface-grafted all-single-layer graphene oxide as hole-injecting buffer material in organic light-emitting diodes
Ze Zhong, Yanfeng Dai, Dongge Ma, Zhi Yuan Wang*
J. Mater. Chem., 21(16), 6040-6045, 2011
13. Conjugated polymers based on a S- and N-containing heteroarene: Synthesis, characterization, and semiconducting properties
Yagang Chen, Hongkun Tian, Donghang Yan, Yanhou Geng*, Fosong Wang
Macromolecules, 44(13), 5178-5185, 2011
14. Facile functionalization of polyethylene via click chemistry
Miao Hong, Jingyu Liu, Baixiang Li, Yuesheng Li*
Macromolecules, 44(14), 5659-5665, 2011
15. Spectroscopic study on water diffusion in poly(l-lactide)-poly(ethylene glycol) diblock copolymer film
Ying Jin, Wei Wang, Zhaohui Su*
Macromolecules, 44(7), 2132-2139, 2011
16. Synthesis and structure-property relationships of polypropylene-g-poly(ethylene-co-1-butene) graft copolymers with well-defined long chain branched molecular structures
Lu Wang, Dong Wan, Zhenjiang Zhang, Feng Liu, Haiping Xing, Yanhui Wang, Tao Tang*
Macromolecules, 44(11), 4167-4179, 2011

17. Highly selective and sensitive detection of cyanide by a reaction-based conjugated polymer chemosensor
Xiaofu Wu, Bowei Xu, Hui Tong*, Lixiang Wang*
Macromolecules, 44(11), 4241-4248, 2011
18. Selective detection of TNT and picric acid by conjugated polymer film sensors with donor-acceptor architecture
Bowei Xu, Xiaofu Wu, Haibo Li, Hui Tong*, Lixiang Wang*
Macromolecules, 44(13), 5089-5092, 2011
19. Probing Dye-Related Interplay of Energetics and Kinetics in Mesoscopic Titania Solar Cells with 4-tert-Butylpyridine
Huijin Long, Difei Zhou, Min Zhang, Chuyao Peng, Satoshi Uchida, Peng Wang*
J. Phys. Chem. C, 115(29), 14408-14414, 2011
20. Surface defects in polyelectrolyte multilayers: Effects of drying and deposition cycle
Liming Wang, Li Wang, Zhaohui Su*
Soft Matter, 7(10), 4851-4855, 2011
21. Dependence of microstructures and melt behaviour of polypropylene/fullerene C(60) nanocomposites on in situ interfacial reaction
Dong Wan, Zhenjiang Zhang, Yujie Wang, Haiping Xing, Zhiwei Jiang, Tao Tang*
Soft Matter, 7(11), 5290-5299, 2011
22. Oriented poly(3-hexylthiophene) nanofibril with the pi-pi stacking growth direction by solvent directional evaporation
Jiangang Liu, Yue Sun, Xiang Gao, Rubo Xing, Lidong Zheng, Shupeng Wu, Yanhou Geng, Yanchun Han*
Langmuir, 27(7), 4212-4219, 2011
23. Large-scale and highly oriented liquid crystal phase in suspensions of polystyrene-block-poly(l-lactide) single crystals
Chunbo Jiang, Zongbao Wang, Haiying Huang, Tianbai He*
Langmuir, 27(8), 4351-4357, 2011
24. pH/temperature-responsive behavior of amphiphilic block copolymer micelles prepared using two different methods
Jun Mao, Shuqin Bo*, Xiangling Ji*
Langmuir, 27(12), 7385-7391, 2011
25. Structure of ABCA tetrablock copolymer vesicles and their formation in selective solvents: A monte carlo study
Jie Cui, Wei Jiang*
Langmuir, 27(16), 10141-10147, 2011

26. Structural reorganization of a polymeric latex film during dry sintering at elevated temperatures
Xuelian Chen, Stefan Fischer, Zhiyong Yi, Volodymyr Boyko, Alexandre Terrenoire, Frank Reinhold, Jens Rieger, Xiuhong Li, Yongfeng Men*
Langmuir, 27(13), 8458-8463, 2011
27. Lithium-modulated conduction band edge shifts and charge-transfer dynamics in dye-sensitized solar cells based on a dicyanamide ionic liquid
Yu Bai, Jing Zhang, Yinghui Wang, Min Zhang*, Peng Wang*
Langmuir, 27(8), 4749-4755, 2011
28. Bipolar heteroleptic green iridium dendrimers containing oligocarbazole and oxadiazole dendrons for bright and efficient nondoped electrophosphorescent devices
Lingcheng Chen, Junqiao Ding*, Yanxiang Cheng, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang
Chem.- Asian J., 6(6), 1372-1380, 2011
29. Adhesive lithography for fabricating organic electronic and optoelectronics devices
Zhe Wang, Rubo Xing*, Xinhong Yu, Yanchun Han
Nanoscale, 3(7), 2663-2678, 2011
30. Low temperature and low toxicity synthesis of highly luminescent CdSe/CdS core-shell nanocrystals in a two-phase system
Xiaobo Ma, Wei Nie, Daocheng Pan, Xiangling Ji*, Ce Wang*, Wanjin Zhang
Crystengcomm, 13(16), 5243-5249, 2011
31. Effects of carrier trapping and scattering on hole transport properties of N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine thin films
Bixin Li, Jiangshan Chen, Yongbiao Zhao, Dezhi Yang, Dongge Ma*
Org. Electron., 12(6), 974-979, 2011
32. Ethylene homopolymerization and copolymerization by vanadium(III) complexes containing tridentate or tetradentate iminopyrrolyl ligands
Jingshan Mu, Xincui Shi, Yuesheng Li *
J. Polym. Sci. Polym. Chem., 49(12), 2700-2708, 2011
33. Synthesis and characterization of novel half-metallocene-type group IV complexes containing phosphine oxide-phenolate chelating ligands and their application to ethylene polymerization
Jingyu Liu, Sanrong Liu, Baixiang Li, Yanguo Li, Yuesheng Li*
Organometallics, 30(15), 4052-4059, 2011
34. Random copolymers of propylene with 1,5-hexadiene containing only cyclopentane units in main chain and tailoring structure and mechanical properties of the copolymers
Xincui Shi, Xiaoyan Tang, Yuesheng Li*
Polymer, 52(14), 3053-3058, 2011

35. Synthesis and characterization of red light-emitting electrophosphorescent polymers with different triplet energy main chain
Zhihua Ma, Junqiao Ding*, Yanxiang Cheng, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang
Polymer, 52(10), 2189-2197, 2011
36. High power efficiency tandem organic light-emitting diodes based on bulk heterojunction organic bipolar charge generation layer
Yonghua Chen, Jiangshan Chen, Dongge Ma*, Donghang Yan, Lixiang Wang, Furong Zhu*
Appl. Phys. Lett., 98(24), 243309, 2011
37. Enhanced stability of zinc oxide-based hybrid polymer solar cells by manipulating ultraviolet light distribution in the active layer
Shuyan Shao, Jian Liu, Baohua Zhang, Zhiyuan Xie*, Lixiang Wang
Appl. Phys. Lett., 98(20), 203304, 2011
38. Spectroscopic study on water diffusion in aromatic polyamide thin film
Ying Jin, Wei Wang, Zhaohui Su*
J. Membrane Sci., 379(1-2), 121-130, 2011
39. Highly trans-1,4 selective (co-)polymerization of butadiene and isoprene with quinolyl anilido rare earth metal bis(alkyl) precursors
Dongtao Liu, Dongmei Cui*
Dalton T., 40(30), 7755-7761, 2011
40. Morphology evolution and structural transformation of solution-processed methanofullerene thin film under thermal annealing
Lidong Zheng, Jiangang Liu, Yan Ding, Yanchun Han*
J. Phys. Chem. B, 115(25), 8071-8077, 2011
41. Polymer/hemoglobin assemblies: Biodegradable oxygen carriers for artificial red blood cells
Taihang Li, Xiabin Jing, Yubin Huang*
Macromol. Biosci., 11(7), 865-874, 2011
42. Tunable multicolor pattern and stop-band shift based on inverse opal hydrogel heterostructure
Jianying Wang, Yanchun Han
J. Colloid Interf. Sci., 357(1), 139-146, 2011

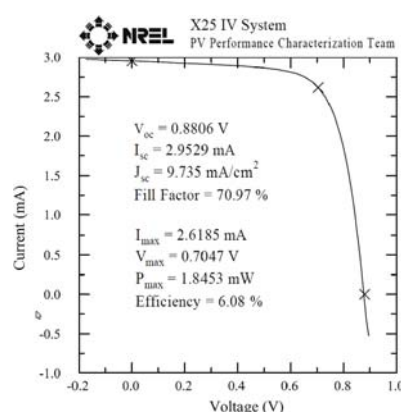
主要进展

1. An organic D- π -A dye for record efficiency solid-state sensitized heterojunction solar cells
Ning Cai, Soo-Jin Moon, Lê Cevey-Ha, Thomas Moehl, Robin Humphry-Baker, Peng Wang*, Shaik M. Zakeeruddin*, Michael Grätzel*
Nano Lett., 11(4), 1452-1456, 2011

染料敏化太阳电池(DSCs)作为一种具有高性价比的薄膜光伏器件,在未来低碳能源领

域将会发挥重要作用,目前基于液态电解质的钌基染料器件在标准 AM1.5G 测试条件下的光电转换效率已经超过了 11%,但是器件的封装一直是阻碍染料敏化太阳电池实用化进程的主要问题之一。固态染料敏化太阳电池(SSDSCs)使用固态空穴输运材料(HTM)代替液态易挥发电解质,提高了电池的密封性,因此是解决封装问题的重要途径。然而在固态染料敏化太阳电池中,由于有机空穴输运材料的载流子扩散长度短以及它在纳米结构薄膜中浸润不完全,因而限制了薄膜的厚度,影响了器件对光子的有效捕获;此外有机染料分子容易在二氧化钛薄膜表面聚集,导致激子淬灭,这些关键性问题都严重影响了固态器件的性能。

基于以上考虑,我们分别以亲脂烷基氧基三芳胺和亲水氰基丙烯酸为电子给体和电子受体,使用高共平面电子骨架但带有柔性侧链的 4,4-双十二烷基-二噻吩并环戊二烯单元,合成出高吸收系数的有机染料 C220,有效改善了光吸收与染料聚集问题,显著提高了器件激子解离和电荷收集效率。使用该染料,结合空穴输运材料 spiro-MeOTAD 所制备的全固态染料敏化太阳电池在美国可更新能源国家实验室(NREL)获得了 6.08%光电转换效率的权威认证,这也是目前国际上固态 DSC 的最好结果。



2. Non-peripheral tetrahexyl-substituted vanadyl phthalocyanines with intermolecular cofacial pi-pi stacking for solution-processed organic field-effect transistors

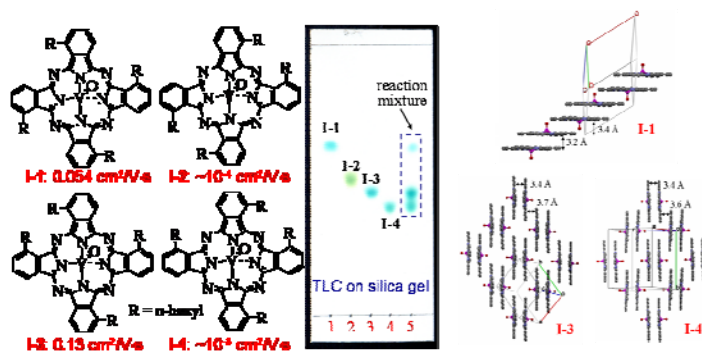
Shaoqiang Dong, Hongkun Tian*, Lizhen Huang, Jidong Zhang, Donghang Yan, Yanhou Geng*, Fosong Wang

ADV. Mater., 23(25), 2850-+, 2011

近年来,可溶液加工的有机半导体取得了长足的进展并用以制备高性能的有机场效应晶体管(OFETs)。其中,钛菁具有二维盘状共轭结构,能够形成强分子间 π - π 相互作用的堆积结构,从而有利于载流子的传输,代表性的分子是钛菁氧钒(OVPc)和钛菁氧钛(OTiPc),它们的场效应迁移率(μ_{FET})超过 $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。一些外围四取代的钛菁化合物已通过溶液加工技术制备

OFETs, 但是表现出较低的 μ_{FET} ($10^{-4} - 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)。这可能是由如下原因造成的: (1) 取代基的引入影响了钛菁核的堆积结构, 导致较大的分子间距离, 较小的 π 电子云重叠; (2) 在通过溶液加工技术制备的薄膜中, 较难实现分子共轭平面垂直于基底的生长方式 (edge-on), 即载流子难以沿源、漏电极方向传输; (3) 四取代钛菁化合物通常是四种结构异构体的混合物, 明显会降低分子在薄膜中排列的有序性。考虑到在钛菁的非外围位点引入取代基能够降低因取代基的引入而带来的负面影响, 我们设计并合成了如下图的非外围取代的四己基钛菁氧钒 (OVPC-tnp-C6)。令人欣喜的是, 采用常规的柱层析方法能够将四个结构异构体分离开。(它们在 TLC 板上的分布如图所示), 分离产率分别为 I-1: 13.6%; I-2: 3.10%; I-3: 49.8%; I-4: 33.5%。早期报道的四取代钛菁化合物的分离是通过特殊的柱分离技术实现的。研究了这四个异构体的基本的物理化学性质, 并建立了分子堆积结构-器件迁移率间的关系。

四个结构异构体均为结晶性化合物, 具有好的热稳定性, 分解温度高于 440°C 。I-1, I-3 和 I-4 的溶液吸收光谱相似, Q 带最大吸收在 710 nm ; I-2 略微发生蓝移, 最大吸收在 706 nm 。如图所示, 通过对 I-1, I-3 和 I-4 的单晶结构分析, 发现 I-1 形成一维滑移的 π - π 堆积结构; I-3 形成类似于 OVPC 的二维滑移 π - π 堆积结构; I-4 形成了较为复杂的二维滑移 π - π 堆积结构, 凹对分子平行排列, 凸对分子间成不平行摆列, 夹角为 4.4° 。虽然分子间的距离大于 OVPC 的相应距离, 但也低于 3.7 \AA 。另外, 分子间的 π 电子云重叠程度也不同, 差异主要体现在凸对分子间, I-1 的凸对分子间通过两个苯环重叠; 而 I-3 和 I-4 则通过一个苯环重叠。



Advanced Materials, 23(25), 2850-2854 (2011)

制备了底栅极、顶接触构型的 OFETs, 有机半导体层采用旋涂的方法成膜。己基取代位置, 薄膜热退火条件对器件的 μ_{FET} 有较大影响。在优化条件下, 四个异构体的 μ_{FET} 顺序为: I-3 ($0.13 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) > I-1 ($0.054 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) > I-4 ($\sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) > I-2 ($\sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)。其中, I-3 是目前 μ_{FET} 最高的可溶性盘状化合物, 并与区域规整的 P3HT 的迁移率相当。

通过 AFM, 面外 XRD 和 GIXD 进一步研究了这四个异构体在薄膜内的形貌和微观结构。

I-2 的薄膜表现出非常弱且弥散的初级衍射峰和非常小的晶粒尺寸。这种低的分子有序性导致 I-2 低的迁移率。I-4 分子的有序性要强于 I-2。但是晶粒尺寸小且连续性较差的形貌使得它的迁移率也不高。I-1 和 I-3 均表现出强的面外和面内有序性，分子呈现出 edge-on 型的层状生长方式。通过对 GIXD 衍射点的归属，发现 I-1 和 I-3 仍采用与单晶相似的堆积方式，即一维和二维 π - π 堆积。不同之处在于，I-1 分子在垂直基底方向上呈 herringbone 型排列。而 I-3 在薄膜中平面内堆积变得更紧密。大量事实证明，I-3 的堆积方式更利于载流子的传输。此外，I-1 和 I-3 均具有较大的晶粒尺寸和较好的晶粒连续性。上述结构特征是与它们较高的迁移率相一致的。

3. Efficient organic dye-sensitized thin-film solar cells based on the tris(1,10-phenanthroline)cobalt(II/III) redox shuttle

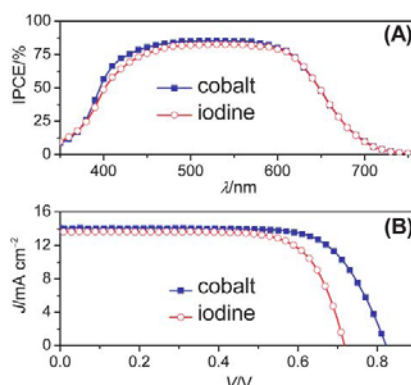
Difei Zhou, Qingjiang Yu, Ning Cai, Yu Bai, Yinghui Wang, Peng Wang*

Energ. Environ. Sci., 4(6), 2030-2034, 2011

在过去的二十年间，基于碘离子/碘三离子氧化还原电对的电解质以其在介孔薄膜中良好的离子质量传输、快速有效的染料再生，以及缓慢的二氧化钛/电解质界面电荷复合动力学等优势，一直是高效染料敏化太阳电池的首选。但是，碘基电解质也有许多缺陷，如碘三离子的耗散性光吸收、具有强氧化性的碘和碘三对金属电流收集器的腐蚀等。尤为重要的一点是，碘基电解质中参与染料再生的电对是碘离子/碘负自由基，而决定电解质费米能级的电对则是碘离子/碘三离子，这两个电对的势电位之间数百毫伏的差异造成了不容忽视的电压损失。因此，开发新型的非碘基氧化还原电对，获得高效的非碘基染料敏化太阳电池势在必行。

我们基于三（1，10-菲罗啉）钴（II/III）氧化还原电对构建的无腐蚀性电解质体系，结合高吸收系数的全有机染料 C218，获得了在标准 AM1.5G 测试条件下 8.3% 的光电转换效率，首次实现了全太阳光照射下超过 8% 的非碘基高效染料敏化太阳电池。伏安测试表明，相对于参比碘电解质而言，钴电解质的费米能级正移了 0.23 V。而进一步的电阻抗分析表明，钴基氧化还原电对也促使二氧化钛/电解质界面的电荷复合更快地进行，这在一定程度上抵消了电解质费米能级的正移对开路电压的贡献，从而使钴电池的开路电压相比于碘电池提高了 0.1 V，总体光电转换效率提高了 17%。瞬态吸收和瞬态发射测试表明，相对于碘电解质，钴电解质没有使二氧化钛/染料界面的电荷产生效率发生明显改变，这与钴、碘器件相当的 IPCE 峰值相吻合。基于本工作，我们期望通过将某些新型宽光谱染料与合适的钴基电解质相结合，

制备出更高效的叠层染料敏化太阳电池。另外，作为染料敏化太阳电池实用化的一个重要方面，发展低挥发性溶剂系统的钴基电解质在未来的研究中也应受到足够的重视。



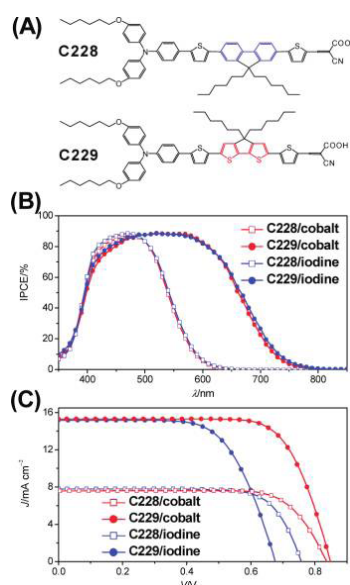
4. Engineering organic sensitizers for iodine-free dye-sensitized solar cells: red-shifted current response concomitant with attenuated charge recombination

Yu Bai, Jing Zhang, Difei Zhou, Yinghui Wang, Min Zhang, Peng Wang*

J. Am. Chem. Soc., 133(30), 11442-11445, 2011

相比于碘离子/碘三离子氧化还原电对，使用固态有机空穴输运材料或者铁基、钴基、铜基等氧化还原电对能够降低电解质的费米能级，从而提高染料敏化太阳电池的开路电压。目前，基于高吸收系数的全有机染料的非碘基器件虽然在获得高的开路电压方面已经取得了突破性进展，但是器件的光电转换效率相对于碘基器件并没有获得提升。

我们在二联噻吩中间插入 4, 4'-二己基-二噻吩并环戊二烯单元作为 π 共轭桥连体，合成出具有宽光谱、高吸收系数的全有机染料 C229。基于 C229 染料所制备的电池器件，可实现带边达 800 nm 的光电流活动谱。通过于其类似物染料 C228 的对比实验我们发现，该染料结合三（1, 10-菲罗啉）钴（II/III）氧化还原电对电解质的器件打破了使用碘基电解质常出现的“光谱红移，电压降低”的魔咒，实现了电流与电压上的双赢，从而获得了标准 AM1.5G 测试条件下 9.4% 的功率转化效率，这也是目前所报道的基于钴基电解质的染料敏化太阳电池的最好水平。我们还通过电阻抗技术和量化计算揭示出了电解质中氧化还原对儿相关的染料分子结构与界面电荷复合动力学之间的关系，合理揭示了该染料基于钴基电解质获得高电压的原因。该工作也为进一步开发近红外吸收的有机染料从而获得高效的非碘基器件提供了有利的参考。



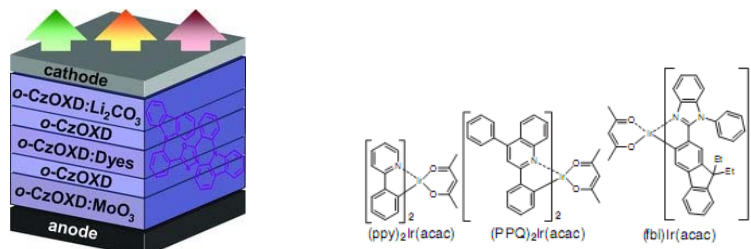
5. High-performance, phosphorescent, top-emitting organic light-emitting diodes with p-i-n homojunctions

Qiang Wang, Youtian Tao, Xianfeng Qiao, Jiangshan Chen, Dongge Ma*, Chuluo Yang*, Jingui Qin
 ADV. Funct. Mater., 21(9), 1681-1686, 2011

在有机发光二极管 (OLED) 有源矩阵显示 (AM-OLED) 中, 由于 OLED 发光是由薄膜晶体管 (TFT) 来控制的, 如果 OLED 采用传统的底发射结构, 光经过基板时会被基板上的 TFT 和金属线路遮挡, 所以实际的发光面积受到很大制约, 使得开口率变小, 从而导致驱动电流增大, 不但增加了功耗, 还大大降低了 OLED 的效率和寿命。而顶发射 OLED 可以解决驱动电路和器件发光面积相互竞争的问题。对于顶发射 OLED 而言, 光是从器件顶部耦合输出, 基板上其他电子元件都被置于 OLED 的下方, 理论上整个像素面积都可以发光, 这样显示器具有较高的填充因子和较大的开口率 (70%左右), 而且驱动电路可以做的更加复杂以满足不同显示要求, 有利于实现高分辨率、大信息容量的有源矩阵显示。此外, 由于顶发射 OLED 从基片的反方向出光, 这样很容易集成在不透明的硅基和金属箔片上。基于以上优势, 顶发射 OLED 已经成为 OLED 研究领域的一大热点。

我们采用具有双极特性的主体材料 o-CzOXD, 制备了具有同质 p-i-n 结构的高效磷光顶发射 OLED (如下图所示)。器件的阳极为 Al 电极, 空穴传输层为 MoO₃ 掺杂 o-CzOXD (p 型掺杂), 电子传输层为 Li₂CO₃ 掺杂 o-CzOXD (n 型掺杂), 将(ppy)₂Ir(acac)、(fbi)₂Ir(acac) 和(PPQ)₂Ir(acac)分别掺杂在 o-CzOXD 中作为绿光、橙光和红光发光层, 并在发光层和传输层之间加入 5nm 的 o-CzOXD, 采用 18nm 的 Ag 作为透明阴极, 在顶电极上再蒸镀 60nm 的

o-CzOXD 作为耦合输出层。由于器件中各功能层只采用 o-CzOXD，制备工艺简单，制备的绿光、橙光和红光顶发射 OLED 的效率分别达到了 68.9 cd/A (69.8lm/W)、53.6 cd/A (51.0lm/W) 和 26.7 cd/A (27.1lm/W)，均高于相同结构的底发射器件。如果选择合适的双极主体材料，这种同质 p-i-n 结构还可以用来制备高效的蓝光顶发射器件。这种同质 p-i-n 结构的顶发射 OLED 在有源矩阵显示中具有很好的应用价值。

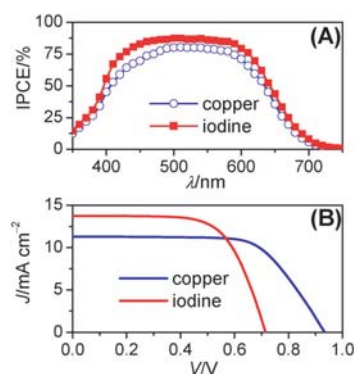


6. High-efficiency organic dye-sensitized mesoscopic solar cells with a copper redox shuttle

Yu Bai, Qingjiang Yu, Ning Cai, Yinghui Wang, Min Zhang, Peng Wang*

Chem. Commun., 47(15), 4376-4378, 2011

对于铜基氧化还原电对电解质，目前国际上所获得的器件量子效率比较低，因而器件性能也比较差。我们使用二(2, 9-二甲基邻菲罗啉)合铜(I/II)氧化还原电对构建的电解质体系，结合高吸收系数的全有机染料 C218，获得了标准 AM1.5G 测试条件下 7.0% 的功率转化效率，是目前所报道的基于铜基电解质染料敏化太阳电池的最好水平。相比于参比碘电解质，虽然铜基电解质导致了器件较快的界面电荷复合速率，但是更高的二氧化钛导带底位置以及更正的电解质费米能级使得铜基电池的开路电压比碘基电池高出 218 mV，因而获得了更高的器件效率。然而，对于铜基电解质，对电极与电解质界面存在较大的电荷转移电阻，使器件的填充因子比较低，因此基于本工作，我们期望通过将选择高催化活性的对电极、新型的宽光谱染料以及合适的铜菲罗啉配合物电解质，制备出更高效的非碘基染料敏化太阳电池。



7. Donor-acceptor type silole compounds with aggregation-induced deep-red emission enhancement: Synthesis and application for significant intensification of near-infrared photoluminescence

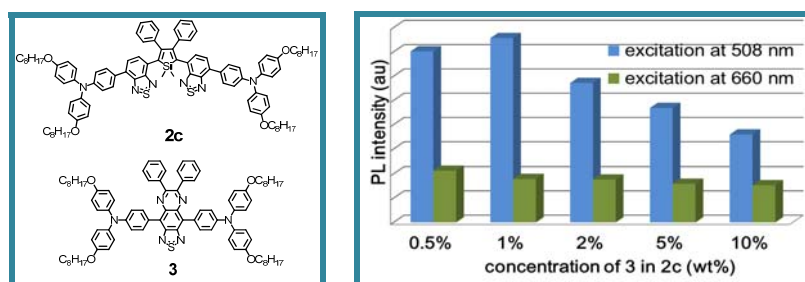
Xiaobo Du, Zhi Yuan Wang*

Chem. Commun., 47(14), 4276-4278, 2011

有机近红外发光材料在发光二极管、化学传感器、生物成像等方面有着巨大的潜在应用价值。但大部分近红外荧光材料在溶液中发光效率较高，在固态下却由于聚集淬灭效应而不发光，其中给受电子型窄带隙化合物的聚集淬灭尤为严重。因此，解决给受电子型近红外材料的聚集淬灭问题是当前一个重要的研究方向。

王植源课题组提出了利用聚集诱导发光增强（AIE）效应和能量转移机理的设计思路，设计与合成了一系列以噻咯为核的、具有良好 AIE 效应和较高固态荧光效率的深红光材料。再利用这种材料作为给体，通过有效能量转移来增强其它发射更长的近红外材料的发光效率。

在合成的系列化合物中，化合物 2c 的固态荧光量子效率由溶液中的 0.64% 提高到了 9.1%，同时发光波长达到了 635 nm，是个良好的深红光材料。



Chemical Communications, 47, 4276-4278(2011)

化合物 3 是一种在固态下几乎不发光的近红外材料。由于其吸收峰和化合物 2c 的发射峰重叠较好，可作为受体材料与给体 2c 掺杂。当化合物 3 掺杂含量为 1% 时，发射波长在 850nm 左右，激发化合物 2c 的发光强度比激发化合物 3 本身增加了 4 倍。同时，2c 在可见区的发射几乎被淬灭，说明发生了高效的能量转移。因此，利用其聚集诱导发光增强的性质，2c 可以作为一种良好的给体材料，增强各种近红外发光材料的发光效率，解决近红外材料固态效率低的问题。

8. Hexaazatriphenylene derivatives with tunable lowest unoccupied molecular orbital levels

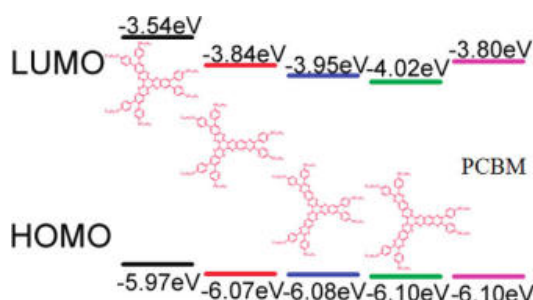
Ming Wang, Ying Li, Hui Tong*, Yanxiang Cheng, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang

Org. Lett., 13(16), 4378-4381, 2011

有机共轭半导体由于其在发光二极管、有机太阳能电池和场效应晶体管中具有巨大的应用前景

近年来被广泛的研究。在过去的二三十年里，p 型有机半导体得到了很大的发展，但是 n 型有机半导体的研究相对落后。目前报道的 n 型半导体主要包括杂环共轭化合物，富勒烯及其衍生物，茚酮亚胺衍生物等等。在将来的实际应用中由于 n 型有机半导体具有和 p 型半导体同样的重要性，因而现阶段发展新型的 n 型有机半导体具有重要的意义。

含 N 杂环 (=N-) 的共轭化合物被广泛的研究由于 N 杂原子的引入能够增强化合物的吸电子能力。例如王利祥课题组以前报道了一系列基于茚单元构建的含吡嗪类一维 n 型共轭半导体，研究发现随着吡嗪单元的增加和共轭的增长，这类半导体的 LUMO 能级可以从 -3.24eV 降低至 -3.78eV。结果表明，吡嗪单元的增加和共轭的增长是一种构建 n 型有机半导体的有效方式。



在此基础上，利用这种思想，王利祥课题组又报道了一系列含不同吡嗪数目和共轭长度的基于三亚吡嗪环的二维共轭半导体。光物理和电化学数据表明，随着化合物中吡嗪数目的增加，光谱发生红移，LUMO 能级从 -3.54eV 降至 -4.02eV，比目前在有机太阳能电池中被广泛应用的 PCBM (-3.8eV) 的 LUMO 值还要低。研究结果表明三亚吡嗪衍生物是一类具有巨大应用前景的 n 型有机半导体。

9. Broadband antireflection of block copolymer/homopolymer blend films with gradient refractive index structures

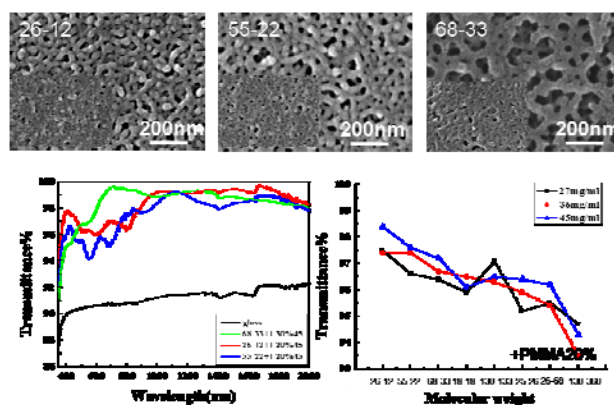
Xiao Li, Longjian Xue, Yanchun Han*

J. Mater. Chem., 21(15), 5817-5826, 2011

增透薄膜由于可以借着减少反射而增加整个光学系统的透射率以及可以使光学系统所成的影像的明晰度增高而在许多光学技术中起着关键的作用。高分子材料作为增透材料具有重量轻，高的冲击强度，容易加工和经济高效的特点，并能附着在柔性基板上而进行大面积加工。更重要的是可以通过调节薄膜的结构来调节薄膜在特定波长下以及在宽波条件下的增透的效能。目前对于增透的研究主要集中在以下几个方面：单波段 T% (透光率) >99% 的高透过；可见光和近红外光区宽波段的高透过；增透与超疏水、导电性及光致变色的双功能薄膜；倾斜

角度入射时消除光偏振效应得到较高透过。实现宽波、全方位增透的关键问题在于如何得到材料折射率在薄膜内部垂直方向梯度变化的增透膜，即一种具有由顶层到底层渐变增加的折光指数，同时底层材料折光指数与基底相近、顶层折光指数与空气相近的微观结构。

韩艳春研究组通过旋涂嵌段聚合物 PS-*b*-PMMA 和均聚物 PMMA 的混合溶液在以 OTS 接枝改性后的玻璃基底上，用紫外光照射薄膜三小时使 PMMA 区域降解，同时 PS 区域交联，再以乙酸除去降解掉的 PMMA 组分得到梯度折射率分布的多孔结构薄膜，并着重研究嵌段聚合物内在性质（总聚合度、相互作用参数、体积分数和添加均聚物含量）对梯度孔隙率结构及宽波减反射性质的影响，嵌段聚合物中 PMMA 相的体积分数增大，降解洗去此相使交联的 PS 链塌缩而破坏原有的梯度结构引起光散射，平均透光率也随之减小。PMMA 嵌段体积分数相近时， χ_N 值较大时 PMMA 聚集的微区尺寸较大，微区带动更多 PMMA 链运动使梯度结构更明显； χ_N 值较小时 PMMA 分散成很多小微区，受到 PS 链的缠结作用链运动受阻使梯度结构不明显。所以平均透光率随不同分子量的 χ_N 值增大而增大。分子量相同时，平均透光率随浓度的增大而增大；而当均聚物质量分数维持在 20wt%-30wt%，内部梯度结构会更连续得到较高的透光率。当嵌段聚合物中 PMMA 的体积分数为 25%，与 30wt% 的均聚物 PMMA 共混在浓度 45mg/ml 得到最好的宽波减反射性：在全波段 350-2000nm 的平均透光率为 98.4%，在 709nm 和 1664nm 处得到 99.6% 的高透光率。其多孔结构和透光率规律如下图所示：



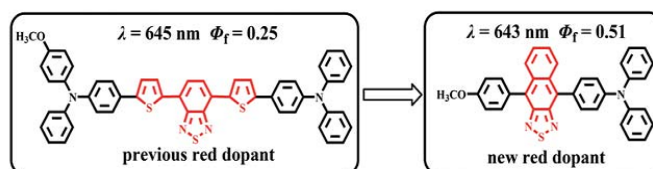
10. Color tuning of novel 2,1,3-naphthothiadiazole and 2,1,3-benzoselenadiazole based D-A-D' Type dopants to realize highly efficient saturated red emission in non-polar solvents

Lei Chen, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang

J. Mater. Chem., 21(28), 10265-10267

近年来，在有机/聚合物电致发光领域，红光材料是实现全色显示必不可少的三基色材料之一，但也是目前最为稀缺的材料，所以红光聚合物受到越来越广泛的关注。现在，红光聚

合物电致发光材料多数采用在蓝光聚合物（一般是聚芴）主体中化学或物理掺杂红光荧光小分子来实现。于是具有高荧光量子产率且发光颜色足够红（发光峰 $>628\text{ nm}$ ）的荧光小分子的设计就变得非常关键。然而到目前为止，满足要求的荧光小分子非常少，而且往往只能在极性溶剂环境中实现饱和红光发射，而在聚芴这种非极性主体环境中，发光颜色经常不够红，得到的电致发光器件也多数呈现橙红、粉红色发光，色坐标不够理想。



针对这些问题，王利祥课题组在已有的红光小分子工作基础上，通过改变给受体型红光分子结构中给体与受体的结构，尤其是引入平面共轭性更好、刚性更强的苯并噻二唑与具有更高极性的苯并硒二唑受体单元，有效地提高了红光分子的荧光量子产率并实现了非极性溶剂中发光颜色的红移，最终得到了在甲苯中发光峰位于饱和红光区域（643nm），且荧光量子效率达到 51% 的高效饱和红光小分子，为进一步构建红光聚合物及器件奠定了坚实的基础。

11. Facile synthesis of organo-soluble surface-grafted all-single-layer graphene oxide as hole-injecting buffer material in organic light-emitting diodes

Ze Zhong, Yanfeng Dai, Dongge Ma, Zhi Yuan Wang*

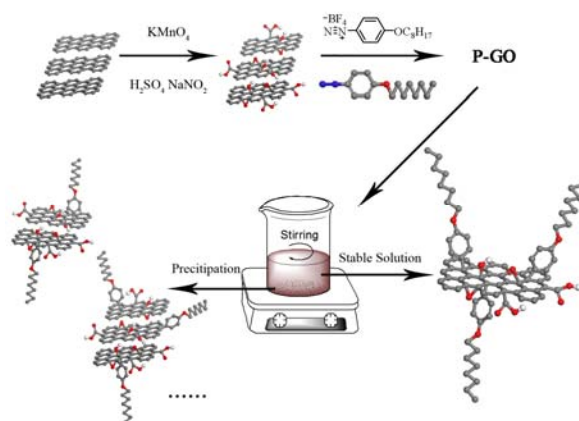
J. Mater. Chem., 21(16), 6040-6045, 2011

氧化石墨烯常被用于制备石墨烯（化学还原或热还原等方法），近期的研究表明，氧化石墨烯自身也具有优异的光、电、力学性质。石墨烯理论上是完全的 sp^2 共轭结构，在氧化后部分结构被破坏，因此氧化石墨烯中含有导电 sp^2 区域以及被破坏、不导电的 sp^3 区域。这种特殊的结构使得氧化石墨烯可能成为一种半导体功能材料，如用于有机光电器件中的空穴阻挡缓冲层材料。

传统的有机器件中使用的空穴阻挡层缓冲层材料为 PEDOT:PSS，该材料为水溶性，由于 PSS 的存在，其溶液为强酸性。在制备器件中，水会影响器件的性能，而强酸性环境会对电极造成不利的影响。鉴于氧化石墨烯的“半导体”性质，可以考虑将其引入到光电器件中，作为空穴阻挡缓冲层材料，以取代 PEDOT:PSS。由于氧化石墨烯为水溶性，因此需要进行化学修饰，使其对有机溶剂有较高的溶解度。另外，氧化石墨烯的性质与其层数有关，分离得到性能优异的全单层氧化石墨烯非常困难，已报道的方法中可以通过超速离心分离的方法

得到不同层数的氧化石墨烯，但是该方法操作复杂，且对设备要求高，很不实用。

通过对氧化石墨烯修饰反应的研究与改进，采用氧化石墨烯水溶液为原料，以重氮盐进行化学修饰，引入辛氧基苯基后，修饰产物具有高的溶解性（DMF 中可达 1.8 mg/mL）。修饰时不同层数的氧化石墨烯可获得不同数量的烷基链，如单层的氧化石墨烯可在两面及边缘修饰，多层氧化石墨烯只能在上下两面及边缘进行修饰，因此单层结构可获得最多的烷基链，因而其溶解度也最大。因此修饰后的产物只需要进行简单的搅拌，即可得到全单层氧化石墨烯，多层的氧化石墨烯则被分离出去。



用全单层氧化石墨烯作为空穴传输缓冲层材料，制备传统绿光 OLED（Alq₃ 为发光层），与 PEDOT:PSS 作为空穴传输缓冲层材料的器件相比，器件的启动电压由 2.8 ~ 3.0 V 降到 2.5 ~ 2.7 V，功率效率由 11 lm·W⁻¹ 提高到 14 lm·W⁻¹，电流效率由 15 cd·A⁻¹ 提高到 23 cd·A⁻¹。由于单层氧化石墨烯自身优异的性能，且避免了使用 PEDOT:PSS 时引入的不利因素，器件性能有了较大提高。

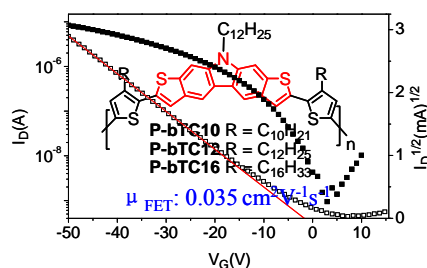
12. Conjugated polymers based on a S- and N-containing heteroarene: Synthesis, characterization, and semiconducting properties

Yagang Chen, Hongkun Tian, Donghang Yan, Yanhou Geng*, Fosong Wang

Macromolecules, 44(13), 5178-5185, 2011

芳香稠环分子（如并五苯和含硫稠环化合物）能够形成强的分子间 π - π 相互作用，具有高的迁移率（ $>1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ）。将这类稠环化合物，特别是含硫芳香稠环化合物，引入到噻吩类聚合物中是设计高迁移率聚合物的方法之一。但是，随着含硫稠环化合物长度的增加，聚合物主链上的烷基链密度相应地下降，使得溶解性变差。同时，由于烷基链间的相互作用对形成高有序薄膜有重要影响，低的烷基链密度可能会降低了相应聚合物的自组装性能。因此，

向含杂原子的稠环化合物的外围引入更多的烷基链是获得具有高的溶解性以及自组装性能的聚合物的必要手段。咔唑是一类重要的芳香化合物，以其为构筑单元的聚合物具有良好的光电性能，同时可以在氮原子上引入取代基提高聚合物的溶解度。基于以上考虑，我们设计并合成一个新的含N, S的芳香稠环化合物，即N-十二烷基二噻吩并[2,3-b;7,6-b]咔唑，通过Stille交叉偶联反应将合成了如图所示的三个与3,3'-二烷基-5,5'-二噻吩共聚的聚合物，即P-bTC10, P-bTC12和 P-bTC16。



它们在常见溶剂中（如四氢呋喃，甲苯，氯仿和氯苯）有较高的溶解性。聚合物具有较好的热稳定性，分解温度大于400 °C。它们的数均分子量 (M_n) 和分散度 (PDI) 分别在19–22 KDa和1.9–2.4。在氯苯溶液中，P-bTC10, P-bTC12和 P-bTC16的最大吸收波长随烷基链长度的增加而蓝移，分别在457,454和450 nm，可能是由聚合物的聚集能力差异带来的。相比于溶液态，薄膜态的吸收红移了约30 nm，并在520 nm出现肩峰，表明聚合物在固态下具有刚性并且拓展的链构型。电化学测试结果表明聚合物的HOMO能级约为-5.0 eV，比rr-P3HT低了0.1 eV，表明这些聚合物有比区域规整的聚(3-己基噻吩)(rr-P3HT)更好的抗氧化能力。制备了底栅极，顶接触的有机薄膜晶体管，聚合物采用溶液旋涂的方法成膜，发现迁移率随着烷基链的增长而增加，P-bTC10, P-bTC12 和 P-bTC16 热退火后的迁移率分别达到了0.0064, 0.022 和 0.035 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，其中P-bTC16的迁移率与rr-P3HT在同一量级。通过对薄膜形态的研究，发现聚合物薄膜能够形成棒状纳米结构，有序性随烷基链的增长而增加，聚合物骨架直立于基底平面生长并形成层状排列。

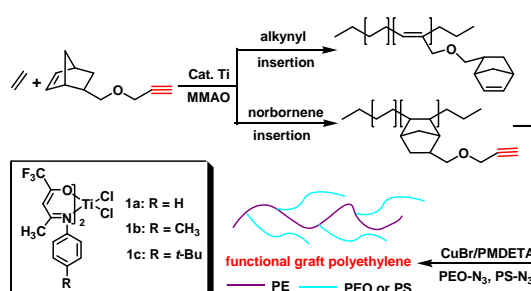
13. Facile functionalization of polyethylene via click chemistry

Miao Hong, Jingyu Liu, Baixiang Li, Yuesheng Li*

Macromolecules, 44(14), 5659-5665, 2011

聚烯烃是非极性的高分子材料，这一特点限制了它在很多方面的应用。方便快捷的进行聚烯烃的功能化一直是聚烯烃研究领域的重大挑战。Click 化学具有高产率，高选择性，高官能

团耐受性等优点, 自 2001 年由 Sharpless 提出以后, 得到了蓬勃的发展。特别是 Cu(I)催化的炔基化合物和有机叠氮的环加成反应被广泛的应用于合成功能化聚合物、共轭聚合物以及拓扑结构聚合物等。但是, click 化学在聚烯烃功能化方面的研究却很少。本工作利用 β -二酮单亚胺钛配合物催化乙烯和带炔基的降冰片烯单体共聚(NMPE), 得到含炔基的聚合物可以直接与叠氮化的聚乙二醇(PEO)或聚苯乙烯 (PS) 进行 click 反应, 从而方便快捷的合成功能化聚烯烃。



我们发现 β -二酮单亚胺钛配合物可以高效的催化乙烯和 NMPE 共聚, 活性均在 10^5 g/mol \cdot h 以上, 得到高分子量单峰分布的共聚物。通过调节催化剂的结构以及聚合条件, 单体的最高插入率可以达到 9.5 mol%。 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR(DEPT)证明该催化剂是区域选择性的聚合 NMPE 单体, 即降冰片烯部分的双键选择性参与聚合, 而炔基部分完全保留。共聚物中保留下来的炔基可以直接和叠氮化的 PEO 或 PS 进行 click 反应。通过调节 NMPE 的插入率和叠氮化聚合物的分子量, 合成得到不同接枝点密度和接枝长度的接枝共聚物。PE-g-PEO 接枝聚合物中侧链 PEO 的含量可在 23.5-62.5 mol%之间调节, PE-g-PS 接枝聚合物中侧链 PS 的含量可在 36.0-50.0 mol%之间调节。 ^1H NMR 表明接枝反应是高效进行: 即共聚物中的炔基完全被引发, 全部接上 PEO 或 PS。接枝聚合物的 GPC 流出曲线均为单峰分布, 证明所得接枝共聚物的均一组成。另外, FT-IR 以及 DSC 测试也都证明接枝反应的成功进行。

14. Spectroscopic study on water diffusion in poly(l-lactide)-poly(ethylene glycol) diblock copolymer film

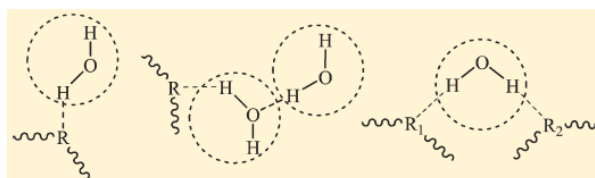
Ying Jin, Wei Wang, Zhaohui Su*

Macromolecules, 44(7), 2132-2139, 2011

水是一种常见的最简单却又最重要的分子, 水在渗透高分子材料的过程中不仅能进入高分子材料的非晶区, 还能诱导一些高分子的结晶结构发生变化, 因此水对高分子材料的物理化学性质、机械性能等都有较大的影响。近年来, 水在均聚物中的扩散行为已经得到了广泛而深入的研究; 而在共聚物体系中, 由于体系中存在相分离等因素的存在使得水分子的渗透行为相对复杂, 特别是含有可结晶嵌段的共聚物体系, 水在这种存在相分离及半结晶行为的

材料中的扩散现象仍尚待研究。

L型聚乳酸(poly(L-lactide), PLLA)是一种生物可降解的半结晶性的聚合物, 已被广泛应用于生物、医药等领域。为了改进聚乳酸的性能, 亲水性好且无毒的聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)被引入聚乳酸主链中。PLLA与PEG均可在合适的条件下结晶, PLLA-PEG同时具备硬段聚乳酸和软段聚乙二醇的优点, 在生物及医药相关领域中具有很好的应用价值。本工作中, 我们利用衰减全反射红外光谱方法, 结合二维红外相关分析技术, 从分子水平上讨论了水分子与两中聚合物嵌段间的相互作用。在溶液浇铸和等温结晶的两种 $\text{PLLA}_{15k}\text{-PEG}_{5k}$ 薄膜的水扩散的二维异步相关光谱图中, 分别可以看到三种重水的吸收峰大约都在 2650 , 2530 和 2400 cm^{-1} , 分别对应于形成弱、中、强三种氢键的重水分子。经过二维相关分析, 可获得重水分子在薄膜中的扩散信息: 首先形成中等强度氢键的重水, 然后是形成弱、强两种氢键的重水。



Macromolecules, 44, 2132–2139 (2011)

为了研究非晶与结晶两种薄膜在水扩散过程中的变化, 在水扩散前后分别对羰基伸缩振动区间($1790\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$)进行分峰拟合。结果显示, 无定形薄膜在水扩散过程中分子链构象并不改变。等温结晶的薄膜中结晶的聚乳酸链段也可以在非晶链段之后与水分子发生相互作用, 且薄膜在重新干燥后, 羰基构象可复原; 水分子也可进入聚乙二醇的结晶区, 与其分子链发生相互作用, 且水分子的扩散会逐渐破坏聚乙二醇的结晶结构。在两嵌段均为非晶的 PLLA-PEG 薄膜中, 亲水性更好的聚乙二醇嵌段先与水分子发生相互作用, 而在两嵌段均为结晶的 PLLA-PEG 薄膜中, 聚乳酸嵌段先与水分子发生相互作用。在无定型的 PLLA、PLLA-PEG 以及 PEG 薄膜而中, 水的平均扩散系数逐渐增加。

15. Synthesis and structure-property relationships of polypropylene-g-poly(ethylene-co-1-butene) graft copolymers with well-defined long chain branched molecular structures

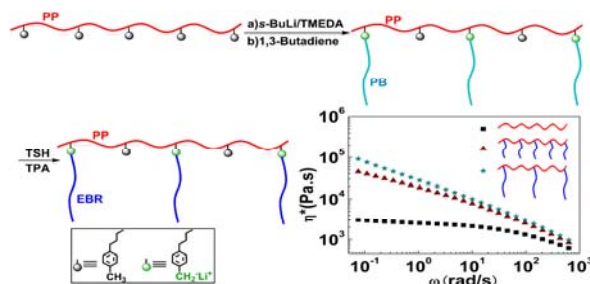
Lu Wang, Dong Wan, Zhenjiang Zhang, Feng Liu, Haiping Xing, Yanhui Wang, Tao Tang*

Macromolecules, 44(11), 4167-4179, 2011

等规聚丙烯(iPP)因其具有熔点高、密度小、物理机械性能和化学稳定性好、价格低等优点, 被广泛应用于汽车、电器、日用品及家具、包装等各个领域, 已成为目前增长速度最快

的热塑性树脂之一。但无论是通过 Ziegler-Natta 催化剂还是茂金属催化剂制备的商业化 iPP 均为线性结构，导致其熔体强度低且熔体在拉伸状态下无应变硬化现象，极大地限制了 PP 在吹塑、热成型加工、挤出涂覆、发泡等方面的应用。通过在 PP 主链上引入长链支化结构是提高 PP 熔体强度最有效的方法。因此，对于长链支化结构与熔体流变学性能之间的关系的研究具有十分重要的意义。长链支化聚丙烯（LCBPP）的制备方法有：反应挤出、电子束辐照、丙烯与大分子单体共聚等。但是，通过反应挤出及电子束辐照方法制备的 LCBPP，分子量分布较宽且分子拓扑结构复杂，其结构很难表征。通过丙烯与大分子单体共聚方法制备的 LCBPP，支链密度较低且未反应的大分子单体很难分离。

唐涛课题组采用了一种茂金属催化配位聚合与阴离子聚合相结合的方法，制备了一系列结构明确的 LCBPP，并系统研究了其分子结构与流变学及热力学性能之间的关系。具体的合成路线如下：



结果表明，增加支链长度及支链密度均能显著改变聚丙烯熔体的流变学性能，但支链长度对熔体流变学性能的影响更加明显。在长链支化程度较低时，接枝共聚物的结晶温度随着非晶的 EBR 支链长度及支链密度的增加而增大；而当长链支化程度超过某一特定值时，接枝共聚物的结晶温度却随着支链长度及支链密度的进一步增加而减小。该现象说明非晶的 EBR 支链一方面可起到异相成核的作用，从而促进 PP 主链的结晶；另一方面长支链的存在使得链之间的缠结增加，限制了 PP 链的活动及迁移能力，从而对 PP 主链的结晶起到限制作用。

16. Highly selective and sensitive detection of cyanide by a reaction-based conjugated polymer chemosensor

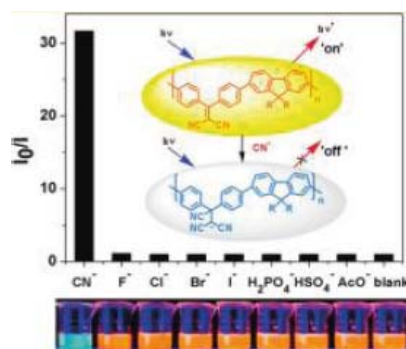
Xiaofu Wu, Bowei Xu, Hui Tong*, Lixiang Wang*

Macromolecules, 44(11), 4241-4248, 2011

共轭聚合物荧光传感器因其具有“分子导线”信号放大效应，与小分子荧光传感器相比，可以极大的提高分析物检测的灵敏度，近年来受到科学界的广泛关注和深入研究。目前，共轭聚合

物荧光传感器的研究多集中在阳离子和中性物种的检测上，而阴离子的检测的共轲聚合物荧光传感器报道的很少。共轲聚合物阴离子传感器一般对分析物具有较高的灵敏度，但是选择性却较低，易受到其它阴离子物种的干扰。此外，氰根离子 (CN^-) 作为一种高毒性的阴离子，用于其检测的化学传感器的设计一直以来都是研究的热点。其中，基于 CN^- 特异性的亲核反应所设计的化学计量传感器表现出优异的选择性，但是却存在着低灵敏度以及低反应活性的问题。

鉴于目前共轲聚合物阴离子荧光传感器和氰根离子化学计量传感器各自的优势以及存在的问题，王利祥课题组提出将 CN^- 亲核加成反应的高效特异性与共轲聚合物荧光传感器的信号放大效应相结合来设计共轲聚合物荧光传感器的新思路，发展了高效检测 CN^- 阴离子的共轲聚合物传感材料体系，即将共轲聚合物的主链引入能与 CN^- 发生反应的受体单元（二氰基乙烯单元），一方面通过氰根离子与受体之间高效的化学反应，改变聚合物的电子结构及光学性能，达到高选择性识别氰根离子，排除其它阴离子干扰的目的，另一方面利用共轲聚合物的信号放大功能实现高灵敏度的检测过程。其示意图如下：



结合共轲聚合物荧光传感器和反应型传感器的优点，该工作实现了共轲聚合物荧光传感器对氰根阴离子高选择性和高灵敏度的检测。聚合物表现出优异的 CN^- 选择性和竞争选择性，检测过程产生从黄绿色到无色的颜色变化以及橙红光到蓝光的荧光变化，可直接与其他离子通过肉眼分辨。对 CN^- 的线性响应范围为 $0.5-30 \mu\text{M}$ ，检测限达到 14 ppb ，是目前共轲聚合物荧光传感器检测 CN^- 的最好结果。与小分子模型化合物的对比研究表明，聚合物表现出放大的荧光响应和更宽的线性范围，更好的选择性，以及更快的响应时间。

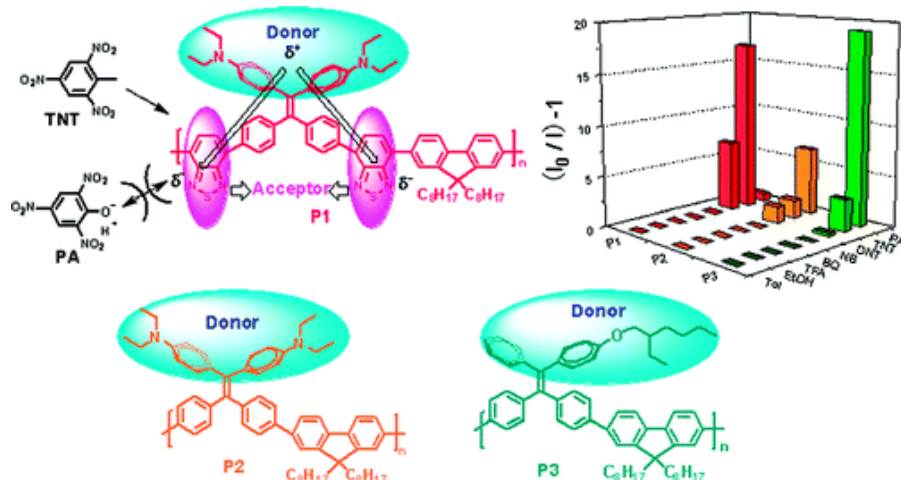
17. Selective detection of TNT and picric acid by conjugated polymer film sensors with donor-acceptor architecture

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

Macromolecules, 44(13), 5089-5092, 2011

芳香硝基化合物，如三硝基甲苯（TNT）和三硝基苯酚（PA）等是高危险性爆炸物和高毒性污染物，因此，发展用于高灵敏度和高选择性检测芳香硝基化合物的传感器受到国家安全和环境保护等重重领域的关注。由于具有强给电子能力，芳香硝基化合物可通过光诱导电子转移过程淬灭薄膜荧光传感器的荧光实现检测。作为良好的电子受体，共轭聚合物荧光传感材料是 TNT 和 PA 等爆炸物检测的优良材料。但是在含有不同电子给体的复杂环境中，这些聚合物荧光传感器则存在着选择性差的弊端，在多数情况下 TNT 和 PA 难以区分。而具有更低的 LUMO 能级的 PA 比 TNT 具有更强的淬灭荧光的能力，因此，在含有 PA 的水体系中检测 TNT 更具有挑战性。

为了解决共轭聚合物荧光传感器对芳香硝基化合物选择性差的问题，王利祥课题组提出利用含有强电子给受体 (D-A) 结构单元的共轭聚合物分子来检测芳香硝基化合物设计思路，通过 D-A 结构单元产生链内电荷转移，继而将 LUMO 能级定域在电子受体单元上，同时，借助 PA 在水中负电形式与电子受体单元的静电排斥作用有效抑制电子转移发生和聚合物荧光的淬灭，从而产生 PA 与 TNT 选择性响应，实现对芳香硝基化合物，尤其是 TNT 和 PA 的高选择性和高灵敏度检测。其示意图如下：



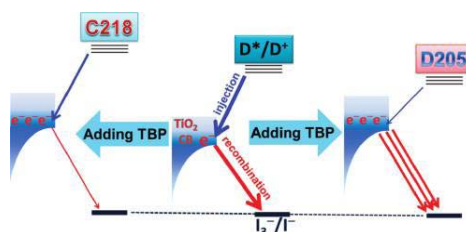
通过对电势及 LUMO 能级的合理分析,该工作设计了含强 D-A 单元聚合物,并能够在水溶液中高选择性和高灵敏度的检测 TNT。水溶液中,0.2mMTNT 淬灭聚合物荧光 17 倍,而 PA 仅淬灭 0.77 倍。膜态下,对 TNT 的检测限为 23ppb,淬灭常数为 $1.2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$,比 PA 的淬灭常数 ($1.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$) 2 个数量级,成功的实现了对 TNT 和 PA 的选择性传感。与之相比,仅含给体单元的参比聚合物对 PA 有选择性淬灭能力,淬灭常数为 $2.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$,检测限为 2 ppb。同时,检测具有良好的可逆性,并能很好的检测 TNT 和 DNT 蒸气。

18. Probing Dye-Correlated Interplay of Energetics and Kinetics in Mesoscopic Titania Solar Cells with 4-tert-Butylpyridine

Huijin Long, Difei Zhou, Min Zhang, Chuyao Peng, Satoshi Uchida, Peng Wang*

J. Phys. Chem. C, 115(29), 14408-14414, 2011

叔丁基吡啶 (TBP) 是染料敏化太阳电池电解质中的重要添加剂, 它吸附在二氧化钛表面可以调整其导带底位置以及表面态的分布, 进而对二氧化钛/染料/电解质界面进行热力学调控, 最终影响电池的开路电压与短路电流, 因此需要优化电解质中 TBP 的含量以平衡器件的光电压与光电流获得最优的光电转换效率。在本工作中, 我们使用电子受体分别为氰基丙烯酸和罗丹明-3-乙酸的染料分子 C218 及 D205, 通过连续改变电解质中 TBP 的浓度来研究这种染料结构相关的 TBP 对器件中界面电荷转移热力学与动力学的影响规律。电阻抗结果解析表明, 随着电解质中 TBP 浓度的连续增加, 基于两种染料的器件中二氧化钛导带底均逐渐上移, 且幅度相当; C218 器件的二氧化钛/电解质界面电荷复合速率随 TBP 浓度增加而受到抑制, 而 D205 的复合速率则是加快的。利用瞬态发射光谱我们发现, C218 电池的激子解离效率并不受 TBP 浓度的影响, 这与其光电流活动谱高度不随 TBP 浓度改变是一致的; 而对于 D205 的器件, 导带底移动所引起的吉布斯自由能的变化显著影响了电子的注入速率, 因此其外量子效率的最高值随 TBP 浓度的增加而降低。



19. Surface defects in polyelectrolyte multilayers: Effects of drying and deposition cycle

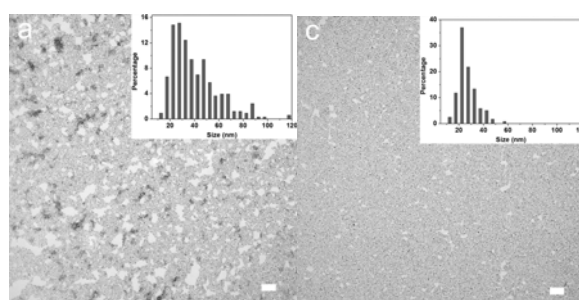
Liming Wang, Li Wang, Zhaohui Su*

Soft Matter, 7(10), 4851-4855, 2011

通过交替沉积聚阳离子与聚阴离子以构筑聚电解质薄膜, 由于方法简便、成膜物质丰富、适用于各种性质和形状的基底等优点, 近年来吸引了特别的研究兴趣, 被广泛应用于制备各种功能性薄膜, 包括非线性光学、催化、生物传感、选择性渗透以及智能表面等。聚电解质的层层组装过程中的表面电荷反转是组装进行的关键, 该现象与聚电解质分子链在组装膜表面的构象密切相关。组装过程中的冲洗、浸泡等步骤可能对组装膜中的聚电解质分子的构象产生重构

性影响,进一步还可能使组装膜中的聚电解质分子链发生脱附。另一方面,聚电解质交替组装的本质是熵驱动的复合过程,通常难以形成有序的理想化层状结构,聚电解质链会在不同层中穿插。由于这些原因,组装膜的表面电荷分布并不均匀,而是存在部分中性或带相反电荷的区域。这些不可避免的缺陷不仅改变了薄膜的表面性质,而且影响了后续组装的进行。

表面化学缺陷是导致材料表面产生接触角迟滞效应的重要原因,且迟滞效应与化学缺陷区域的分布及尺寸密切相关。本工作中,我们在荷电的组装膜表面吸附带相反电荷的金纳米粒子,首次将组装膜表面的化学缺陷以直观形象的方式展现出来。以此为基础,研究了组装过程中吹干与组装层数对表面化学缺陷的影响,进而揭示了组装膜表面的缺陷分布与表面接触角迟滞效应之间的关系。实验结果显示,组装过程中的吹干步骤能使膜表面的化学缺陷数量及尺寸减小。对于4个双层的组装膜而言,湿膜($\text{PEM}_4^{\text{wet}}$)与干膜($\text{PEM}_4^{\text{dry}}$)的表面缺陷相对面积分别为19.0%与1.7%; $\text{PEM}_4^{\text{wet}}$ 表面上超过40%的缺陷尺寸大于40 nm,而 $\text{PEM}_4^{\text{dry}}$ 表面的缺陷尺寸分布明显较窄,约92%缺陷的大小在10~40 nm之间。缺陷的大小和聚电解质链的尺寸相近,表明这些缺陷很有可能是由于表面吸附的聚电解质链脱附造成的。



Soft Matter, 7, 4851–4855 (2011)

当组装层数增加至 8 个双层时,湿膜($\text{PEM}_4^{\text{wet}}$)与干膜($\text{PEM}_4^{\text{dry}}$)表面的缺陷面积百分数分别锐减至 10.6%与 0.9%,表明增加组装层数可以降低组装膜表面的化学缺陷,一些表面缺陷可在组装过程中得以部分或整体性地修补。组装膜表面迟滞效应的研究结果显示,表面缺陷越少,疏水化的表面迟滞角则越高。该工作为研究聚电解质组装膜的表面结构与性质提供了一个方便而有效的方法。

20. Dependence of microstructures and melt behaviour of polypropylene/fullerene C(60) nanocomposites on in situ interfacial reaction

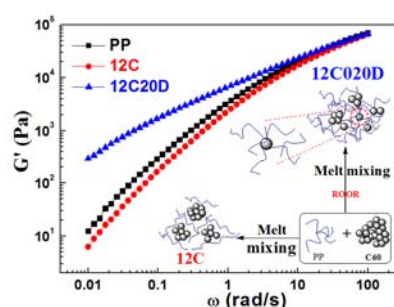
Dong Wan, Zhenjiang Zhang, Yujie Wang, Haiping Xing, Zhiwei Jiang, Tao Tang*

Soft Matter, 7(11), 5290-5299, 2011

纳米粒子在聚合物基体中的分散以及纳米粒子与基体间的界面相互作用是制备高性能纳米

复合材料需要解决的两个关键问题。熔融共混法制备聚合物纳米复合材料具有无溶剂，加工时间短等优点，所以更适合工业化大规模生产。聚丙烯（PP）由于其特殊的分子结构，在过氧化物存在下容易失去叔碳氢，从而产生叔碳大分子自由基。目前，关于 PP 大分子自由基在熔融共混过程中的运用主要在以下三个方面：降低 PP 分子量和分子量分布，改善聚丙烯的流动性；通过与极性单体，如马来酸酐，丙烯酸等反应改善聚丙烯的极性；改变聚丙烯的链结构，提高聚丙烯的熔体强度。 C_{60} 具有较高的电负性（约 2.7-2.8 eV），最多可以与 34 个甲基自由基反应，被认为是自由基海绵。因此，本文利用 C_{60} 易与自由基反应的特性，通过过氧化物引发产生的 PP 大分子自由基与 C_{60} 发生原位界面反应。主要研究了聚丙烯链结构的变化以及 PP/ C_{60} 纳米复合材料的界面结构以及流变，结晶行为。

FTIR 结果说明通过熔融自由基反应的方法可以有效地将 C_{60} 接枝到 PP 链上，同时 PP 的链结构由于 C_{60} 和过氧化物的加入会出现长链支化或交联结构。结合流变和 GPC-MALLS 数据，我们确定了体系中存在两种长链支化结构，一种是以单个 C_{60} 为中心，一种是以 C_{60} 聚集体为中心。由于 PP 和 C_{60} 之间发生了化学接枝作用， C_{60} 的分散性得到明显的改善，纳米复合材料的末端储能模量明显提高。示意图如下：



Soft Matter, 2011, 7, 5290-5299

21. Oriented poly(3-hexylthiophene) nanofibril with the pi-pi stacking growth direction by solvent directional evaporation

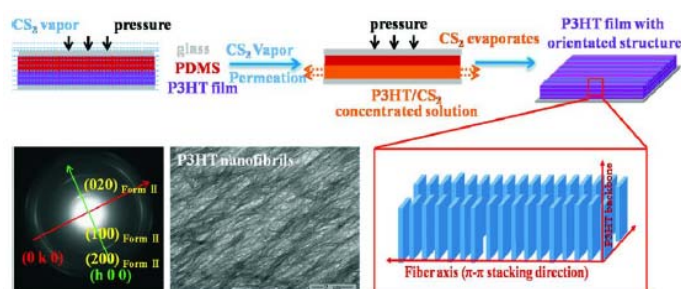
Jiangang Liu, Yue Sun, Xiang Gao, Rubo Xing, Lidong Zheng, Shupeng Wu, Yanhou Geng, Yanchun Han*

Langmuir, 27(7), 4212-4219, 2011

具有 π 共轭体系的 P3HT 等材料其本征电导率较高，同时能够进一步功能化，因此作为潜在的电子材料及光电材料在晶体管、发光二极管等方面有巨大的潜在应用。目前旋涂仍为制备聚噻吩薄膜所普遍采用的手段，旋涂成膜后薄膜内部晶体呈各向同性排列，晶体间存在

大量晶界，严重限制了载流子的迁移。为降低晶界数量，充分利用 P3HT 各向异性的电学性能，人们通过外力诱导、基底诱导、超分子自组装及空间受限等一系列方案控制 P3HT 晶体或分子的排列，使得薄膜中 P3HT 分子主链与载流子传输方向平行，提高薄膜迁移率。然而聚噻吩为半晶性聚合物，沿分子主链方向将会出现结晶片层与非晶区的周期性排列，在一定程度上降低了取向薄膜能够减少晶界数量这一优势。

为了进一步降低晶界在传输路径上出现的几率提高载流子的迁移率，韩艳春组提出利用 P3HT 不同晶型结晶特点及成膜过程中溶剂定向挥发效应制备出 π - π 堆叠方向与 P3HT 晶轴方向相平行的高取向度薄膜。由于分子间耦合作用，这种 π - π 分子堆叠可持续几微米，甚至几十微米！大大降低了沿 π - π 堆叠方向上的晶界数量。成膜过程如图所示：



在 CS₂ 蒸汽氛围内缓慢成膜条件下，P3HT 分子将形成 Form II 晶型。采取 Form II 晶型的晶体生长过程为成核生长控制。成膜过程中，由于 P3HT 液膜受上下玻璃基底的限制，溶剂只能通过 PDMS 由中心向四周定向挥发。因此装置中心部位的 P3HT 将优先析出，聚集成核。随着溶剂持续定向挥发，外围 P3HT 也逐渐定向扩散并析出，通过分子间 π - π 堆叠作用粘附到 P3HT 晶核上实现 P3HT 晶体的一维生长。经过计算薄膜的有序参数高达 0.97！

22. Large-scale and highly oriented liquid crystal phase in suspensions of polystyrene-block-poly(l-lactide) single crystals

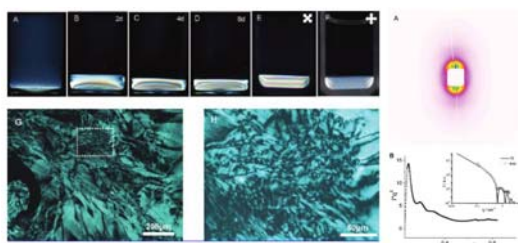
Chunbo Jiang, Zongbao Wang, Haiying Huang, Tianbai He*

Langmuir, 27(8), 4351-4357, 2011

介观尺度的自组装由于其在制备新材料中具有重要的意义，而得到了人们的广泛关注和研究。相比于球形粒子，各向异性的胶体粒子能形成更加丰富复杂的介观尺度有序结构，因而具有重要的理论和应用价值。目前所面临的挑战在于，如何能够有效调控粒子的组装过程使之形成规整有序的结构。众所周知，熵在介观尺度的自组装中往往占据主导地位。理论和实验均证实，纯硬棒或硬片体系，仅靠熵的作用就能形成液晶有序的结构。就片状粒子而言，目前只有几种无机粘土片体系得到了相对广泛的研究，更加丰富的模型体系还需有待建立。

嵌段共聚物单晶是一种典型的片状粒子，并且具有三明治型的独特结构。前人通常将单晶用于研究聚合物的晶体结构或者研究结晶的机理，很少将其作为一种胶体粒子来用。在本工作中，我们利用嵌段共聚物单晶作为模型粒子，来构筑大面积、宏观高度取向的液晶有序结构。

我们采用自晶种溶液结晶的方法，制备了量多、大小均匀的聚苯乙烯-左旋聚乳酸嵌段共聚物单晶。在聚苯乙烯的良溶剂中，由于系留的聚苯乙烯分子的体积排斥作用，单晶能够形成稳定的分散体系而不发生快速的聚集沉降。该分散体系能够缓慢发生相分离，形成稀的上层相和稠的下层相。在正交偏振光下，下层相呈现多彩的横向干涉条纹，证明下层相具有液晶有序的结构。同时其在偏光显微镜下还呈现典型的液晶纹影织构。小角 X 射线散射证明此液晶相具有约 70 纳米的周期性结构，并且单晶平行与水平面排列。这种大面积高度取向的液晶结构在无机粘土片体系中很难得到。我们认为熵、单晶间的侧向吸引作用和重力三者的相互配合，是形成该结构的主要原因。



Langmuir, 2011, 27, 4351.

嵌段共聚物单晶这一新的模型体系，克服了无机粘土片在直径和厚度上的多分散性，能够形成更加规整的周期性结构。聚合物易于刻蚀的特点，使得这种大面积的规整结构在制备各向异性多孔材料中，具有潜在的价值。另外，该体系也为研究各向异性胶体粒子的相转变问题提供了新的模型。

23. pH/temperature-responsive behavior of amphiphilic block copolymer micelles prepared using two different methods

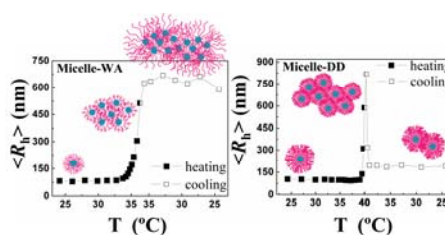
Jun Mao, Shuqin Bo*, Xiangling Ji*

Langmuir, 27(12), 7385-7391, 2011

嵌段型聚电解质由亲水的聚电解质段和疏水的高分子段组成，同时具有聚电解质、嵌段共聚物和表面活性剂的结构特征，这使得它们在水溶液中可以自组装形成胶束、囊泡等功能性结构；更为重要的是，嵌段型聚电解质胶束作为环境敏感体系的典型代表，在受到外界刺激（如温度、pH 值等）时会表现出显著的响应行为，其作为天然高分子模型体系的理论研

究具有重要的意义和价值。然而，针对这种类型胶束在双重或多种环境变化下的溶液行为以及不同的胶束制备方法对溶液行为的影响的系统研究依然不多。

基于此，我们用两种不同的方法制备嵌段型聚电解质 PLLA-*b*-PDMAEMA 胶束，由加水法得到 Micelle-WA，由直接溶解法得到 Micelle-DD。在不同 pH 值、一个升降温循环中，采用动态和静态光散射研究了 Micelle-WA 和 Micelle-DD 的响应行为。体系中，静电相互作用、氢键和疏水相互作用三者并存。(1) pH = 6.2 时，Micelle-WA 和 Micelle-DD 在升降温循环中几乎没有变化，强的静电斥力和氢键保持了胶束的稳定；(2) pH = 7.4 时，静电斥力大幅减弱，升温过程中，Micelle-WA 和 Micelle-DD 轻微收缩，降温后恢复原状。(3) pH = 8.3 和 8.6 时，壳层链段之间的相互作用 (E_{corona}) 和壳层/溶剂之间的界面能 ($E_{\text{interface}}$) 这两项成为影响胶束体系自由能的最主要因素。升温过程中， $E_{\text{interface}}$ 增加，体系为降低自由能，强烈的疏水相互作用驱使 Micelle-WA 和 Micelle-DD 在高于转变温度时从单个胶束聚集成团簇。Micelle-WA 和 Micelle-DD 此时的不同之处在于，Micelle-WA 的转变温度比 Micelle-DD 低，而且 Micelle-WA 比 Micelle-DD 花更多时间从胶束聚集成团簇。降温过程中， E_{corona} 增加，氢键恢复并驱使胶束团簇分离。Micelle-WA 的团簇经历一个极其缓慢的动力学过程，互相缠结的长 PDMAEMA 链无法自行解开，团簇解离困难；Micelle-DD 的团簇却经历一个快速的动力学过程，大的团簇很容易解离成小的团簇。溶液行为的不同反映在结构上存在差异：Micelle-WA 壳层的 PDMAEMA 链能完全被水溶剂化，而 Micelle-DD 壳层的 PDMAEMA 链只有外围的小部分溶剂化。因此，对于具有较高的玻璃化转变温度或者结晶温度的成核链段的嵌段共聚物而言，采用不同的胶束制备方法会导致胶束的结构不同。这些结果加深了人们对该类型聚合物胶束化及其溶液行为的认识。



Langmuir, 27(12), 7385-7391(2011).

24. Structure of ABCA tetrablock copolymer vesicles and their formation in selective solvents: A monte carlo study

Jie Cui, Wei Jiang*

Langmuir, 27(16), 10141-10147, 2011

聚合物囊泡具有独特的中空膜结构，近年来一直受到众多科学家的广泛关注与研究。聚合物囊泡的膜结构通常可以分为三层，即内外两个亲水层以及处于二者之间的疏水层。如果忽略囊泡膜曲率的影响，那么绝大多数囊泡相对于它们的疏水层而言具有对称结构，也就是囊泡的内外表面由相同的亲水嵌段构成。这一对称性使得囊泡具有相同的内外溶液环境。然而，在一些实际应用领域（如药物的输运与靶向定位等），具有非对称层结构的囊泡更具应用价值。目前在调控囊泡的非对称层结构的实验研究方面人们已取得重大进展。研究表明，溶液的 pH 值以及亲水嵌段的长度对于不同亲水嵌段在囊泡内外表面的分布有着至关重要的影响。然而由于受实验条件以及表征手段的限制，人们在寻找除链长以外其他能够影响囊泡层结构的因素方面还面临许多困难，并且在探索囊泡微观结构及其形成过程等方面还很难做到实时在线观测。此外，有关 ABCA 四嵌段共聚物在 A 嵌段的选择性溶剂中自组装行为的实验研究已见报道，对于该类四嵌段共聚物相行为的认识还有待进一步深入。

基于此，我们采用 Monte Carlo 模拟方法研究了 ABCA 四嵌段共聚物在 A 嵌段的选择性溶剂中自组装囊泡形成的动力学过程，考察了影响囊泡非对称疏水核结构的主要因素。模拟结果表明疏水嵌段 B 与 C 的链长比和疏水性差异是决定囊泡核结构的两个因素：疏水性较强的嵌段倾向于形成囊泡疏水核的内表面，这一模拟结果与已知的实验结果相一致；而当疏水嵌段链长较长时，该嵌段也倾向于形成囊泡疏水核的内表面，具体模拟结果如图 1 所示。此外对囊泡及其疏水核结构形成过程的研究揭示了囊泡的形成过程与两种疏水嵌段的链长比和疏水性强弱无关，并且疏水的核结构是在囊泡形成后通过高分子链在囊泡膜内的迁移形成的。更进一步，通过统计高分子链在囊泡膜内的堆砌方式（即 loop 方式和 bridge 方式）随时间的改变，我们给出了通过实验难以观测的高分子链在囊泡膜内的微观迁移方式。

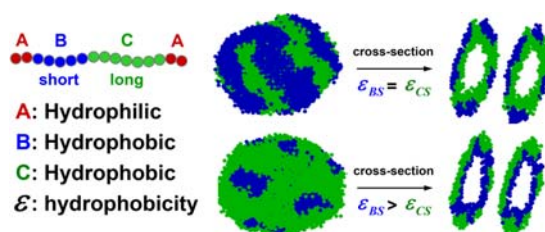


图1. ABCA两亲性四嵌段共聚物在A嵌段的选择性溶剂中所形成的囊泡

以上模拟结果不仅为人们提供了具有非对称层结构的囊泡状胶束在形成过程中微相行为的新认识，还为结构可控囊泡的制备提供了科学依据。

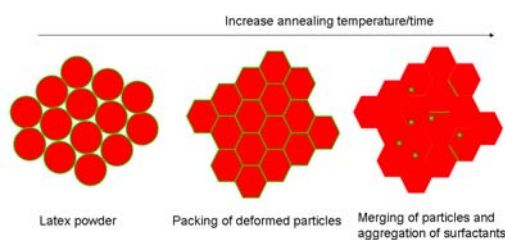
25. Structural reorganization of a polymeric latex film during dry sintering at elevated temperatures

Xuelian Chen, Stefan Fischer, Zhiyong Yi, Volodymyr Boyko, Alexandre Terrenoire, Frank Reinhold, Jens Rieger, Xiuhong Li, Yongfeng Men*

Langmuir, 27(13), 8458-8463, 2011

高分子乳胶通常是指高分子微球分散在水中的体系，该体系中不含有易挥发的溶剂(VOC)，对环境十分友好，因此被广泛应用于涂料、纸张涂层、粘结剂等行业。作为涂料和粘结剂使用的乳胶其成膜过程直接决定材料的性能。一般认为乳胶膜的形成需要经历三个阶段：I)水份蒸发和粒子堆砌，II)粒子形变，III)粒子间的分子链互扩散。乳胶是否能形成一张均一的、连续的膜主要取决于第二和第三阶段的进行。而由于表征手段受限及这两个过程的复杂性，至今还没有形成统一的观点。

基于此本文采用同步辐射小角 X 射线散射技术研究了高分子乳胶膜在热处理过程中分子链扩散行为及结构演化过程。实验中用到的乳胶为玻璃化转变温度为 63°C 的聚苯乙烯丙烯酸丁酯共聚物。室温下获得的乳胶膜的结构为面心立方晶体结构(FCC)。当乳胶膜在 80°C 下退火时，乳胶粒子会发生完全形变从而导致粒子间的空隙消失。有趣的是，我们的实验结果表明 FCC 的晶体结构不仅没有遭到破坏反而质量得到提高。也就是说，乳胶膜的退火诱导了晶粒中的粒子发生重排。这一点可以从(111)和(220)晶面的相对衍射强度与理论曲线的不符合得到证实。当退火温度升高到 110°C 时，随着退火时间的增加，FCC 晶体对应的衍射峰会逐渐消失取而代之的是在散射矢量 q 增加的方向(0.3-0.5 nm⁻¹)上特征信号的出现。通过分析和理论拟合发现这个散射信号来源于乳胶粒子表面膜材料的聚集体(如图所示)。这是因为在退火的过程中粒子间的分子链扩散的发生导致粒子表面的膜材料破裂并逐渐形成聚集体而分散在乳胶膜中。拟合结果表明聚集体的尺寸会随着退火时间的延长而逐渐增大。当退火温度升高到 170°C 时，聚集体和乳胶膜之间完全发生相分离而导致散射信号消失。



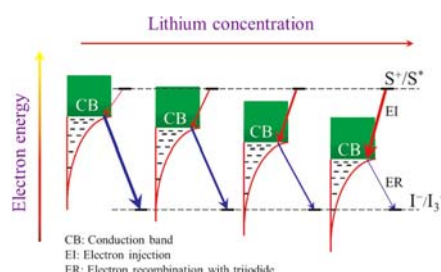
Langmuir, 27, 8458-8463, (2011)

26. Lithium-modulated conduction band edge shifts and charge-transfer dynamics in dye-sensitized solar cells based on a dicyanamide ionic liquid

Yu Bai, Jing Zhang, Yinghui Wang, Min Zhang*, Peng Wang*

Langmuir, 27(8), 4749-4755, 2011

在染料敏化太阳电池中锂离子可以对二氧化钛/染料/电解质界面进行有效的热力学调控，进而控制相关的界面电荷转移动力学。本工作中，我们使用具有自主知识产权的钌基染料 C106，通过优化二氰基亚胺基离子液体电解质中碘化锂与 1-乙基-3-甲基咪唑碘的浓度比例，获得了标准 AM1.5G 测试条件下 8.4% 的功率转换效率。进一步地，我们利用瞬态吸收/发射光谱和电阻抗技术系统研究了电解质中锂离子对二氧化钛导带底移动以及电荷转移动力学的影响。实验及分析结果表明，随着离子液体电解质中锂离子浓度的逐渐增加，二氧化钛导带底逐渐下移，从而主导了器件开路电压的连续降低。但是这种导带底的下移增加了染料/二氧化钛界面的热力学驱动力，有利于快速的电子注入过程；另外，导带底的下移抑制了二氧化钛中电子与电解质中碘三离子的界面电荷复合过程，而这对器件的开路电压具有正贡献。我们的工作为进一步的高性能离子液体电解质的设计提供了指导。



27. Bipolar heteroleptic green iridium dendrimers containing oligocarbazole and oxadiazole dendrons for bright and efficient nondoped electrophosphorescent devices

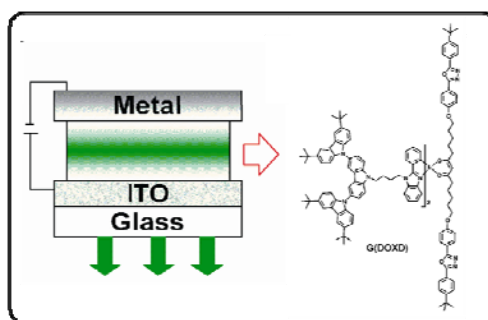
Lingcheng Chen, Junqiao Ding*, Yanxiang Cheng, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang

Chem.- Asian J., 6(6), 1372-1380, 2011

金属有机配合物用作磷光电致发光材料，可以同时利用单线态和三线态激子发光，其理论内量子效率可达 100%。但磷光金属有机配合物应用于有机/高分子电致发光器件必须与主体材料 (Host) 同时使用，因此存在两个关键问题：主体材料依赖性和掺杂浓度依赖性。树枝状磷光分子 (Phosphorescent Dendrimer)，由于树枝对于中心发光核的隔离和包封作用，可以减少或消除分子间的浓度淬灭效应，抑制相分离，并且器件制备工艺可以采用旋涂等低成本的加工方式，是有机电致发光领域最有潜力的发展方向之一。而现有的树枝状磷光分子多为均配型，存在反应条件苛刻，产率低等缺点，并且仅能引入单级树枝，不利于从分子角度对载流子传输平衡进行调节。

为了保持树枝状磷光分子的上述优点并解决均配型材料存在的问题，王利祥课题组以树枝状铱配合物为主要研究对象，提出了双极异配型树枝状铱配合物的设计思路，发展了合成

条件温和、产率高，又具有非掺杂特性的溶液加工型双极铕磷光配合物材料体系，即设计与合成中心核单元为经典异配型高效铕磷光金属配合物，通过柔性链将兼具主体材料和空穴传输作用的咔唑单元引入第一配体，而将具有电子传输性质的噻二唑单元引入辅助配体（乙酰丙酮），柔性链的连接能够保持中心核单元的相对独立性，外围壳单元（Dendron）既发挥通常树枝状分子的分子隔离和包封效应，又起到主体材料和实现载流子传输平衡功能的作用，为发展溶液可加工型双极非掺杂高效磷光金属配合物提出了新途径。具体结构如图所示：



器件评价结果表明：基于 G(DOXD)的双层非掺杂器件的最大电流效率达到了 25.5 cd/A (外量子效率： 7.4%)，最大亮度达到了 33, 880 cd/m²,该性能分别是不含噻二唑单元的单级材料的 1.5 和 2 倍。这是国际上首次通过异配双极树枝状铕配合物实现高效的非掺杂电致发光器件。

28. Adhesive lithography for fabricating organic electronic and optoelectronics devices

Zhe Wang, Rubo Xing*, Xinhong Yu, Yanchun Han

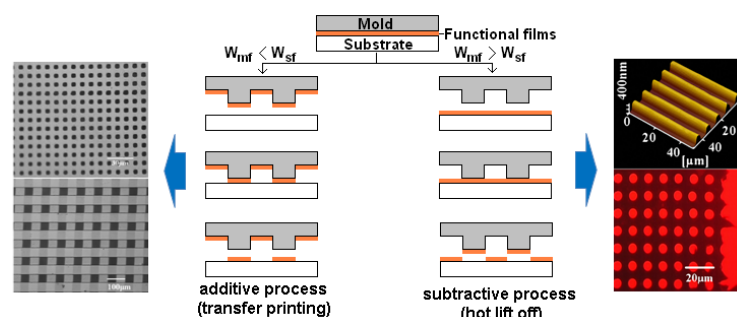
Nanoscale, 3(7), 2663-2678, 2011

有机光电材料与器件因为具有材料性能可调且选择范围宽、易于低成本大面积加工、兼容柔性基底等特点而成为近年研究的热点。随着有机光电材料研究的深入和材料性能的提高，有机光电器件的实际应用成为可能。研究中采用的基于硅基电子的器件加工和组装技术不能突出有机光电材料易于低成本大面积加工的特点，且其湿法加工过程会严重损坏有机光电材料性能。基于此，研究者开发了一系列适用于有机光电薄膜沉积和图案化的高效低成本加工方法，其中基于界面粘附功的图案化技术由于其适用于三明治型多层光电器件结构、干法加工过程和适用于多种薄膜材料而成为十分具有应用潜力的图案化技术。

本文综述了以本研究组开发的微传递打印和热剥离图案化技术为代表的基于界面粘附功的加法和减法图案化技术。加法图案化过程是将模板表面的功能薄膜选择性转移到目标基底上并实现图案化。其可采用辊对辊的印刷图案化方式，并已实现了最高达到纳米级的图案

化效果。本研究组开发的微传递打印技术采用具有低表面能的聚二甲基硅氧烷作为模板，可实现刚性和柔性基底上金属和聚合物薄膜的转移图案化，并制备了多层金属薄膜，为逻辑电路加工提供了基础。减法图案化是利用高表面能模板将沉积到底基上的薄膜选择性移除，从而实现基底表面的薄膜图案化。热剥离技术首次采用具有高表面能的环氧树脂制备模板，实现了干法过程对真空蒸镀有机半导体小分子薄膜的图案化，有效保护了有机半导体材料性能。通过采用可弹性形变的基底，也实现了精度达到微米级的聚合物薄膜的热剥离图案化，并与微传递打印过程结合，实现了简单有机光电器件的印刷图案化和电学性能测试。

随着有机光电材料和器件研究的进展，基于界面粘附功的图案化技术将会在实际应用中发挥作用。当前，新的表面能和模量可控的模板材料的开发，及与之配合的高速印刷图案化工艺将是进一步开发和实现以上技术应用的关键。



29. Low temperature and low toxicity synthesis of highly luminescent CdSe/CdS core-shell nanocrystals in a two-phase system

Xiaobo Ma, Wei Nie, Daocheng Pan, Xiangling Ji*, Ce Wang*, Wanjin Zhang

Crystengcomm, 13(16), 5243-5249, 2011

核壳结构量子点不仅能有效地钝化核量子点表面的阴离子，大幅度地提高量子点的发光效率，还能增加量子点的化学稳定性和热稳定性。目前对无机核-壳结构半导体量子点的合成方面主要集中在:(a)合成方法和原料的改进，(b) 核材料的变化，(c) 壳层材料的变化与优化，(d) 核壳结构的衍变等方面。其目的是使合成路线绿色经济，操作简单，可以进一步提高量子效率，并降低量子点整体的毒性，能够很好地驾驭其光电子性质等。

本文发展低温两相法，即在低温搅拌条件下，采用庚烷/水为两相反应体系。该方法反应温度较低，且庚烷作为有机相，避免了有机磷配体的使用，使反应毒性降低，是一种既绿色又经济的合成方法。合成的 CdSe/CdS 核-壳结构量子点具有高的结晶度，窄的尺寸分布，量子点的荧光量子效率在 20-73%，而且实现蓝光到绿光的发射，发光纯度较高（见图 1）。同

时还研究了核的大小和壳层厚度对发光量子产率及荧光寿命的影响规律：（1）具有相同 CdS 壳层厚度的 CdSe/CdS 核-壳结构量子点，随着 CdSe 核量子点尺寸增加，它的荧光量子产率呈下降的趋势，同时荧光寿命逐渐缩短；（2）具有相同尺寸的 CdSe 核的 CdSe/CdS 核-壳结构量子点，随着 CdS 壳层厚度的增加，其荧光量子产率呈先升高后降低的趋势，同时荧光寿命逐渐缩短。

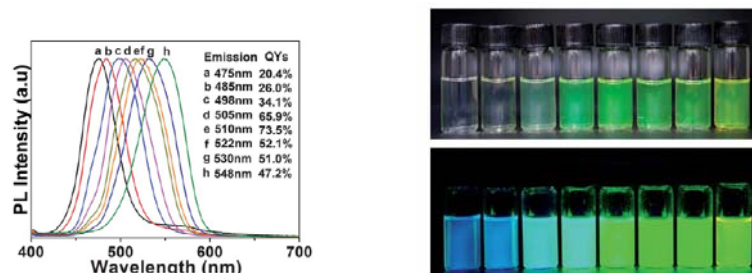


图 1 CdSe/CdS 核壳量子点荧光发射光谱（左图）及在室温紫外激发下的照片（右图）

30. Effects of carrier trapping and scattering on hole transport properties of N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine thin films

Bixin Li, Jiangshan Chen, Yongbiao Zhao, Dezhi Yang, Dongge Ma*

Org. Electron., 12(6), 974-979, 2011

在有机发光二极管（OLED）中，空穴和电子的复合几率是影响器件发光效率的重要因素。通常情况下，空穴的数量在发光层中多于电子的数量，从而导致较低的复合几率。因此利用掺杂改变空穴传输层的迁移率，调节空穴到达发光区域的时间，可提高空穴和电子的平衡，进而提高器件效率和寿命。

本文研究了陷阱（m-MTDATA）和散射（Alq₃ 和 TCTA）两类掺杂剂对于空穴传输材料 NPB 电荷传输特性的影响，对这两类掺杂剂的作用机理以及对发光器件性能的影响进行了深入探讨，利用变温 *I-V*、*C-f*、导纳法研究了掺杂薄膜的负电容特性、迁移率变化以及总的陷阱密度。研究表明：1、陷阱和散射都会降低薄膜的空穴迁移率，但陷阱对空穴迁移率的影响要强于散射的作用。2、引入陷阱作用后，增大了体系总的陷阱密度，对电荷的俘获能力增强，由于俘获和去俘获作用增大了载流子的渡越时间，因而使得空穴传输能力大大降低；引入散射作用后，由于体系中产生的正向势垒的作用阻碍电荷传输，载流子在传输过程中会与掺杂剂分子碰撞，不断地遭到散射，增加了载流子传输过程中的距离，而本征材料中跳跃传输的载流子也会受到强烈的散射作用，因此掺杂低浓度的散射体对空穴传输影响较小。3、由于陷阱掺杂剂明显降低了 NPB 的空穴传输能力，使得发光区的空穴和电子数量更加平衡，

物链末端或者在次末端的己烯单元可能抑制了乙烯和己烯的进一步插入，而且促进了异构化或重排过程。

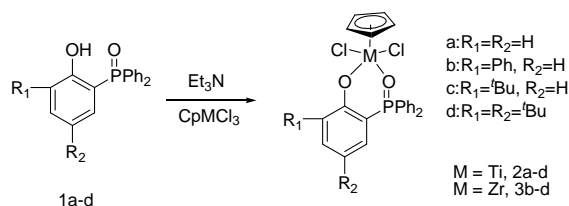
特色与创新点：发明了一系列高活性高热稳定性的钒系烯烃聚合催化剂，利用这些催化剂催化乙烯(共)聚合可以得到高分子量的聚合物。

32. Synthesis and characterization of novel half-metallocene-type group IV complexes containing phosphine oxide-phenolate chelating ligands and their application to ethylene polymerization

Jingyu Liu, Sanrong Liu, Baixiang Li, Yanguo Li, Yuesheng Li*

Organometallics, 30(15), 4052-4059, 2011

聚烯烃是一类量大、面广的高分子材料。本项目对过渡金属催化剂及其催化烯烃聚合反应进行创新性研究。最近，我们研究组设计并合成出一系列含酚-膦酰配体的第四族半茂型烯烃聚合催化剂 $\text{CpMCl}_2[2\text{-R}_1\text{-4-R}_2\text{-6-P(=O)Ph}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{Ti}$, 2a: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$; 2b, $\text{R}_1 = \text{Ph}$, $\text{R}_2 = \text{H}$; 2c, $\text{R}_1 = \text{'Bu}$, $\text{R}_2 = \text{H}$; 2d, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{'Bu}$; $\text{M} = \text{Zr}$, 2e, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{'Bu}$)。所得配合物可用核磁、元素分析、质谱等手段进行表征。配合物的结构可用 X-ray 得到进一步证实。钛复合物采用五配位，扭曲三角锥型。锆复合物采用六配位扭曲八面体结构，其中赤道位置由配体中两个氧原子及两个氯原子占据；环戊二烯基及 THF 分子中的氧占据轴线位置。在改性甲基铝氧烷 (MMAO) 作用下，这些钛复合物可催化乙烯聚合，得到高分子量均一分布的聚乙烯。锆催化剂在高温下 ($75\text{-}100^\circ\text{C}$)，展示出相当高的催化活性(最高活性可达 $5860 \text{ kg/mol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h}$)。



除了 MMAO 之外，我们也研究了半茂锆催化剂与 $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ 组成的催化体系催化乙烯聚合行为。结果发现，一些催化剂在 $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ 作为助催化剂时不仅比 MMAO 体系具有更高的活性(最高活性可达 $13300 \text{ kg/mol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h}$)，还具有相当好的热稳定性。此催化体系，在 100°C 下也没有失活。

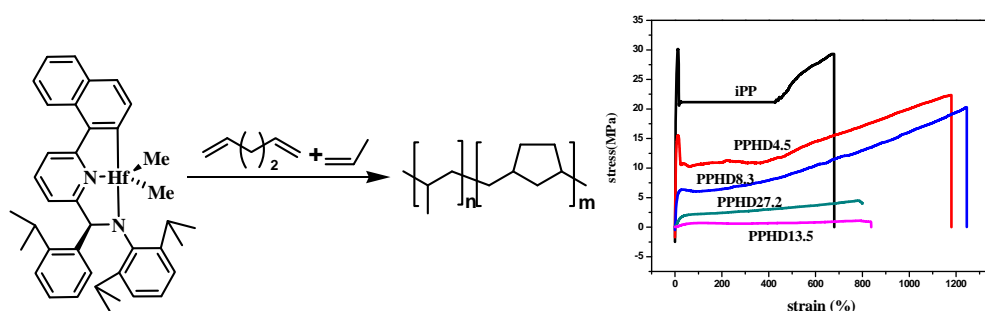
从工业化角度来看，催化剂高温高活性的性质是非常重要的。因此，我们报道的这一类半茂锆催化剂是非常具有应用前景的一类催化剂。

33. Random copolymers of propylene with 1,5-hexadiene containing only cyclopentane units in main chain and tailoring structure and mechanical properties of the copolymers

Xincui Shi, Xiaoyan Tang, Yuesheng Li*

Polymer, 52(14), 3053-3058, 2011

聚烯烃研究领域的显著突破就是可以通过修饰催化剂的结构来控制聚合物的立体化学结构和组成,从而最终调控聚合物材料的使用性能等规。环烯烃共聚物具有许多优异的性能,例如良好的热稳定性和化学稳定性、高硬度或良好的柔韧度、高透明性以及优异的绝缘性。通过控制聚合物中环的结构可以在较宽的范围内调控聚合物性质。合成分子链中带有环状结构聚烯烃的一种方式是在乙烯或者丙烯与 α, ω -双烯烃的共聚合。我们利用这种非茂钪催化剂研究丙烯与 1,5-HD 的环化共聚合反应行为,以期获得综合性能优异的改性聚丙烯材料。



研究表明环化率可达到 100%, 催化活性高达 $2.57 \text{ kg}/\text{mmol}_{\text{Hf}}\cdot\text{h}\cdot\text{ba}$, 生成高分子量、均一分子量分布的共聚物。我们利用高温核磁技术表征了共聚物的微观结构, 分析结果表明聚合物中没有悬挂双键, 1,5-HD 完全是以环化的方式插入的, 改变单体配比, 聚合物的环化结构单元含量连续可调。我们分别利用 Fineman-Ross, Kelen-Tüdös 和 inverted Fineman-Ross 方法计算了丙烯和 1,5-HD 的竞聚率, 三种方法计算的结果比较相符, $r_1 r_2 < 1$, 且 $r_1 r_2$ 接近于 1, 表明所得到的聚合物为无规环化共聚物。同时利用 WAXS 和 ASTM D1708 采用轴向拉伸测试技术分析不同结构组成聚合物的结晶与力学性能。应力-应变实验结果表明, 改性聚丙烯的性质随链结构的变化可以在塑性材料、热塑性材料以及弹性体之间转变。

34. Synthesis and characterization of red light-emitting electrophosphorescent polymers with different triplet energy main chain

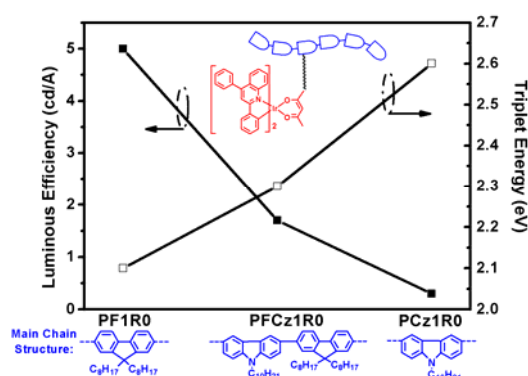
Zhihua Ma, Junqiao Ding*, Yanxiang Cheng, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang

Polymer, 52(10), 2189-2197, 2011

近年来, 在有机电致发光领域, 电磷光聚合物受到越来越广泛的关注, 因为该类材料既结合了小分子磷光材料可以同时利用单线态和三线态激子进而实现高效率的优点, 又具有聚

合物材料溶液可处理，器件制备工艺简单的优点。同时，这种将磷光配合物通过化学键连接到聚合物主链或者侧链的方式，也避免了在将两者物理共混的体系中极易发生相分离致使器件效率随着电流密度的增大衰减非常快的缺点，更有利于实际应用。

而红光电磷光聚合物材料是目前研究最为广泛的体系，并且一般选用三线态能级 (E_T) 与红光配合物($E_T = 2.1 \text{ eV}$)相近的聚芴为主链，而主链三线态能级的高低及其载流子传输性能对于材料性能的影响却研究较少。针对这一问题，王利祥课题组设计合成了以 2,4-二苯基喹啉的红光铱配合物为侧链，以具有不同三线态能级的聚芴(PF, $E_T = 2.1 \text{ eV}$)，芴和咔唑交替共聚物(PFCz, $E_T = 2.3 \text{ eV}$)和聚咔唑(PCz, $E_T = 2.6 \text{ eV}$)为主链的红光电磷光聚合物，其具体结构如图所示：



当配合物含量均为 1 mol%时，基于 PF, PFCz 和 PCz 为主链的材料其简单单层器件的电流效率分别为 5.0, 1.7 和 0.3cd/A。电化学测试和单载流子器件结果表明，随着咔唑单元的引入，材料的最高已占轨道 (HOMO) 能级随之升高，这样在电致发光过程中，发光层的空穴电流就会显著增大，进而导致载流子传输不平衡，使器件性能下降。研究表明对于电磷光聚合物材料，并不是主链的三线态能级越高越好，而发光层的载流子传输平衡也起着十分重要的作用，该工作为红光电磷光聚合物材料的设计合成提出了一条新的原则。

35. High power efficiency tandem organic light-emitting diodes based on bulk heterojunction organic bipolar charge generation layer

Yonghua Chen, Jiangshan Chen, Dongge Ma*, Donghang Yan, Lixiang Wang, Furong Zhu*

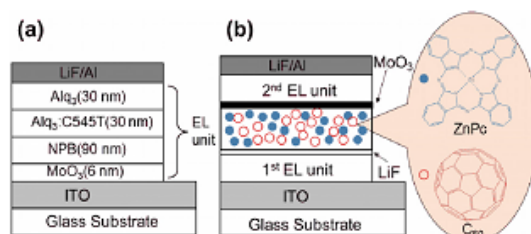
Appl. Phys. Lett., 98(24), 243309, 2011

有机半导体体异质结是将两种不同性质的半导体材料按一定的比例共混在一起的一种结构，它被广泛应用于有机太阳能电池中。由于有机半导体体异质结能够有效地实现光生载流子的分离，可有效提高有机薄膜太阳能电池的性能，目前几乎所有高性能有机太阳能电池

都是基于这种体异质结结构。在太阳能电池中，光照产生电子空穴对，电子空穴对在电场作用下分离和传输，最终产生电流，它属于“光生载流子”的过程。

叠层有机发光二极管（tandem OLED）是用电荷产生层将多个发光单元串联起来的一种发光器件。其中电荷产生层的工作原理与太阳能电池的“光生载流子”的原理有些类似，不同的是电荷产生层的电子空穴对是在电场激发下产生的，属于“电生载流子”过程。理论上，用来制备太阳能电池的有机半导体体异质同样可以用作叠层 OLED 的电荷产生层。

本论文用有机太阳能电池中常用的 C_{60} :ZnPc 体异质结作为叠层 OLED 的电荷产生层，不但实现了叠层器件电流效率的成倍叠加，而且功率效率也实现了近乎 2 倍的提高。通过电容-电压特性和表面形貌研究，我们发现 C_{60} :ZnPc 体异质结的电荷产生能力具有浓度和厚度依赖性。与传统电荷产生层相比，这种体异质结电荷产生层的优点在于能够增加异质结中两种有机半导体材料的接触几率，使得它们之间的电荷转移更加充分，如此能够产生更多的电荷。通过分别引入 MoO_3 和 LiF 作为空穴和电子注入层，使得产生的电荷能够有效地注入到相邻的两个发光单元中，从而实现发光效率的大幅提高。这种用有机半导体体异质结作为叠层 OLED 电荷产生层的方法不但能够提高 OLED 的发光效率，而且能够改善器件的稳定性，对发展高效稳定的实用化 OLED 具有重要意义。



36. Enhanced stability of zinc oxide-based hybrid polymer solar cells by manipulating ultraviolet light distribution in the active layer

Shuyan Shao, Jian Liu, Baohua Zhang, Zhiyuan Xie*, Lixiang Wang

Appl. Phys. Lett., 98(20), 203304, 2011

有机/无机杂化光伏电池由于集成了聚合物的可溶液加工特性和金属氧化物的高导电特性的优点，引起了学术界的广泛关注。在众多无机金属氧化物中，氧化锌纳米晶因其具有无毒、易加工合成等优点而被广泛的应用于有机杂化电池中。但是基于氧化锌纳米晶的有机/无机杂化电池在白光照射下稳定性较差，极大地限制了该类型光伏电池的应用。

本文工作在揭示造成聚合物/氧化锌杂化体系光伏电池稳定性差的机理以及改善其稳定

性的方法等方面开展了系统的研究工作。研究表明,紫外光照射是引起聚合物/氧化锌体系杂化电池不稳定性的根本原因。在紫外光照条件下,氧化锌纳米粒子的导电率急剧升高,最终产生大的漏电流,是器件丧失光伏特性。在滤掉紫外光的情况下(with UV filter),所有器件均表现出了较好的稳定性,光伏器件在光照十分钟之后仍表现出 90%的短路电流和 89%的开路电压,而填充因子基本保持不变。

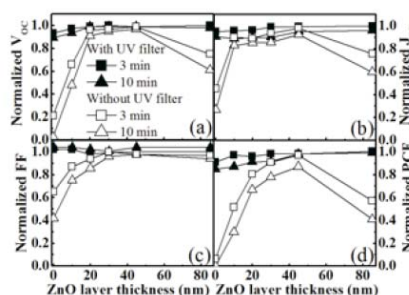


图 1 Normalized V_{OC} , J_{SC} , FF, and PCE of hybrid solar cells with different thicknesses of ZnO optical layer after 3 and 10 min simulated solar light exposure with or without UV filter.

我们提出在光伏器件结构中引入一层氧化锌层(位于光敏层和金属阴极之间)作为光学层来调控紫外光在光敏层中的分布,实现提高器件稳定性的目的。光场模拟结果显示在引入 45nm 氧化锌作为光学层时,光敏层中的紫外光分布最小。器件结构显示:在紫外光存在的条件下(without UV filter),未使用 ZnO 光学层的光伏电池表现出很差的稳定性,在光照 10 分钟后,开路电压、短路电流、填充因子和能量转换效率分别下降到初始值的 2.6%、26.8%、42%和 0.3%。此时,器件已经基本丧失光伏特性。当在光敏层和阴极之间引入 45nm 厚的 ZnO 层后,光伏电池持续光照 10 分钟,填充因子几乎不变,开路电压和短路电流也能分别保持在初始值的 97%和 92%,能量转换效率维持在初始值的 87.1%,光伏电池的稳定性得到了明显改善。这项工作为解决氧化锌基杂化光伏电池的稳定性提供新的途径。

37. Spectroscopic study on water diffusion in aromatic polyamide thin film

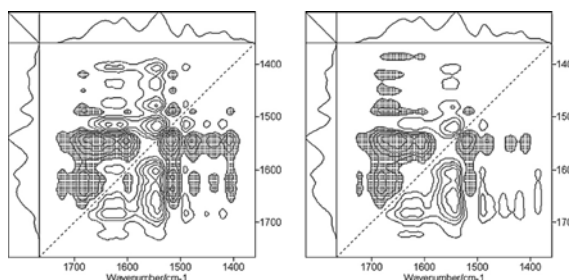
Ying Jin, Wei Wang, Zhaohui Su*

J. Membrane Sci., 379(1-2), 121-130, 2011

反渗透膜已被广泛地应用于海水淡化、污水处理等各领域,TFC(thin-film-composite)反渗透复合膜是目前最成功的工业用反渗透膜之一,其中起着海水淡化作用的脱盐层中最常用的材料是通过界面聚合所制备的芳香聚酰胺MPTA (poly(metaphenylene trimesamide))。聚酰胺层在反渗透过程中起着关键性的作用,它决定了反渗透膜的水通量与脱盐率等特性。目前的

研究工作主要集中在进一步提高水通量与脱盐率、增加耐污染性、开发新的聚合物材料以及对现有的薄膜进行物理化学改性等。然而，在渗透过程中至关重要的关于水的扩散过程的细节和聚酰胺膜自身特性对水通量的影响等微观问题却没有得到应有的关注。

在本工作中，我们应用衰减全反射红外光谱方法(ATR-FTIR)和红外透射两种方法实时检测水分子在芳香聚酰胺薄膜中的扩散过程。实验获得了水分子中羟基的弯曲($1765\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$)与伸缩($3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$)振动区间的动态光谱。利用二维相关分析方法对水分子的各个吸收峰进行深入的分析，可以看到位于 1675 、 1635 和 1595 cm^{-1} 三个吸收峰，分别对应与其它分子形成强、中强和较弱的三种氢键相互作用的水分子。三种状态的水分子在吸附过程中的变化顺序如下：首先为与聚酰胺中的C=O和-NH-形成中等强度氢键的水，之后是进入到聚合物微孔中形成较弱作用的氢键的水以及与聚酰胺形成强氢键的水（-CO-HOH-CO-, -CO-HOH-HOH）。



Journal of Membrane Science, 379, 121–130 (2011)

同时，透射红外光谱对水分子的脱附过程的检测结果显示，水分子的脱附顺序与水的吸附顺序刚好相反的。分别对羧酸官能团相对含量不同的两种芳香聚酰胺薄膜中水的扩散过程分析，结果显示水吸附的过程中-NHCO-中的C=O先于-COOH中的C=O发生变化，这可能是因为在薄膜中-NHCO-含量大于-COOH，且-NHCO-可与水形成更稳定的氢键，故-NHCO-会先发生变化。即水分子在扩散过程中，均首先与聚酰胺薄膜中官能团含量较高的酰胺形成氢键，然后与含量较低的羧酸基团中的羰基形成氢键。此外，定量分析了水在羧酸含量不同的芳香聚酰胺薄膜中的扩散系数D值，表明羧酸含量高的聚酰胺薄膜的水通量更大。

38. Highly trans-1,4 selective (co-)polymerization of butadiene and isoprene with quinolyl anilido rare earth metal bis(alkyl) precursors

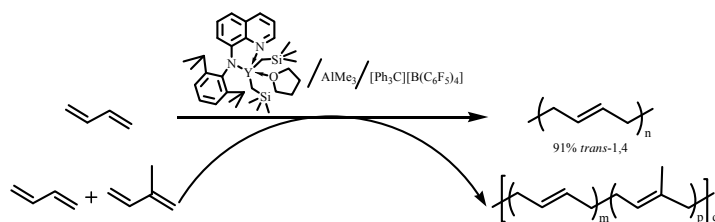
Dongtao Liu, Dongmei Cui*

Dalton T., 40(30), 7755-7761, 2011

聚丁二烯橡胶是目前仅次于丁苯橡胶的世界上第二大通用合成橡胶。具有弹性好、耐磨

性强、耐低温性能好、生热低、滞后损失小、耐屈挠性、抗龟裂性等优点，可与天然橡胶、氯丁橡胶以及丁腈橡胶等并用，在轮胎、胶带、胶管以及胶鞋等橡胶制品的生产中具有广泛的应用。聚丁二烯橡胶可以分为高顺式聚丁二烯橡胶(顺式-1,4 结构 90 %以上,即顺丁橡胶);低顺式聚丁二烯橡胶(顺式-1,4 结构 35 %~40 %,简称 LCBR);高乙烯基聚丁二烯橡胶(1,2 结构 65 %以上);中乙烯基聚丁二烯橡胶(1,2 结构 35 %~65 %)和高反式聚丁二烯橡胶(反式-1,4 结构 65 %以上)。其中，高反式结构的聚丁二烯具有很好的动态性能，如低的滚动阻力和压缩生热、优异的耐屈挠性能等，是发展高性能轮胎的理想胶料。目前用来合成反式聚丁二烯的催化体系主要有铁系、钛系和钒系。稀土配合物催化丁二烯聚合能够得到反式结构聚合物很少，一般更容易得到顺式结构的聚合物。

我们合成的喹啉胺稀土配合物在三甲基铝和有机硼盐的活化下可以高活性催化丁二烯聚合，所得聚合物经核磁确认为高反式结构的聚丁二烯。通过研究不同中心金属的配合物对该聚合反应的影响，我们发现当金属中心为钇时所得聚合物的反式选择性可以达到 91%，增大单体与中心金属的比例可以获得高分子的反式聚丁二烯，并且聚合物的选择性基本不变。



由于反式结构的聚丁二烯为结晶性聚合物，需要通过硫化交联或其他方法阻止其结晶才能作橡胶使用。TPI 在高的硫磺含量下才能得到弹性体，且因过硫会损失某些性能如伸长率和断裂强度等；TPB 则由于高的结晶度和结晶熔融温度而难以采用传统的硫化方法制备弹性体。因此共聚是防止聚合物结晶的一种有效手段。高反式丁二烯-异戊二烯共聚物不仅具有低的压缩生热、优异的耐疲劳性、耐磨性、耐撕裂性以及低温性能，而且其粘着性和生胶强度也很突出，是发展高性能子午线轮胎的理想胶料。我们以喹啉胺基钇催化体系实现了对丁二烯和异戊二烯的反式共聚合，通过对共聚物的热力学性能进行研究发现共聚物的结晶能力随异戊二烯结构单元含量的增大而下降，直至消失。在该共聚反应中，丁二烯单体的竞聚率为 1.11，异戊二烯单体的竞聚率为 0.44。

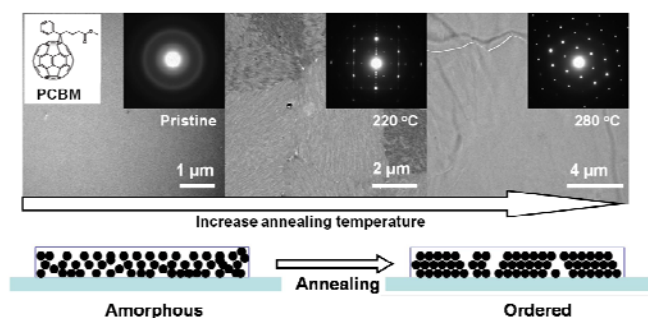
工作创新点主要表现在：1) 合成了一系列喹啉胺基稀土烷基配合物；2) 利用该类配合物在三甲基铝和有机硼盐的活化下可以实现对丁二烯的高反式聚合；3) 利用该体系同时实现了丁二烯与异戊二烯的反式共聚合，通过在聚合物分子链上引入异戊二烯降低了聚合物的结晶能力。

39. Morphology evolution and structural transformation of solution-processed methanofullerene thin film under thermal annealing

Lidong Zheng, Jiangang Liu, Yan Ding, Yanchun Han*

J. Phys. Chem. B, 115(25), 8071-8077, 2011

PCBM 是一种在有机光电领域具有广泛应用前景的富勒烯类衍生物之一，它即可以作为受体材料应用于聚合物太阳能电池中，也可以作为电子传输材料应用于有机场效应晶体管中。在有机光电器件中，载流子是在分子之间进行传输的，因此，最终器件的性能不但取决于材料本身的特性，同样取决于其分子的堆积方式。在以往报道中，PCBM 多数是以无定形态应用于光电器件中的，在无定形态中，分子间作用力弱，不利于载流子的传输，因此，对 PCBM 薄膜表面形貌及凝聚态结构的研究对提高基于 PCBM 的有机光电器件的性能具有十分重要的意义。



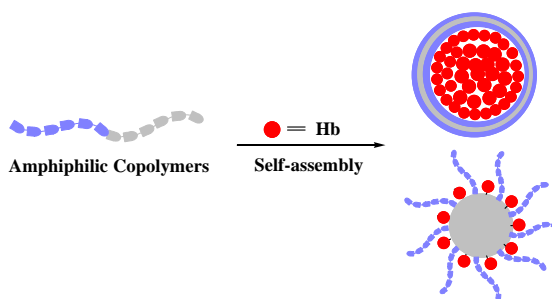
本课题组结合薄膜加工条件的选择及后退火的处理方法，实现了 PCBM 薄膜形貌及微结构的可控。首先，我们发现在热退火条件下，随着退火温度的提高，PCBM 薄膜发生无定形—结晶及结晶—结晶两种结构的转变，前者对应 PCBM 的冷结晶，后者对应 PCBM 晶型的转变；其次，我们发现当退火温度为 220 度时，可以得到具有轴对称形貌的 PCBM 多晶微区，这些多晶微区为未发展完善的 PCBM 球晶，这些晶区相互连接构成整个 PCBM 多晶薄膜，微晶的尺寸可以通过加工溶剂的种类及溶液的溶度进行调控，当选用对 PCBM 溶解性好的溶剂或者是浓度低的 PCBM 溶液，可以得到更大尺寸的晶区；最后，我们发现 PCBM 微晶在垂直于薄膜方向具有取向排列，这是由于 PCBM 晶体在薄膜内部生长受薄膜空间限制的作用所导致的。

40. Polymer/hemoglobin assemblies: Biodegradable oxygen carriers for artificial red blood cells

Taihang Li, Xiabin Jing, Yubin Huang*

Macromol. Biosci., 11(7), 865-874, 2011

血液替代品的研究始于 1930 年代 Amberson 利用血红蛋白溶液替代血液输入患者体内，血液替代品主要是指模拟红细胞的功能，将氧气从肺部运输到各个组织部位，是一类化学制剂。因此，又称为人造红血球或人造氧气载体，具有血液无法比拟的优点如：无血型抗体，无感染；室温下可储存更长时间以便用于应急之需；低毒，快速代谢；可调的生理化学性能堪比人血；合适的生产成本。至今血液替代品的研究主要分为两大类：一类是全合成的氧气载体，一类是血红蛋白基的氧气载体。



起初研究者们通过各种化学方法得到了分子内交联、分子间交联、聚合物共轭，脂质体包埋血红蛋白等类型的血红蛋白基氧气载体，然而由于粒径小，血压升高，分子修饰度过大造成血红蛋白二聚体与四聚体间失衡等原因，真正用于临床的产品至今没有研制出来。生物公司先后推出的产品 PolyHeme 等被 FDA 否决，2009 年同时发表在 *Anesthesiology* (2009, 111: 946-963) 和 *Transfusion* (2009, 49: 2495-2515) 的题为“Hemoglobin-based Oxygen Carriers: Current Status and Future Directions”总结概括了当前血红蛋白基氧气载体所遇到的困难，同时又给以后的血红蛋白基氧气载体研究提供巨大支持和鼓舞。

由于磷脂膜包埋血红蛋白制备的氧气载体存在着一定的局限性：脂质体会造成内皮网状免疫系统饱和，限制了内皮网状免疫系统对外来源的免疫能力；在局部缺血再灌注过程中，磷脂会引发磷脂氧化；磷脂膜对血红蛋白还原系统所需的糖是不透过的等。因此，本文结合我们实验室利用生物高分子材料组装成胶束或胶囊键合或包裹血红蛋白制备的新型氧气载体，着重介绍了研究者们用高分子材料包裹或担载血红蛋白制备氧气载体。常用的高分子材料主要是生物相容性的 PEG, PLA, PCL 及聚氨基酸等制备出两亲性嵌段共聚物通过各种组装的方法制备人造氧气载体或人造红血球，对其性能进行了定量和定性的评价。

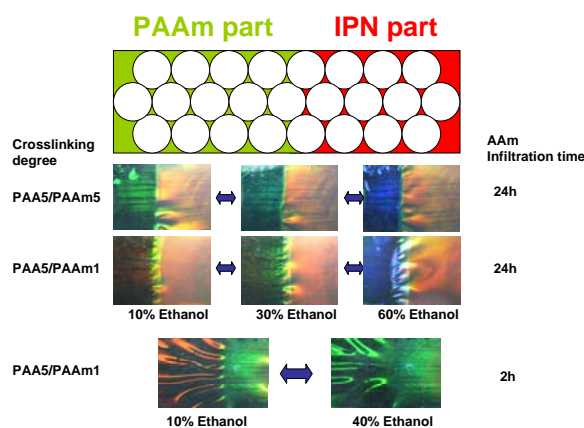
41. Tunable multicolor pattern and stop-band shift based on inverse opal hydrogel heterostructure

Jianying Wang, Yanchun Han

J. Colloid Interf. Sci., 357(1), 139-146, 2011

光子晶体由于其独特的光学特性如光子带隙和结构色彩等在信息领域，显示器，传感器等方面有着广阔的应用前景并受到了科学界的广泛关注。目前，响应性光子晶体的设计与开发越来越受到科研人员的重视，这主要依赖于响应性光子晶体具有随不同外界环境发生响应的特性（可调光子带隙），进而实现信息的传递与表达。但是，由于所采用的材料问题，制备的响应性光子晶体图案存在响应范围小，不能从多色图案到单色图案转变等的缺点，制约了响应性光子晶体的研究进程。

为了克服响应性光子晶体以上诸问题，韩艳春课题组提出了通过采用水凝胶材料构造响应范围宽的响应性光子晶体图案。首先，将第一种单体（丙烯酸）填充入胶体晶体中并于掩板下光聚合，其次，将第二种单体（丙烯酰胺）填充入上述已聚合的丙烯酸水凝胶中并聚合，最后，选择性去除胶体晶体模板，获得了具有图案的响应性光子晶体薄膜。这种水凝胶光子晶体图案化薄膜在混合溶剂（乙醇和水）的响应中表现出很宽的响应范围，通过控制交联度，禁带位置移动了近 200 纳米，几乎覆盖了整个可见光谱。另外，通过调控单体的填充时间，调节单体的填充程度，实现了图案从双色到单色的可逆转变，发展了一种新型的响应性光子晶体图案。其具体响应过程如图所示：



Journal of Colloid and Interface Science, 357, 139-146(2011)

二、学术交流

高分子科学前沿报告

☉ 第十三讲

报告题目: 功能高分子薄膜多层次结构构筑与应用

报 告 人: 韩艳春 研究员

单 位: 高分子物理与化学国家重点实验室

报告时间: 2011 年 4 月 29 日 (星期五) 上午 9:00



高分子科学系列讲座

☉ PSLAB099-PS2011-01

报告题目: Polymer Nanopatterning and Polymer Optoelectronics

报 告 人: 丁黎明 教授

单 位: 国家纳米科学中心

报告时间: 2011 年 5 月 4 日 (星期三) 上午 9:30



☉ PSLAB103-PS2011-05

报告题目: Polyoxometalate-containing Hybrid Polymers and Amphiphiles

报 告 人: 王唯 教授

单 位: 南开大学

报告时间: 2011 年 6 月 2 日 (星期四) 下午 15:00



☉ PSLAB104-PS2011-06

报告题目: Controlled Synthesis of Graphene and Carbon Materials for Electronics and
Energy Storage

报 告 人: 冯新亮 教授

单 位: 上海交通大学/Max-Planck Institute for Polymer Research

报告时间: 2011 年 6 月 24 日 (星期五) 上午 9:30



学术交流活动

☉ CIAC-HKBU Advances in Organic Electronics Workshop, 2011.05.30, 长春

1. Cheah Kok-wai (HKBU) , Five-Photon up-conversion blue emission of a novel donor- π -accepter complex (PSLAB100-PS2011-02)
2. 耿延候, Phthalocyanine Derivatives for Solution Processed Organic Thin Film Transistors
3. Zhu Furong (HKBU) , Optical Enhancement in Organic Photovoltaic Devices (PSLAB101-PS2011-03)
4. 谢志元, Enhanced charge collection in polymer PV cells by controlling the film morphology and designing new device structure
5. Ricky Wong (HKBU) , Novel Functional π -Conjugated Molecules / Molecular Materials for Optoelectronic and Photonic Applications (PSLAB102-PS2011-04)
6. 马东阁, Electrical transport in doped organic semiconductors



交流出思想，碰撞出火花”，为加强科研人员与国内同行的学术交流与开放合作研究，5月30日，长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室联合香港浸会大学举行有机电子学进展学术研讨会。实验室主任韩艳春、香港浸会大学物理系主任谢国伟分别在开幕式上致辞，并表达了加强双方在各个层面交流合作的愿望。

王利祥研究员在会上介绍了长春应化所有机光电中心的总体概况及其研究领域、研究团队以及研究成果的情况，并与谢国伟主任共同主持了研讨会。

在研讨会上，长春应化所有机光电中心的耿延候研究员、谢志元研究员和马东阁研究员，分别围绕可溶液加工酞菁衍生物及其有机薄膜晶体管、通过控制薄膜形态和设计新器件结构提高聚合物光伏电池的电荷收集、掺杂有机半导体的电传输等主题进行了深入的研讨，报告了各自研究领域的新进展和新成果。

来自香港浸会大学的三位学者，谢国伟教授、朱福荣教授及王文成教授分别以蓝光上转换、有机光伏器件的光学增强、新型 p 共轭分子材料及其在光电与光子方面的应用等为主题，从不同的侧面阐述了有机光电领域的前沿进展。

此次研讨会引发了广大科研人员和研究生们的广泛关注，来自长春应化所、吉林大学等单位的 200 多位科研工作者参加了研讨会。研讨会后，与会人员与各位专家学者进行了热烈的讨论和交流。



谢国伟教授



朱福荣教授



王文成教授

三、其他

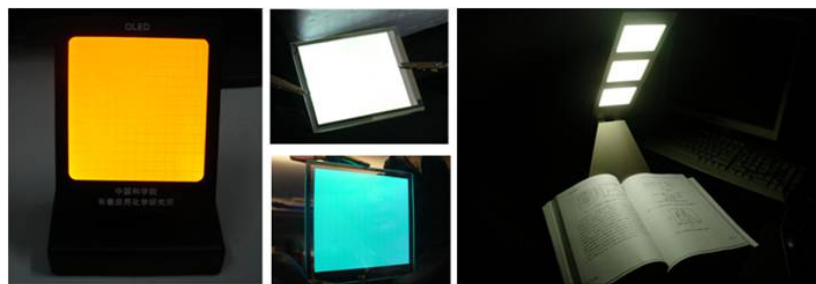
科技进展

❶ 长春应化所白光 OLED 研究取得系列进展

OLED 作为一种固态照明光源，不但具有低耗、环保和安全等特点，还具有平面发光、超薄、任意形状、大面积、无需散热和加工简单等优点，被认为是最理想的照明光源。OLED 不仅可以用作室内外照明、背光源和装饰照明等，还可以用来制备富有艺术性的柔性发光墙纸、单色发光或彩色发光的透明窗户以及可穿戴的发光警示牌等，具有广泛的市场应用前景。OLED 照明技术特别是白光照明技术已经成为当前 OLED 研究领域的一大热点。目前国际上报道的白光 OLED 在亮度、效率和寿命等方面已经达到了相当高的水平，加上政府支持和企业介入，OLED 照明正在从基础研究向应用研究迈进。

近年来，在国家基金委、科技部和中科院的支持下，长春应化所马东阁课题组致力于 OLED 研究。最近在 OLED 界面材料、有机半导体掺杂技术、白光 OLED 的结构设计、白光 OLED 中载流子及激子的有效调控以及白光 OLED 的发光机理研究等方面取得了系列重要进展，白光 OLED 的功率效率在没有耦合输出的情况下突破了 40 lm/W（亮度为 1000 cd/m²），这是目前国内报道的最好结果，达到了国际水平。在此基础上，马东阁课题组还成功制备出 3 英寸的 OLED 发光板，开发出 OLED 灯具。相关研究成果相继发表在德国《先进功能材料》和《先进材料》以及英国《化学会评论》等杂志上（Adv. Funct. Mater., 2009, 19, 84; Adv. Mater., 2009, 21, 2397; Chem. Soc. Rev., 2010, 39, 2387）。其中发表于《先进功能材料》的学术论文“Harvesting Excitons Via Two Parallel Channels for Efficient White Organic LEDs with Nearly 100 % Internal Quantum Efficiency: Fabrication and Emission-Mechanism Analysis”被该杂志以“Advances in Advance”形式报道，并荣获 2009 年度“中国百篇最具影响国际学术论文”；发表于英国《化学会评论》的评述论文“Management of charges and excitons for high-performance white organic light-emitting diodes”被选为当期的杂志封面。

长春应化所在白光 OLED 方面的系列研究成果得到了国内外同行的一致认可，并引起了业界的广泛关注，为推动我国发展具有自主知识产权的 OLED 照明技术和产业奠定了良好的基础。



长春应化所研制的 3 英寸 OLED 发光板和白光 OLED 灯具



应邀为 Chem. Soc. Rev. 撰写有关白光 OLED 研究进展的评述文章，并被选为杂志封面（左）
发表于 Adv. Funct. Mater. 的一篇有关白光 OLED 的论文荣获 2009 年度“中国百篇最具影响国际学术论文”（右）

➤ 高分子及复合材料的有限元分析与优化设计获新成果

中科院长春应用化学研究所与山东大学合作，在“高分子及复合材料制备-结构-性能相关性的有限元分析与优化设计”方面取得突出进展，定量揭示了高分子材料制备-结构-性能的相关性及其规律，发展了材料制备过程的优化设计系统，自主开发的模拟软件得到了很好的应用，日前该成果荣获 2010 年度吉林省科技进步奖一等奖。

高分子及其复合材料的工业化制备过程复杂，材料往往处于非等温、非等压、复杂流变状态，而且伴随着化学热效应、凝胶效应、粘性耗散热效应等现象，导致材料结构和性能在时/空间内的非均匀性，进而影响材料的使用性能。国内外很多学者致力于该问题的研究，希望能揭示在复杂加工条件下材料制备-结构-性能的相关性及其规律，实现材料的优化设计和最佳加工窗口的遴选，但在数值模拟复杂制备过程、实现集成研究以及定量揭示材料结构和性能的时间演变与空间分布规律等方面进展甚微。

长春应化所和山东大学从揭示材料性能定量调控机制、实现材料制备过程优化设计等关键科学问题出发，于 2002 年开展了“高分子及复合材料制备-结构-性能相关性的有限元分析与优化设计”的研究。综合应用有限元方法、Monte Carlo 方法、增量理论、反应统计学、化学流变学、优化设计等学科知识，采用实验研究、理论与数值模拟相结合的方法，在高

分子材料的凝胶化转变、聚烯烃的反应挤出、纤维复合材料的液态模塑成型等有代表性的材料制备过程中，首次以凝胶制备过程的有限元模拟作为目标函数求解方法，以遗传算法作为材料组分和制备条件的搜索寻优方法，建立了凝胶化转变过程优化设计的计算机模拟系统，实现了在凝胶制备过程中的反应控制、结构控制以及性能调控；定量地揭示了在非等温、非等压等复杂加工条件下化学应对高分子材料结构和流变性质的影响规律，首次数值分析了在聚合反应挤出过程中化学热效应和凝胶效应的耦合作用；揭示了缺陷种类、含量及分布对复合材料力学性能和破坏行为的影响规律。丰富了凝胶化转变、反应挤出以及复合材料制备与破坏的基础理论和研究方法。

该项成果共发表研究论文 30 余篇，被国家版权局授予计算机软件著作权 3 项。从技术上有效支撑了多个国防项目，有力地促进了碳纤维复合材料在我国航空航天等领域的应用和推广。同时，为企业提供了技术支持，自主开发的橡塑制品热固化工艺模拟软件和聚烯烃反应挤出模拟软件得到了很好的应用，使企业取得了显著的经济和社会效益。

② 高分子薄膜有序图案构筑与响应功能研究获新进展

长春应用化学研究所在“高分子薄膜有序图案构筑与响应功能”方面取得了突破性研究进展。该成果荣获 2010 年度吉林省科技进步奖一等奖。

有序图案构筑与响应功能是材料科学、信息科学和生命科学等多学交叉的新方向。本项目按照“微纳加工技术-有序图案构筑-形态与性能关系”研究链条为主线，抓住聚合物的“分子结构、凝聚态结构及其与功能性能的相互关系”这一关键科学问题，以开发微/纳图案化加工技术和智能高分子表面与材料为目标，在基于界面粘附力的软刻蚀技术、有序图案构筑与调控、微结构与表面性质、响应功能间的关系等几个方面取得了突破性研究进展。

1、基于界面粘附力的转移打印技术及应用

为实现曲面和柔性衬底上的二维和三维的干法图案化，解决有机光电器件中器件与器件之间的窜扰现象和湿法微加工中溶剂等对有机光电器件性能的损害，提出了“以界面相互作用力差异为图案化驱动力的转移打印技术”的学术思想，并在金属电极、有机小分子、介电层以及功能高分子薄膜的曲面和柔性衬底上的二维和三维的干法图案化取得突破性研究进展。“以界面粘附力差异为图案化驱动力的转移打印技术”的创新性工作，被认为是有机光电器件软加工新技术之一。

2、有序图案的构筑与调控

为发展不依赖于传统刻蚀技术,突破传统刻蚀技术尺寸限制的微纳图案化方法,提出“通过诱导单一高分子薄膜去浸润、共混物薄膜/嵌段共聚物的相分离”制备图案尺寸、间距、形状可调、感知环境变化的微/纳图案化高分子薄膜的新方法,为发展有序图案的构筑和调控开辟出新途径。

3、微结构与表面性质、响应功能间的关系

为实现高分子的“弱刺激、强响应的软物质”特性,通过调控应力、聚合物与溶剂相互作用参数、温度梯度和微加工技术,调控微结构及其尺寸变化,制备了浸润性可逆变化表面、一维、二维化学组成/表面形貌润湿性梯度表面、油水分离膜和宽波增透膜等。“微结构与表面性质、响应功能间的关系”的创新工作,为发展高分子的“弱刺激、强响应的软物质”特性开拓出新策略。

2002 年以来共发表相关研究论文 140 篇,SCI 收录论文 137 篇。论文被他人正面引用 1237 次。为高分子权威综述杂志 Prog. Polym. Sci.和化学领域有影响的 Chemical Society Reviews 等撰写综述。授权中国发明专利 6 项、申请中国发明专利 8 项。1 名研究生获中科院 50 篇优秀博士学位论文、5 人次获中科院院长奖学金等冠名奖学金,3 人分别获德国洪堡奖学金和日本 JSPS 奖学金。

● 高分子薄膜去润湿诱导有序图案构筑取得系列成果

有序图案构筑与响应功能是材料科学、信息科学和生命科学等多学交叉的新方向。高分子微纳图案化不仅能够满足微加工技术发展趋势的要求,而且具有突出优势。因此,被认为是未来发展不依赖于传统刻蚀技术的微加工技术的新方向。高分子薄膜去润湿诱导有序图案构筑是一种“自下而上”制备大面积图案的有效方法。

韩艳春课题组围绕“高分子薄膜去润湿诱导有序图案构筑”这一重要主题展开了多年研究,取得了系列研究成果。近期,该课题组为高分子权威综述杂志《高分子科学进展》(Longjian Xue and Yanchun Han, Pattern formation by dewetting of polymer thin film, Progress in Polymer Science, 2011, 36 (2), 269-293)撰写了相关综述。

综述系统介绍了高分子薄膜去润湿机理,然后从理论和实验两方面就高分子薄膜去润湿诱导有序图案构筑展开了广泛而深入的讨论,包括物理、化学图案化基底诱导的去润湿图案化、物理受限条件下的去润湿图案化、薄膜表面拓扑结构诱导的去润湿图案化和三相线运动过程诱导的去润湿图案化等。最后就高分子薄膜润湿诱导图案化技术与其他技术的交叉结合

以及应用进行了深入讨论，并对高分子薄膜去润湿诱导有序图案构筑的未来发展进行了展望。

具有靶向功能的高分子阿霉素键合药纳米胶囊研究取得新进展

由景遐斌研究员等人发明的“具有靶向功能的高分子阿霉素键合药纳米胶囊及其制备方法”的专利，近日获国家发明专利授权（专利号：CN101234205）。

阿霉素为一种蒽环类抗肿瘤抗生素，主要用于治疗急性白血病、恶性淋巴瘤、肝癌、肺癌、胃癌、食管癌、乳腺癌、宫颈癌、膀胱癌等。目前临床给药多为静脉滴注，但阿霉素不能透过血脑屏障，且静注后该药迅速分布全身，对骨髓和心脏都有较为严重的毒副作用，尽管用药剂量很大，能到达病灶部位发挥疗效的比例却很低。

提出采用生物降解高分子作为药物输送的载体，采用化学键合的方法，将药物分子化学键合到高分子上，从而克服了传统载药胶束的初期暴释问题，在此研究的基础上进一步将靶向分子键合到纳米胶束的外层，使其发挥“探针”的作用，寻找癌变细胞，达到靶向给药的效果。这项发明开发了阿霉素的新的药物剂型，可以提高原药的疗效，降低原药的毒副作用。

高分子键合药尤其是靶向键合药的研究无论是在国内还是国际都属于前沿性研究，本发明不仅提高了我国的抗癌药工业的自主创新能力和技术水平，还会带来巨大的社会效益，为千千万万肿瘤病人及其家庭带来福音。各种动物肿瘤模型的试验正在进行之中，初步结果令人振奋。

❶ 长春应化所发明含有功能端基的共轭高分子材料

中国科学院长春应用化学研究所杨小牛研究组科研人员发明的“一种含有功能端基的聚(3-丁基噻吩)及其制备方法”专利，近日获得国家知识产权局授权。

聚(3-烷基噻吩)因其优异的光电及加工性能近年来一直是高分子半导体器件等领域研究的热点。而随着研究的深入，其中的聚(3-丁基噻吩)的科研价值也逐渐被发现，尤其是其在有机聚合物太阳能电池和半导体/绝缘体复合材料等方面的研究成果更是引起了该领域的广泛关注。然而机械性能，热稳定性，以及共轭聚合物的一些自身缺陷等严重的制约了聚(3-丁基噻吩)研究及应用的进一步开展。为了得到综合性能更加优异的材料，基于聚(3-丁基噻吩)的复合材料研究已迫在眉睫。其中基于聚(3-丁基噻吩)的共聚物潜力巨大，因其不但有望有机的结合聚(3-丁基噻吩)和其他高分子材料的优良性能，还能通过化学键有效的控制复合材料的纳米微结构，这将为该类材料在光电器件等领域的应用打下了良好的基础。而在得到共

聚物的同时如何保证聚(3-丁基噻吩)嵌段的分子量,分子量分布,区域规整度等也给该工作带来了新的挑战。

在国家基金委和中科院的大力支持下,杨小牛课题组合成了多种含有功能性端基的聚(3-丁基噻吩),通过使用选择性催化剂将聚(3-丁基噻吩)的区域规整度保持在95%以上。并通过控制反应条件使聚合物分子量在4000到20000范围内可调,而聚合物多分散系数可以保持在1.1以内。同时,该种聚(3-丁基噻吩)端基带有的是有机高分子合成中常用的烯烃,羟基或卤素基团,可广泛的应用于原子转移自由基聚合,可逆加成-断裂链转移聚合,氮氧稳定自由基聚合等活性自由基聚合和开环移位聚合,可控离子聚合等多个领域制备多种基于聚(3-丁基噻吩)的嵌段共聚物。

该发明在保持了聚(3-丁基噻吩)性能的同时引入易于进行共聚反应的功能性端基,为基于聚(3-丁基噻吩)的复合材料的合成与性能研究展开了新的一页。

● 生物降解聚合物囊泡负载血红蛋白研究获新进展

景遐斌研究员课题组在生物降解聚合物囊泡负载血红蛋白研究方面取得重要进展,申请专利近日获得批准。

输血对于临床手术、抗灾和战场救护是不可缺少的医疗手段。近年来,血液需求量不断增高,而安全有效的血源却日益紧缺,靠人献血面临血源短缺、血型匹配难,低温储存,保存期短,运输不便,病毒污染等问题使输血安全受到威胁。

近几十年来,血液代用品一直是国际科学界和企业界关注的研究开发热点。景遐斌课题组致力于采用可生物降解的聚合物作为血红蛋白的载体,利用聚赖氨酸、聚苯丙氨酸的两嵌段共聚肽囊泡来包裹血红蛋白,试图将血红蛋白包裹在囊泡之中,以获得在整体结构上更接近于人体的红血球。这种载体基本满足血液代用品必须具备的传递氧功能、生物相容性、安全性和稳定性等要求。

与传统的脂质体相比,生物降解聚合物还有着独特的优点。首先,聚合物具有生物可降解性,在完成输氧任务后,降解成氨基酸被人体吸收,最终可降解为对人体无害的水和CO₂排出体外;其次,聚合物的结构容易控制,可以通过控制聚合物的结构来调控血红蛋白胶囊的大小和聚集方式等;最后,聚合物在强度上也优于磷脂膜,所以在相同条件下聚合物膜材的用量要少于磷脂膜。所以该方法在血液代用品方面有潜在的应用价值,为解决血源短缺问题带来希望。