

第三季度工作报告

(2011.07.01-09.30)

<http://ps-lab.ciac.cas.cn>

<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	4
二、学术交流	32
高分子科学前沿报告	32
高分子科学系列讲座	32
应用化学学术讲座	35
学术交流活动	35

高分子物理与化学国家重点实验室（长春）

2011年11月20日

一、研究工作进展

实验室2011年二季度在*Adv. Mater.*, *Appl. Phys. Lett.*, *Biomaterials*, *Chem. Commun.*, *Chem-Eur. J.*, *Coordin. Chem. Rev.*, *Energ. Environ. Sci.*, *J. Mater. Chem.*, *J. Mech. Behav. Biomed.*, *J. Phys. Chem. B*, *J. Polym. Sci. Poly. Chem.*, *Langmuir*, *Macromolecules*, *Org. Lett.*, *Organometallics*, *Polymer* 等SCI收录杂志上发表学术论文51篇, 其中影响因子大于3的28篇(实验室为第一单位)。

主要论文

1. Tunable field-effect mobility utilizing mixed crystals of organic molecules
Lizhen Huang, Chengfang Liu, Xiaolan Qiao, Hongkun Tian, Yanhou Geng, Donghang Yan*
Adv. Mater., 23(30), 3455-+, 2011
2. A novel, bipolar polymeric host for highly efficient blue electrophosphorescence: a non-conjugated poly(aryl ether) containing triphenylphosphine oxide units in the electron-transporting main chain and carbazole units in hole-transporting side chains
Shiyang Shao, Junqiao Ding*, Tengling Ye, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang
Adv. Mater., 23(31), 3570-+, 2011
3. Green electrophosphorescent polymers with poly(3,6-carbazole) as the backbone: A linear structure does realize high efficiency
Zhihua Ma, Lingcheng Chen, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang
Adv. Mater., 23(32), 3726-+, 2011
4. Well-defined vanadium complexes as the catalysts for olefin polymerization
Jiqian Wu, Yuesheng Li*
Coordin. Chem. Rev., 255(19-20), 2303-2314, 2011
5. The structure-property relationship of organic dyes in mesoscopic titania solar cells: Only one double-bond difference
Jingyuan Liu, Difei Zhou, Mingfei Xu, Xiaoyan Jing, Peng Wang*
Energ. Environ. Sci., 4(9), 3545-3551, 2011
6. Electrical and photophysical analyses on the impacts of arylamine electron donors in cyclopentadithiophene dye-sensitized solar cells
Mingfei Xu, Difei Zhou, Ning Cai, Jingyuan Liu, Renzhi Li*, Peng Wang*
Energ. Environ. Sci., 4(11), 4735-4742, 2011
7. Biodegradable polymer - cisplatin(IV) conjugate as a pro-drug of cisplatin(II)
Haihua Xiao, Ruogu Qi, Shi Liu, Xiuli Hu, Taicheng Duan, Yonghui Zheng, Yubin Huang, Xiabin Jing*
Biomaterials, 32(30), 7732-7739, 2011

8. Self-host heteroleptic green iridium dendrimers: achieving efficient non-doped device performance based on a simple molecular structure
Lingcheng Chen, Zhihua Ma, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang
Chem. Commun., 47(33), 9519-9521, 2011
9. Heteroscorpionate rare-earth metal zwitterionic complexes: Syntheses, characterization, and heteroselective catalysis on the ring-opening polymerization of rac-lactide
Zhichao Zhang, Dongmei Cui*
Chem-Eur. J., 17(?), 11520-11526, 2011
10. An organogel formed from a cyclic β -aminoalcohol
Chuanqing Kang, Zheng Bian, Yabing He, Fushe Han, Xuepeng Qiu, Lianxun Gao*
Chem. Commun., 47(38), 10746-10748, 2011
11. Synthesis and optical properties of soluble near-infrared arylene bithienoimidazole dyes
Min Luo, Qun Wang, Zhi Yuan Wang*
Org. Lett., 13(15), 4092-4095, 2011
12. Novel liquid crystalline conjugated oligomers based on phenanthrene for organic thin film transistors
Bo He, Hongkun Tian, Donghang Yan, Yanhou Geng*, Fosong Wang
J. Mater. Chem., 21(38), 14793-14799, 2011
13. Organic heterojunctions as a charge generation layer in tandem organic light-emitting diodes: the effect of interfacial energy level and charge carrier mobility
Yonghua Chen, Hongkun Tian, Yanhou Geng, Jiangshan Chen, Dongge Ma*, Donghang Yan, Lixiang Wang
J. Mater. Chem., 21(39), 15332-15336, 2011
14. Red electroluminescent polyfluorenes containing highly efficient 2,1,3-benzoselenadiazole- and 2,1,3-naphthothiadiazole-based red dopants in the side chain
Lei Chen, Hui Tong*, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang
J. Mater. Chem., 21(39), 15773-15779, 2011
15. Preparation of GSH-functionalized porous dextran for the selective binding of GST by high internal phase emulsion (HIPE) polymerization
Xiaoqing Dong, Yu Wang, Yubin Huang, Junqiu Liu, Xiabin Jing*
J. Mater. Chem., 21(40), 16147-16152, 2011
16. Tunable wavelength antireflective film by non-solvent-induced phase separation of amphiphilic block copolymer micelle solution,
Xiao Li, Yanchun Han*,
J. Mater. Chem., 21(44), 18024-18033, 2011.

17. Deformation-induced phase separation in blends of poly(epsilon-caprolactone) with poly(vinyl methyl ether)
Zhiyong Jiang, Lianlian Fu, Yingying Sun, Xiuhong Li, Yongfeng Men*
Macromolecules, 44(17), 7062-7065, 2011
18. LiCl-promoted chain growth kumada catalyst-transfer polycondensation of the "reversed" thiophene monomer
Shupeng Wu, Li Huang, Hongkun Tian, Yanhou Geng*, Fosong Wang
Macromolecules, 44(19), 7558-7567, 2011
19. Highly regio- and stereoselective terpolymerization of styrene, isoprene and butadiene with lutetium-based coordination catalyst
Zhongbao Jian, Shijia Tang, Dongmei Cui*
Macromolecules, 44(19), 7675-7681, 2011
20. Coupling of microphase separation and dewetting in weakly segregated diblock co-polymer ultrathin films
Derong Yan, Haiying Huang, Tianbai He*, Fajun Zhang*
Langmuir, 27(19), 11973-11980, 2011
21. Effect of solvent annealing on the tensile deformation mechanism of a colloidal crystalline polymeric latex film
Jianqi Zhang, Zhiyong Yi, Qiao Wang, Zhenyu Liu, Jan Perlich, Rainer Gehrke, Yongfeng Men*
Langmuir, 27(19), 12197-12200, 2011
22. Pure blue electroluminescent poly(aryl ether)s with dopant-host systems
Chunlei Bian, Guoxin Jiang, Hui Tong*, Yanxiang Cheng, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang
J. Polym. Sci. Poly. Chem., 49(18), 3911-3919, 2011
23. Living regioselective copolymerization of ethylene with nonconjugated bicyclic dienes using (salicylaldiminato)(beta-enaminoketonato) titanium catalysts
Yingyun Long, Yongxia Wang, Jingyu Liu, Xiaofang Li*, Yuesheng Li*
J. Polym. Sci. Poly. Chem., 49(21), 4626-4638, 2011
24. Efficient synthesis of hydroxylated polyethylene via copolymerization of ethylene with 5-norbornene-2-methanol using bis(beta-enaminoketonato)titanium catalysts
Miao Hong, Yongxia Wang, Hongliang Mu, Yuesheng Li*
Organometallics, 30(17), 4678-4686, 2011

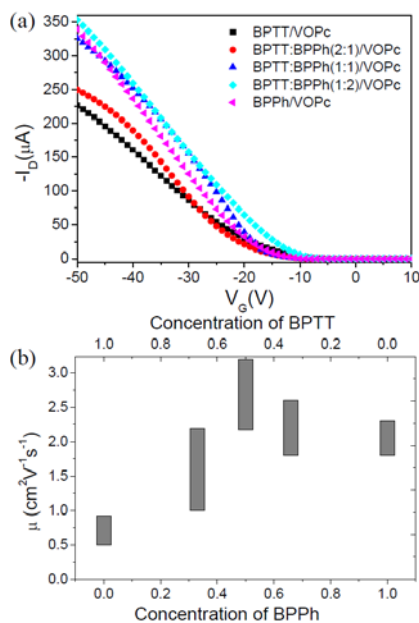
25. Donor-acceptor liquid crystalline conjugated cooligomers for the preparation of films with the ideal morphology for bulk heterojunction solar cells
Laju Bu, Xiaoyang Guo, Bo Yu, Yingying Fu, Yao Qu, Zhiyuan Xie, Donghang Yan, Yanhou Geng*, Fosong Wang
Polymer, 52(19), 4253-4260, 2011
26. Charing polymer wrapped carbon nanotubes for simultaneously improving the flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin
Haiou Yu, Jie Liu*, Xin Wen, Zhiwei Jiang, Yujie Wang, Lu Wang, Jun Zheng, Shaoyun Fu, Tao Tang*
Polymer, 52(21), 4891-4898, 2011
27. Tandem white phosphorescent organic light-emitting diodes based on interface-modified C₆₀/pentacene organic heterojunction as charge generation layer
Yonghua Chen, Jiangshan Chen, Dongge Ma*, Donghang Yan, Lixiang Wang
Appl. Phys. Lett., 99(10), 103304, 2011
28. Relationship between structural gel and mechanical gel for ABA triblock copolymer in solutions: a molecular dynamics simulation
Cuiliu Fu, Zhaoyan Sun*, Lijia An*
J. Phys. Chem. B, 115(39), 11345-11351, 2011

主要进展

1. Tunable field-effect mobility utilizing mixed crystals of organic molecules
Lizhen Huang, Chengfang Liu, Xiaolan Qiao, Hongkun Tian, Yanhou Geng, Donghang Yan*
Adv. Mater., 23(30), 3455-+, 2011

采用单质诱导层虽然可以得到高质量的VOPc 外延薄膜，然而由于诱导层能级位置的不匹配，使得高质量薄膜的性能未能体现出来，因此需要构造新的诱导层使晶胞参数和能级均能利于所需器件。本工作利用共沉积方法构建了一系列晶格常数和电子结构可调的高有序的BPTT:BPPH 共晶或者固熔体诱导层，并利用其可调的性质实现了对弱外延VOPc薄膜和器件性能特别是迁移率的调节，获得了高迁移率的薄膜晶体管器件，器件迁移率高于 $3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。器件性能得以调节主要归功于共沉积诱导层的可控的晶胞参数和电子结构。两个晶格参数和电子结构具有较大差异的分子BPTT 和BPPH，共沉积后可以形成高有序的均一致的晶态薄膜。共沉积的晶态薄膜晶胞参数随着组分比例线性变化，同时电子结构也受比例调节。利用共沉积诱导层弱外延生长VOPc 薄膜并制备器件，发现可调的晶格参数控制着弱外延的VOPc 薄膜质量，特别是初期VOPc 薄膜形态。薄膜形态的变化将影响晶体管器件的性能。而诱导层电子结构即HOMO 能级位置决定着诱导层在器件传输中的作用，从另一方面影响着器件性能。

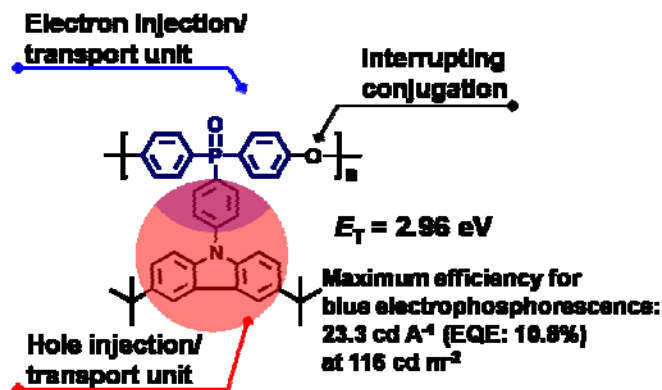
利用共沉积薄膜同时具有可调的晶格参数和可变的电子结构，我们得到了迁移率随组分比例变化的薄膜晶体管。在(1:1)共沉积的诱导层上，晶格和电子结构均利于高性能晶体管，因而弱外延的VOPc 薄膜晶体管迁移率得到提高，比两个单质材料外延的均高。这仅是共沉积薄膜对于薄膜晶体管的一种应用。其可调的性质和简单的实施方法，将会在有机电子领域表现出更广的潜在应用。



2. A novel, bipolar polymeric host for highly efficient blue electrophosphorescence: a non-conjugated poly(aryl ether) containing triphenylphosphine oxide units in the electron-transporting main chain and carbazole units in hole-transporting side chains
 Shiyang Shao, Junqiao Ding*, Tengling Ye, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang
 Adv. Mater., 23(31), 3570-+, 2011

在有机电致发光领域，高效主体材料的开发一直是一个重要的研究主题，其中高分子主体材料由于具备可溶液加工的优点而占据非常重要的地位。一个优秀的高分子主体至少应具备两个基本条件：1.高的三线态能级以防止激子的损失；2.良好的载流子注入和传输能力。但现有的高分子主体材料均不能同时满足这两点要求。例如非共轭型高分子主体（如 PVK）具有较高的三线态能级，但其载流子注入和传输能力较差；而共轭型高分子主体（如聚芴，聚咔唑等）具有较好载流子注入和传输性能，但其三线态能级很低，不能用于蓝光器件。为解决这一问题，王利祥课题组通过将磷氧单元和氧原子引入到共轭聚合物主链，将咔唑单元引入聚合物侧链，设计合成了一种兼具高三线态能级和良好载流子注入/传输性能的部分共轭型高分子主体（PCzPO，具体结构如下图所示）。其中，磷氧单元和氧原子的引入能打断聚合

物主链的共轭程度，使得聚合物的三线态能级保持在 2.96 eV；而三芳基磷氧单元和咔唑单元则保证聚合物能具有较好的电子和空穴注入/传输能力。



Advanced Materials, 23(31), 3570-3574 (2011)

PCzPO 的高三线态能级和良好的载流子注入/传输能力分别通过低温磷光光谱和单载流子器件得到了证实。最终器件评价结果表明，基于 PCzPO 的蓝光单层器件性能远高于基于经典的 PVK 类主体材料的器件性能；而基于 PCzPO 的蓝光双层器件的发光效率则达到 23.3 cd/A，达到国际上同类器件的最高水平。

3. Green electrophosphorescent polymers with poly(3,6-carbazole) as the backbone: A linear structure does realize high efficiency

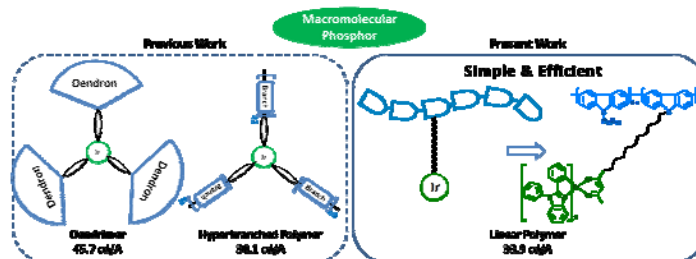
Zhihua Ma, Lingcheng Chen, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang

Adv. Mater., 23(32), 3726-+, 2011

金属有机配合物用作磷光电致发光材料具有高效率的特点，因为其可以同时利用单线态和三线态激子发光，理论内量子效率可达 100%。但是其器件制备需要采用成本高，操作复杂的真空蒸镀技术。与之相比，大分子磷光材料既具有可以实现高效率的优点，又集合了大分子溶液可处理的特点，可以采用成本较低，操作简单的旋涂，喷墨打印等湿法工艺来制备器件，更有利于大面积柔性显示器的制备，在实际应用中更具商业价值。而为了实现商业应用，红、绿、蓝及白光的大分子磷光材料相继被开发出来。目前已报道的绿光磷光大分子材料按其拓扑结构可以分为树枝状分子，超支化聚合物和线性聚合物三类。其中前两者由于枝对磷光核的包裹，能够有效的抑制分子间的相互作用，现有文献工作也已经实现了较高的效率，而线性聚合物材料却没有这种包裹作用，已有工作的器件性能较前两者存在着较大的差距。

针对这一问题，王利祥课题组设计合成了以高三线态能级 (E_T) 的聚(3,6-咔唑)为主链 (E_T : 2.6 eV)，以 1,2-二苯基苯并咪唑绿光配合物为侧链 (E_T : 2.4 eV)，通过 Yamamoto 聚合合

成了一系列线性绿光磷光聚合物，由于主链的三线态能级高于配合物侧链，能够有效的抑制三线态能量回传所带来的非辐射衰减，达到了利用线性聚合物这种合成方法比较简单的材料实现高效率的目的。具体结构如图所示：



Advanced Materials, 23 (32), 3726-3729 (2011)

当配合物含量均为 6 mol%时，以聚（3,6-吡啶）为主链的材料基于以 TPBI 为电子传输材料的双层器件的最大电流效率达到了 33.9 cd/A。该工作首次以结构简单，易于合成的线性聚合物材料实现了与树枝状大分子及超支化聚合物绿光磷光材料相当的高效的绿光磷光发射。

4. Well-defined vanadium complexes as the catalysts for olefin polymerization

Jiqian Wu, Yuesheng Li*

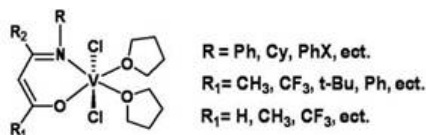
Coordin. Chem. Rev., 255(19-20), 2303-2314, 2011

本文总结了课题组最近几年关于高活性、高热稳定性、长寿命和高共聚能力非茂钒催化剂的研究成果。

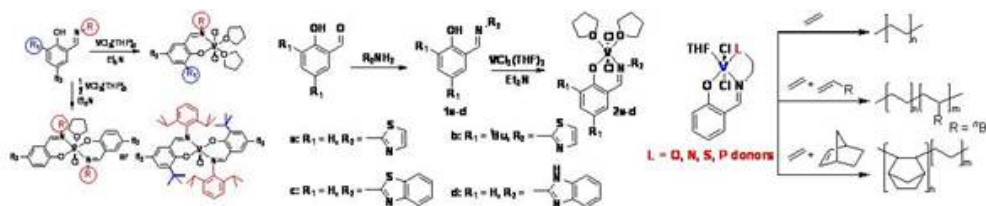
钒配合物作为最早发现的 Ziegler-Natta 催化剂，广泛用于生产高分子量聚乙烯、乙丙共聚物、三元乙丙胶和间规聚丙烯等。然而，与钛或锆催化剂相比，三价钒催化剂具有顺磁性、热不稳定性、催化活性低等特点，使人们对其研究一度停滞不前。最大问题是在聚合过程中，钒中心容易从高价态的活性点还原成低价态的非活性点，从而引起催化剂失活，我们围绕着设计与合成具有高活性、高热稳定性、长寿命和高共聚能力的钒烯烃聚合催化剂为主题，通过引入不同类型辅助配体来改变催化剂的分子结构，稳定催化活性中心，进而控制聚合物性质。

(a) β -二酮单亚胺钒催化剂. 在 β -二酮单亚胺钒催化剂研究的基础上，我们用 β -二酮单亚胺替代 β -二亚胺配体，获得了一系列 β -二酮单亚胺钒催化剂，在助催化剂 Et_2AlCl 的活化下，烯烃聚合催化活性比已知 β -二亚胺钒催化剂的高 2 个数量级以上。在温和的条件下， β -二酮单亚胺钒还可催化乙烯与 α -烯烃或环烯烃的高效共聚。在催化乙烯与 α -烯烃共聚时，共聚单体的插入率和共聚物分子量可在很大的范围调节，例如，当控制己烯的插入率为 10mol% 左右时，聚合物分子量可达到 10 万，此时催化活性大于 $3.0 \times 10^4 \text{ kg/mol} \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$ ，而当控制己

烯的插入率为 5mol% 时，聚合物分子量可达到 30 万，此时催化活性大于 7.5×10^4 kg/mol \cdot h \cdot MPa。催化乙烯与降冰片烯共聚合时，共聚单体的插入率很容易达到 40mol% 以上，共聚物的分子量大于 15 万，而催化活性大于 1.6×10^5 kg/mol \cdot h \cdot MPa。结构分析表明，乙烯/ α -烯烃共聚物是典型的无规共聚物，而乙烯/降冰片烯共聚物则具有类交替结构。



(b) 水杨醛亚胺钒催化剂. 在配位模式和可化学修饰性方面，水杨醛亚胺与 β -二酮单亚胺配体既相像又有区别。为了获得性能更为优异的非茂钒烯烃聚合催化剂，我们研究了水杨醛亚胺钒催化剂。研究发现，单水杨醛亚胺钒催化剂在常温常压引发乙烯聚合的催化活性最高达 22.3×10^8 g PE/mol \cdot h \cdot MPa，生成高分子量($M_w > 10$ 万)、单峰分布($\text{PDI} \leq 3.0$)的线性聚乙烯。随着聚合温度升高，催化活性降低，聚乙烯的分子量减小，分子量分布明显变宽，呈现多活性中心特征，70 $^\circ\text{C}$ 时，聚乙烯的分子量分布指数可达到 12 左右。在助催化剂 Et_2AlCl 的活化下，双水杨醛亚胺钒在 70 $^\circ\text{C}$ 高温条件下的催化活性可最高达 18.2×10^8 g PE/mol \cdot h \cdot MPa，催化剂寿命很长，几乎不发生失活现象，所得聚合物仍为单峰分布($\text{PDI} \leq 3.0$)的线性聚乙烯。对单水杨醛亚胺钒而言，大位阻配体有利于稳定中心离子，催化活性较高、寿命较长、所得聚合物分子量较大；而对双水杨醛亚胺钒而言，大位阻配体使得整个催化剂分子较拥挤，不利于单体插入，催化活性很低。总之，低位阻的双水杨醛亚胺钒催化剂具有较长的催化寿命和良好的热稳定性，是一类具有发展前景的非茂钒催化剂。

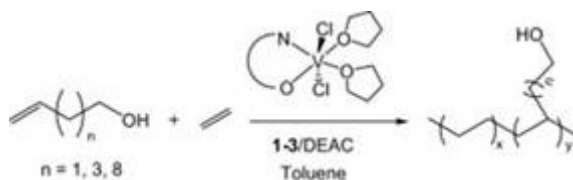


(c) 含有非配位杂原子的水杨醛亚胺钒催化剂. 为了进一步调节催化活性中心钒离子的电荷密度，我们设计合成了含有杂环芳胺结构单元的水杨醛亚胺钒催化剂，希望杂环的独特电子效应能够进一步改善水杨醛亚胺钒的聚合催化性能。在助催化剂 Et_2AlCl 的活化下，70 $^\circ\text{C}$ 催化乙烯聚合 5 分钟，杂环水杨醛亚胺钒的催化活性可高达 18.2×10^6 g PE/mol \cdot h \cdot MPa，所得聚合物为单峰分布 ($\text{PDI} \leq 3.0$) 的线性聚乙烯。将聚合反应时间延长到 30 分钟，表现催化活性稍有降低，可得到典型的双峰分布聚乙烯，其中聚合物中的高分子量与低分子量部分的比例可以通过配体来进行调控。这类钒配合物催化乙烯与己烯共聚合，当己烯插入率大于

10mol%，催化活性仍高于 6.0×10^8 g/mol \cdot h \cdot MPa，而且即使在 70°C 时聚合 30 分钟亦能得到高分子量、单峰分布的共聚物。这说明，聚合体系中存在可逆的链转移反应，当催化乙烯聚合时，链增长速率与可逆链转移速率相当，聚合呈双峰分布；当催化乙烯与己烯共聚时，链增长速率小于可逆链转移速率，聚合物呈单峰分布。总之，杂环芳胺可有效调节水杨醛亚胺配体的电子效应，从而改变非茂钒催化剂的性能，获得高催化活性、高共聚能力、高稳定性能的新型非茂钒聚合催化剂，另外，还可调节聚合物分子量分布模式。

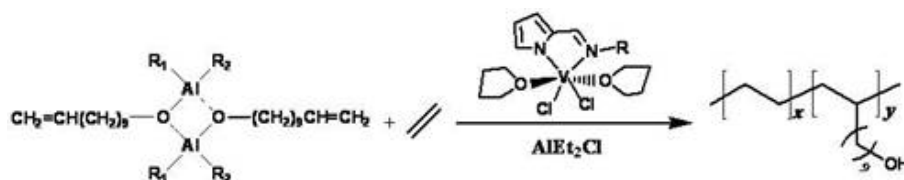
(d) 侧臂软配位基对水杨醛亚胺钒催化性能的改进作用。前面的研究已经表明，单水杨醛亚胺钒共聚能力强，但热稳定性较差；双水杨醛亚胺钒热稳定性好，但共聚能力较差。针对这种情况，我们设计合成了一类带有侧臂三齿配位的水杨醛亚胺钒催化剂，希望获得兼具有高活性、高共聚能力和高热稳定性的非茂钒催化剂。研究表明，在 Et_2AlCl 的活化下，含有侧臂硫、磷杂原子 π -电子配位的水杨醛亚胺钒在 70°C 的高温条件下，乙烯聚合的催化活性可高达 1.56×10^8 g PE/mol \cdot h \cdot MPa，生成单峰分布(PDI ≤ 3.0)的线性聚乙烯，表明通过引入第三配位点(尤其是硫或磷软给电子配位基团)有利于稳定钒活性中心，从而提高催化剂的热稳定性和延长催化剂的寿命。与前面研究的双水杨醛亚胺钒相比，这类三齿配位的非茂钒催化剂具有更好的共聚能力，可高效催化乙烯与 α -烯烃的共聚、乙烯与降冰片烯等环烯的共聚等。

(e) 利用非茂钒金属催化剂制备功能化聚烯烃。将极性单体引入到聚烯烃链中不仅能够改善聚合物的性能，而且可以进一步引发接枝共聚反应。但杂原子的非键电子容易与金属中心发生配位，从而使传统的 Ziegler-Natta 或茂金属催化剂引发烯烃与极性单体直接共聚的方法受到限制。与第四族过渡金属相比，第五族的钒金属配合物具有更低的亲氧性，因此对功能基团或杂原子的耐受性会增加，有可能更适合用来催化烯烃与极性单体的共聚反应。鉴于上述考虑，我们在前期工作的基础上深入研究了非茂钒催化乙烯与极性单体共聚的能力。

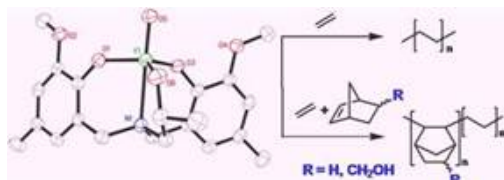


本工作中，首先采用三种含[N,O]双齿配体的钒(III)化合物，在助催化剂 Et_2AlCl 和 $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Et}$ 的共同作用下，催化乙烯与含末端羟基的极性单体共聚。在用烷基铝对极性单体预处理后，催化剂对极性单体的耐受性显著增强，实验表明氯化二乙基铝是最有效的保护剂。通过改变聚合反应条件，催化剂活性、极性单体插入率以及聚合物分子量可以在较宽范围内调节，10-

十一烯醇的插入率可以达到 13.9 mol%。通过 ^{13}C NMR 谱图研究了共聚物的微结构和链转移反应机理，研究表明极性单体单元同时分布在聚合物链中和链末端，共单体插入后向烷基铝的转移是聚合反应的主要链转移方式。在链中十一烯醇单元主要孤立分布，发现了极少共单体连续分布。



考虑到吡咯亚胺钒催化剂的性能优于水杨醛亚胺钒催化剂，我们也研究了吡咯亚胺钒催化乙烯与极性单体的共聚合反应，在助催化剂和三氯乙酸乙酯的共同作用下，高活性催化乙烯聚合得到高分子量单分布的聚乙烯。五元环的亚胺吡咯配体改善了钒催化剂的高温稳定性，在 70°C 仍然具有很高活性。亚胺取代基的位阻效应和电子效应共同影响了化合物的催化性能。N-芳环邻位为异丙基的化合物具有更高的催化活性，对位的三氟甲基吸电子基团降低了催化活性，而 N-芳环上五氟取代对催化剂活性影响不大。此外，用氯化二乙基铝对 10-十一烯醇预处理后，吡咯亚胺双齿配体的钒(III)化合物可以高活性催化乙烯与 10-十一烯醇的直接共聚合，极性单体的插入率可达 15.8 mol%，高于前面的实验数据。总之，采用含[N,O]或[N,N]双齿配体的三价钒催化剂，实现了乙烯与 α -烯烃- ω -醇的高效共聚合，得到了高极性单体插入率的共聚物。



在此基础上，设计合成了一系列多齿配体螯合的五价钒配合物。这些配合物可高效催化乙烯聚合反应，得到高分子量线性聚乙烯。催化剂在高温时表现良好的热稳定性和较长的催化寿命，在高温条件下仍能获得高分子量单峰分布的聚乙烯。与其它钒催化剂不同，随着助催化剂 Et_2AlCl 的浓度增大活性显著增大，所得聚乙烯的分子量以及分子量分布几乎不受影响。这说明聚合反应过程中的向铝转移并非主要的链转移反应。同时，这类催化剂还能高活性催化乙烯/降冰片烯共聚合，得到高分子量窄分子量分布的乙烯/降冰片烯共聚物。值得关注的是这类催化剂还能催化乙烯与 5-降冰片烯-2-甲醇的高效共聚合反应，生成高分子量 ($M_w = 15\text{-}40$ 万) 单峰分布 ($M_w/M_n = 2.5\text{-}3.0$) 的无规共聚物。当极性单体插入率大于 12mol% 时，催化活性仍高于 $2.0 \times 10^7 \text{ g/mol} \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$ 、重均分子量为 15-20 万。虽然某些茂金属催化剂的活性也

可达到此数值，但极性单体的插入率所得共聚物的分子量均较低；使用某些后过渡金属催化剂虽可进一步提高 5-降冰片烯-2-甲醇的插入率，但催化活性要低 2 个数量级以上。

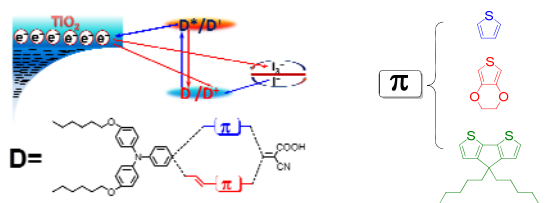
总之，我们获得了一类多齿螯合的五价钒催化剂，可高效催化乙烯与 5-降冰片烯-2-甲醇的共聚合，制备高分子量、高极性单体插入率的功能化聚烯烃材料，是目前综合性能最好的烯烃与极性/功能单体共聚合催化剂之一，具有良好的发展前景。

5. The structure-property relationship of organic dyes in mesoscopic titania solar cells: Only one double-bond difference

Jingyuan Liu, Difei Zhou, Mingfei Xu, Xiaoyan Jing, Peng Wang*

Energ. Environ. Sci., 4(9), 3545-3551, 2011

作为光捕获剂的染料分子是染料敏化太阳电池的核心组成之一，光电转换所涉及的关键动力学过程都发生在与染料相关的界面上，例如二氧化钛/染料界面上的电子注入过程，染料/电解质界面上的染料再生过程等。因此，染料的本征性质对器件的性能有着至关重要的影响，全面理解其结构-活性的关系对于合理的材料设计显得尤为重要。在本工作中，我们选择了三种 π 共轭单元（噻吩、3,4-乙烯基二噻吩和 4,4-二己基-二噻吩并环戊二烯（CPDT））并在三芳胺电子给体与 π 共轭杂环之间插入双键，来研究双键对有机染料敏化太阳电池器件性能的普遍影响规律。实验结果表明，双键的引入虽然增强了染料分子的光捕获能力，却降低了电子注入效率。电阻抗分析表明，染料结构中引入双键不仅使二氧化钛导带底下移，而且加快了二氧化钛/电解质界面的电荷复合，最终导致器件的开路电压显著降低。



6. Electrical and photophysical analyses on the impacts of arylamine electron donors in cyclopentadithiophene dye-sensitized solar cells

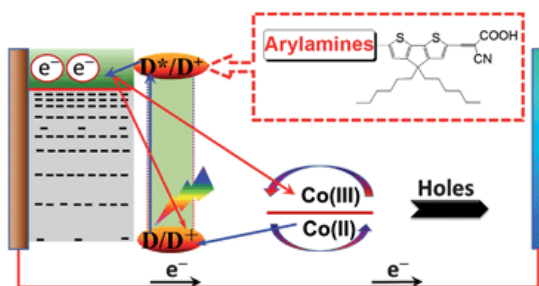
Mingfei Xu, Difei Zhou, Ning Cai, Jingyuan Liu, Renzhi Li*, Peng Wang*

Energ. Environ. Sci., 4(11), 4735-4742, 2011

与传统的无机光伏技术相比，染料敏化太阳电池以其低廉的成本、便捷的加工条件逐渐成为国内外研究的热点。目前，使用多吡啶钌配合物或锌卟啉染料结合碘基电解质的器件在标准 AM1.5G 测试条件下的功率转换效率已经超过了 11%。另一方面，通过理性设计具有恰当电子结构和空间特性有机光敏染料，基于无腐蚀性的钴基、铁基或铜基电解质的染料敏化

太阳能电池取得了长足的进步，为染料敏化太阳能电池效率的提高开辟了新思路。因此，全面理解与掌握非碘基染料敏化太阳能电池中染料结构-活性的关系显得尤为重要。

对于 D- π -A 型有机染料分子而言，电子给体的电子特性与空间几何结构不仅决定了分子的能级，也会影响二氧化钛/染料/电解质界面的物理化学特性，继而决定器件的性能。在本工作中，我们使用了四种不同电子给体的 D- π -A 有机染料，其电子给体分别为二己氧基-、二吩噻嗪基-、二叔丁基苯基-取代的三芳胺和 N-己基咪唑（C218, C244, C245 和 C246），研究了这些电子给体的差异对钴基染料敏化太阳能电池光伏特性的影响。在这些电子给体中，二己氧基取代的三芳胺具有最强的供电子能力，使得 C218 染料的光吸收明显红移。瞬态吸收实验表明基于四种染料的电池均表现出快速的染料再生动力学，确保了在二氧化钛/染料/电解质界面有效的长程电荷分离。研究发现，C218 电池的二氧化钛电子与电解质中钴（III）的界面复合最慢，因而具有最高的开路电压，表明了使用二己氧基取代三芳胺作为二噻吩并环戊二烯（CPDT）类染料电子给体的优越性。

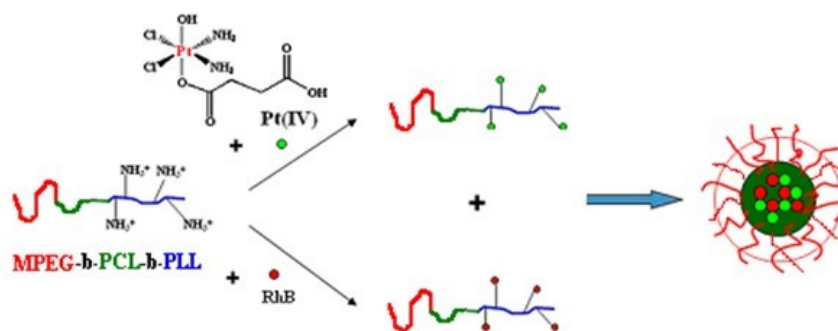


7. Biodegradable polymer - cisplatin(IV) conjugate as a pro-drug of cisplatin(II)
 Haihua Xiao, Ruogu Qi, Shi Liu, Xiuli Hu, Taicheng Duan, Yonghui Zheng, Yubin Huang, Xiabin Jing*
 Biomaterials, 32(30), 7732-7739, 2011

化学药物治疗与手术切除、放射性治疗一起，统称癌症的三大疗法。在众多化疗药物中，铂配合物抗癌药占有重要的地位，其每年的使用量占全部抗癌药的一半以上。其中临床用量最大的是顺铂，它具有较强的广谱抗癌作用，与多种抗肿瘤药具有协同作用，且无交叉耐药问题，广泛实体肿瘤的治疗。然而，顺铂的毒副作用大严重限制其发展。

临床上使用的铂类药物如顺铂水溶性和油溶性均比较差且它们无可供反应的官能团。因此要将铂类药物包裹到高分子基质或通过共价键的方式结合到高分子链上都存在较大困难。为了成功实现铂类药物的高分子化，从而提高铂类药物水溶性、降低毒性、延长循环时间，景遐斌课题组通过巧妙的设计，将铂(II)类药物修饰成为相对惰性、具有空间八面体结构的铂(IV)化合物，使其在轴向上带有可反应的羧基官能团，从而成功的键合到含有胺基

或羟基的高分子载体上并自组装为高分子纳米胶束。该高分子-铂(IV)的纳米胶束具有适当的粒径，并呈现出对酸和还原剂双重敏感性。由于癌症细胞相对于正常细胞呈酸性且具有较高的还原剂浓度，高分子-铂(IV)纳米胶束一旦进入癌症细胞便迅速释放抗癌活性种铂(II)药物，从而起到抗癌作用。



Biomaterials, 32(30), 7732-7739,(2011)

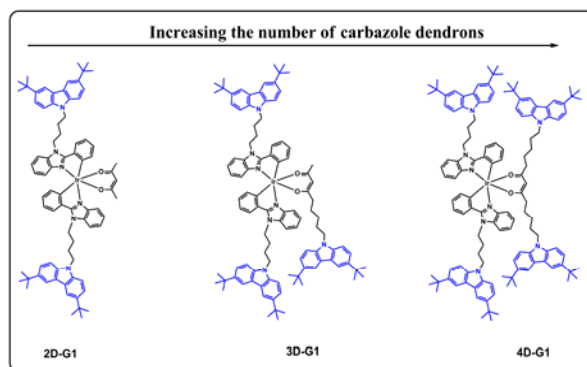
8. Self-host heteroleptic green iridium dendrimers: achieving efficient non-doped device performance based on a simple molecular structure

Lingcheng Chen, Zihua Ma, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang

Chem. Commun., 47(33), 9519-9521, 2011

磷光金属配合物是有机电致发光领域一类十分重要的材料，因为其能够同时利用单线态和三线态激子，理论内量子效率可以达到 100%。但是其高效率必须基于与主体材料共混，抑制浓度淬灭才能够实现，而这种物理共混掺杂又极易导致相分离，影响器件的稳定性和使用寿命。为了解决这一问题，具有“Self-host”特性的树枝状分子应运而生，该类材料采用高三线态能级且具有载流子传输功能的单元作为树枝，可以对发光核进行有效的包裹防止浓度淬灭，这样，树枝就起到了相当于主体材料的作用。利用这类材料我们制备了高效率的旋涂型非掺杂型器件。但目前开发出来的“Self-host”主要是基于均配树枝状配合物，这类材料合成条件苛刻，产率低，不利于商业应用。

针对这一问题，王利祥课题组设计合成了枝数不同的异配“Self-host”树枝状铱配合物（分子结构如下图所示），以具有高三线态能级和优异空穴传输性能的内啉作为树枝，通过柔性烷基链将其连接到中心发光核上，能够保持中心核的发光特性。更重要的是，这类异配型分子合成条件温和，产率高。



Chemical Communication, 47(33), 9519-9521 (2011)

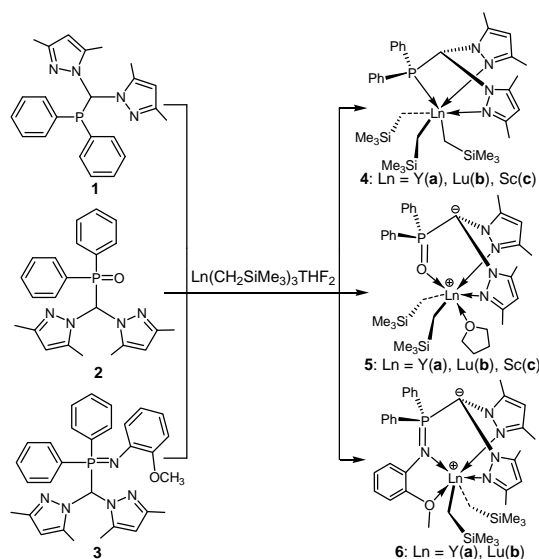
我们研究了咔唑枝的个数对于这类异配型“Self-host”树枝状磷光分子性能的影响，当引入 4 个树枝时，以 TPBI 为电子传输层的非掺杂器件的最大电流效率达到了 23.4 cd/A。该工作以温和高效的合成条件，相对简单的分子结构实现了高效率的非掺杂型器件，对于开发高效的溶液可处理的磷光材料具有重要的指导意义。

9. Heteroscorpionate rare-earth metal zwitterionic complexes: Syntheses, characterization, and heteroselective catalysis on the ring-opening polymerization of rac-lactide

Zhichao Zhang, Dongmei Cui*

Chem-Eur. J., 17(?), 11520-11526, 2011

聚乳酸是一类环境友好，可生物降解的高分子材料。这类高分子材料的微观结构决定了它们的性能与应用范围。最常见的办法是采用丙交酯单体聚合方法得到聚乳酸材料。金属催化剂引发丙交酯聚合具有催化活性高，分子量可控以及聚合物微观结构可调等特点，倍受人们的青睐。而金属催化剂的设计由两方面决定：中心金属的选择以及配体的合理设计。



崔冬梅研究员以亚甲基桥联双吡唑化合物为原料，首次合成了膦官能化的杂螯型配体及其

衍生物 **1-3**。这些杂螯型配体同三烷基稀土配合物作用时表现出不同的反应性。当杂螯型配体中存在吸电子基团时 (**2** 和 **3**)，首次得到了电荷分离的稀土两性离子双烷基配合物 **5** 和 **6**。其中，配体中次甲基氢原子被活化，形成了碳负离子；而中心稀土离子上带有一个正电荷。

研究表明，杂螯型烷基钇配合物与杂螯型烷基镧在四氢呋喃溶液中可以有效的引发丙交酯开环聚合得到聚乳酸；相反，杂螯型烷基铈配合物在丙交酯聚合中表现出很低的活性。配体对聚合物的微观结构有很大的影响。其中，配合物 **5b** 和 **5c** 表现出高活性以及高杂同选择性 ($Pr = 0.87$)，是除双酚稀土配合物外又一罕见的具有高活性高立体选择性的稀土催化剂。

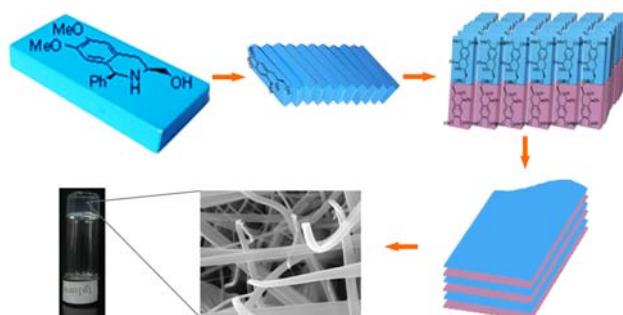
10. An organogel formed from a cyclic β -aminoalcohol

Chuanqing Kang, Zheng Bian, Yabing He, Fushe Han, Xuepeng Qiu, Lianxun Gao*

Chem. Commun., 47(38), 10746-10748, 2011

超分子有机凝胶作为超分子化学的一个活跃分支，最近几年吸引了大量研究者的注意，这来源于这种超分子体系独特的物理性质以及由其带来的在药物控制释放、电子学、传感器、催化和无机纳米材料模板等领域的应用前景。从简单烷烃到树枝状分子，从合成化合物到生物分子，多种多样具有凝胶能力的结构被发现。当前的研究重点之一是探索多样化的凝胶剂结构，在此过程中研究凝胶的形成机制、超分子结构及其与凝胶剂分子结构间的关系，逐步建立一种基于设计的超分子凝胶化学。

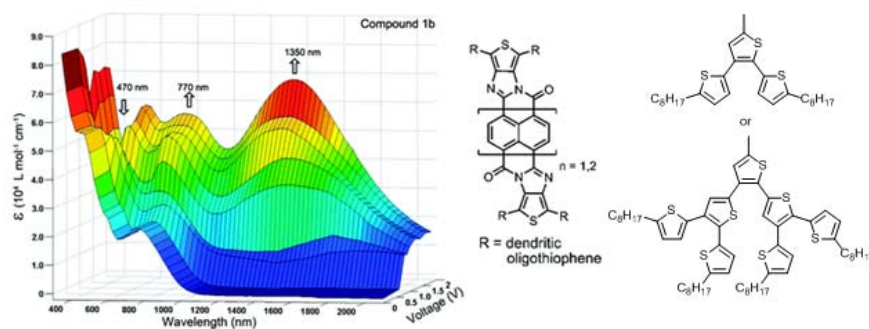
本论文报道了我们在这方面的最新成果，一种新型的基于 **1, 2, 3, 4**-四氢异喹啉骨架的环状氨基醇小分子有机凝胶剂被发现，该凝胶剂能够凝胶多种极性和非极性的有机溶剂，凝胶能够选择性地响应 $Ag(I)$ 、 $Cu(II)$ 、 $Fe(III)$ 三种过渡金属离子；凝胶形成依赖于分子间氨基和羟基所形成的氢键，该氢键驱动凝胶剂分子沿着近似垂直于分子平面的方向优先形成一维线性堆积，并进一步扩展形成头对头的双层膜结构，从而进一步形成纳米纤维网络，使溶剂被凝胶化。这是第一次发现氨基醇和以氨基和羟基间氢键驱动的小分子凝胶剂。



11. Synthesis and optical properties of soluble near-infrared arylene bithienoimidazole dyes

Min Luo, Qun Wang, Zhi Yuan Wang*

Org. Lett., 13(15), 4092-4095, 2011



近红外光活性材料由于在光通讯、生物检测、伪装与隐身等领域所具有的广阔应用前景而备受关注。茈萘类化合物（如茈萘二酰亚胺及苯并咪唑类茈萘四羧酸二酰亚胺等）作为一类重要的电子给体材料及红光染料在有机光电器件中得到了广泛的应用。但是，目前该类材料的光吸收均在可见光区，而且溶解性一般很差。如何制备出能级结构可调、溶解性较好、可以通过旋涂法成膜、光响应范围在近红外区的茈萘类化合物仍然具有较大的挑战。

我们设计合成了以噻吩并咪唑类萘/茈萘四羧酸亚胺为电子受体，以带烷基链的枝状噻吩为电子给体的盘状化合物。噻吩并咪唑结构的引入，使该类分子在中性态时就具有在 400~1000 nm 范围内较强的吸收，降低了该类分子的带隙，并在 1.19~1.25 eV 范围内可调。烷基链的引入，使该类分子具有较好的溶解性。在该类分子中实现了可溶与窄带隙两个目标。并且，该类分子电化学性质稳定，具有可逆的近红外光区较宽范围内的电致变色效应。在氧化的过程中，其电致变色波长涵盖了光通讯的波长范围。

该类分子良好的加工性、成膜性、近红外吸收性以及可见与近红外光区的电致变色性使其在可调光学衰减器等器件中具有实用价值。

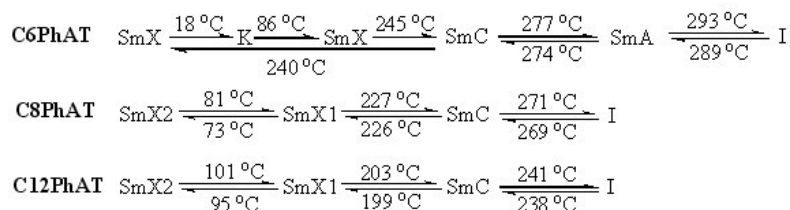
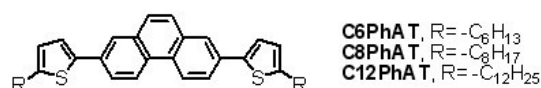
12. Novel liquid crystalline conjugated oligomers based on phenanthrene for organic thin film transistors

Bo He, Hongkun Tian, Donghang Yan, Yanhou Geng*, Fosong Wang

J. Mater. Chem., 21(38), 14793-14799, 2011

晶界缺陷是限制多晶薄膜载流子传输的主要因素，利用液晶的有序性及自修复能力克服晶界缺陷是解决这一问题的思路之一，而合成具有宽液晶相区间、且具有高迁移率特征的共轭分子极具挑战性。针对这一问题，我们提出降低分子结构的对称性、拓宽液晶性范围的分子设计思路，即将具有 C_{2v} 对称性的菲单元引入噻吩齐聚物中，调节烷基链长度，设计与合

成了如图所示的 3 个可溶性噻吩/菲杂化齐聚物 **CnPhAT**，并对它们的性质做了详细表征，发现它们均可形成高有序液晶相（如图所示），以 **C6PhAT** 为例，其清亮点为 293 °C，降温至 289 °C 时形成近晶 A 相（SmA），274 °C 时转变成近晶 C 相（SmC）。进一步冷却至 240 °C，形成有序性更高的液晶相。**CnPhAT** 的真空蒸镀膜具有高有序特征，迁移率介于 0.06-0.34 cm²/V·s 之间，其中 **C8PhAT** 迁移率最高，可达 0.34 cm²/V·s。



菲/噻吩高迁移率共轭齐聚物的分子结构和相转变温度

13. Organic heterojunctions as a charge generation layer in tandem organic light-emitting diodes: the effect of interfacial energy level and charge carrier mobility

Yonghua Chen, Hongkun Tian, Yanhou Geng, Jiangshan Chen, Dongge Ma*, Donghang Yan, Lixiang Wang
 J. Mater. Chem., 21(39), 15332-15336, 2011

叠层有机发光二极管是将多个发光单元通过电荷产生层串联起来且只由一个外电源控制的有机发光二极管，是提高有机发光二极管性能的最有效结构。与传统的单元有机发光二极管相比，叠层有机发光二极管不但发光亮度和电流效率得到成倍的增加，而且由于其在相同的电流密度下显示了更高的亮度以及有机薄膜厚度的增加大大减小了漏电流和电场击穿问题，因此叠层有机发光二极管通常显示更高的稳定性，其研究倍受关注。然而，叠层有机发光二极管还存在着到目前还无法解决的因工作电压高而功率效率无法提高的难题，并且其中起重要连接作用的电荷产生层的工作机制也没有很好的理解。因此，设计新的电荷产生层，深入研究电荷产生层在电场作用下的电荷产生过程，阐明电荷产生的物理机制及其影响因素，对进一步提高叠层有机发光器件的功率效率，并最终制备出高性能有机发光二极管具有重要意义。

我们用萘基封端的噻吩（NaTn，其中 n 为噻吩单元的数目）作为有机半导体异质结的 p 型材料，制备了基于 NaTn/C60 异质结电荷产生层的叠层发光器件。我们发现这种 NaTn/C60

双层异质结不但能够实现亮度和电流效率的成倍增加，同时还能够实现功率效率的大幅提升，而且效率提升的程度与所使用的 p 型材料的性质如能级和迁移率有关。研究表明，要想大幅提高叠层器件的性能，要求 p 型有机半导体材料的费米能级高于 n 型有机半导体材料的费米能级，从而实现有效的电荷转移，形成积累型空间电荷区，此外，还要求 p 型材料和 n 型材料必须具有合适的能级位置以及高的载流子迁移率，从而实现电荷的有效分离和传输。该研究对设计合成电荷产生层材料具有很好的指导意义。

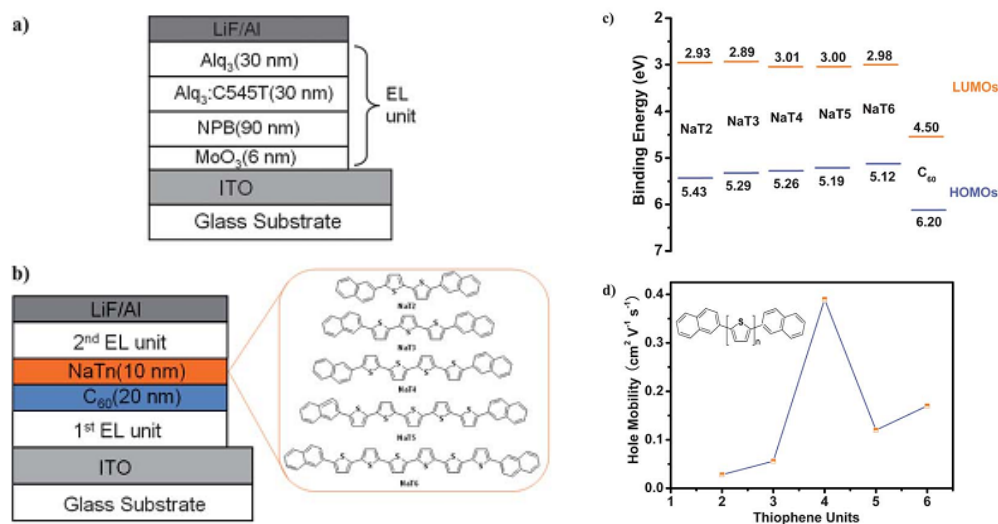


Table 1 A summary of the characteristics of single-unit and tandem OLEDs. A single-unit OLED is presented for comparison with the tandem OLEDs. Turn-on voltage V_i was tested at 1 cd m^{-2} ; luminance (L), current efficiency (η_{cd}), power efficiency (η_p) and the peak of the EL spectrum (EL_{peak}) were tested at 20 mA cm^{-2} ; maximum current efficiency ($\eta_{\text{cd, Max}}$); maximum power efficiency ($\eta_{p, \text{Max}}$)

CGL	V_i/V	$L/\text{cd m}^{-2}$	$\eta_{\text{cd, Max}}/\text{cd A}^{-1}$	$\eta_{\text{cd}}/\text{cd A}^{-1}$	$\eta_{p, \text{Max}}/\text{lm W}^{-1}$	$\eta_p/\text{lm W}^{-1}$	$\text{EL}_{\text{peak}}/\text{nm}$
Single-unit	2.5	3133	14.9	14.8	10.1	5.1	524
C ₆₀ /NaT2	4.9	6620	33.2	33.1	17.6	6.4	524
C ₆₀ /NaT3	4.9	7000	35.0	34.8	18.2	6.7	524
C ₆₀ /NaT4	4.9	7820	39.1	39.1	21.5	7.8	524
C ₆₀ /NaT5	4.9	7300	37.0	36.5	18.4	6.9	524
C ₆₀ /NaT6	4.9	7440	37.9	37.2	20.5	7.3	524

14. Red electroluminescent polyfluorenes containing highly efficient 2,1,3-benzoselenadiazole- and 2,1,3-naphthothiadiazole-based red dopants in the side chain

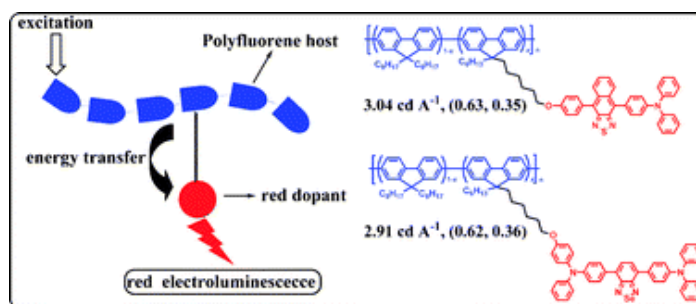
Lei Chen, Hui Tong*, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang

J. Mater. Chem., 21(39), 15773-15779, 2011

高分子发光二极管 (PLEDs) 在全彩色平板显示，背景光源，照明光源等方面有着广阔的应用前景，已经受到了科学界的广泛关注。而在实现全彩色显示的三基色（蓝、绿、红）中，红光 PLEDs 的发展远远落后，不能满足工业需求。红光高分子的构筑通常将窄带系的红光发光团结合到聚芴及其衍生物的高分子链中。但由于红光染料过高的掺杂浓度 (≥ 5)，使高分子产生严重地浓度淬灭效应，从而极大的影响其发光效率。

为了克服红光高分子发光效率低的缺陷，提高红光 PLED 性能，王利祥课题组提出将王

利祥课题组通过将少量 D-A-D'型红光掺杂剂以化学键的方式接入到聚芴侧链中, 提出具有“掺杂剂/主体材料”特性的红光高分子材料。该工作发展了具有高量子效率的含苯并噻二唑 (BS) 和萘并噻二唑 (NT) 的饱和红光染料作为掺杂剂, 以低浓度 ($\leq 1\%$) 共价引入聚芴主体侧链的系列材料, 在电致发光过程中, 通过主体向掺杂剂产生有效的 Forster 能量转移和直接电荷俘获, 并有效抑制浓度淬灭, 实现高分子器件的高电致发光效率和良好的色纯度。其示意图如下:



该系列红光高分子材料具有优异的电致发光性能, 含苯并噻二唑为掺杂剂的红光高分子单层器件最大发光峰位 620 nm, 发光效率达到 2.91cd/A, 色坐标为(0.62, 0.36); 含萘并噻二唑为掺杂剂的红光高分子单层器件最大发光峰位 632 nm, 发光效率达到 2.91cd/A, 色坐标为(0.62, 0.36)。其中, 含萘并噻二唑为掺杂剂的红光高分子器件是目前报道的效率最高的饱和红光高分子器件。

15. Preparation of GSH-functionalized porous dextran for the selective binding of GST by high internal phase emulsion (HIPE) polymerization

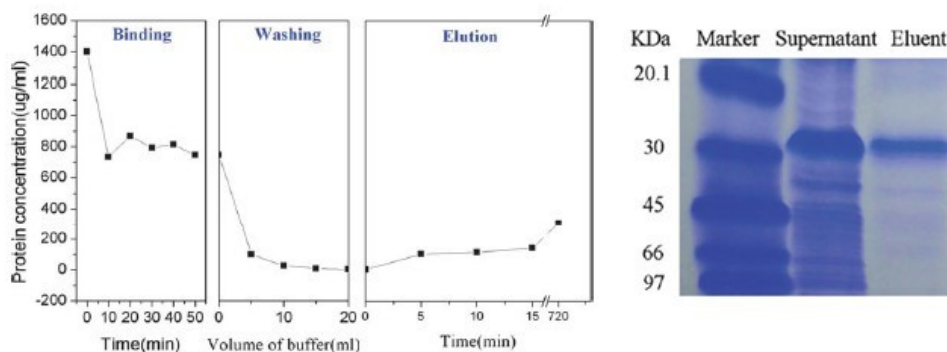
Xiaoqing Dong, Yu Wang, Yubin Huang, Junqiu Liu, Xiabin Jing*

J. Mater. Chem., 21(40), 16147-16152, 2011

谷胱甘肽 S-转移酶 (GST) 是一种重要的标签蛋白。将 GST 的基因与目标蛋白基因融合后表达得到融合蛋白, 通过配体谷胱甘肽 (GSH) 对 GST 进行分离可实现对目标蛋白的分离纯化。因此对 GST 进行分离纯化是一个重要的研究领域。传统的 GST 分离方法是采用带有配体 GSH 的微球填充色谱柱进行分离, 但这种方法易产生传质缓慢, 填柱过程中堆积不均或产生气泡等问题。

本文通过高内向乳液聚合技术, 制备键合有配体 GSH 的葡聚糖多孔材料, 克服了传统分离方法中存在的问题, 并应用这种材料成功地实现对菌液中表达的 GST 蛋白进行分离。本文另一创新之处在于将配体 GSH 直接加入到高内相乳液的水相中, 在聚合制备多孔材料的过程中, 利用配体 GSH 的巯基和双键的反应直接将配体键合在骨架上, 省去了后续配体修饰的过程, 这与以往制备 GST 蛋白分离材料修饰配体的方法都不相同。

实验首先将葡聚糖与甲基丙烯酸缩水甘油酯反应，在葡聚糖上修饰上双键，方便后续聚合。然后通过 HIPE 聚合得到多孔材料，制备中考察了配体 GSH 的用量和双键修饰的葡聚糖用量对制备的多孔材料贯穿孔径和空隙率的影响。通过调节配体 GSH 加入量还可调节 GSH 的键含量。将优化条件制备的键合有配体的多孔材料应用于 GST 蛋白的分离，达到很好的蛋白分离效果。此种方法制备的材料是一种新型的 GST 蛋白分离材料。



J. Mater. Chem., 21, 16147-16152, (2011)

16. Tunable wavelength antireflective film by non-solvent-induced phase separation of amphiphilic block copolymer micelle solution,

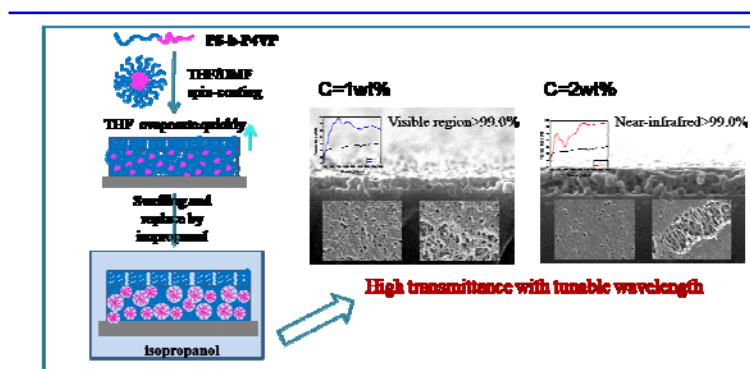
Xiao Li, Yanchun Han*

J. Mater. Chem., 21(44), 18024-18033, 2011.

两亲性嵌段 PS-*b*-P4VP 在得到多孔结构时是通过单纯的自组装和相分离而不需要在后处理中去掉任何一相。例如，PS-*b*-P4VP 和 PS-*b*-PAA 自组装的胶束通过静电层层组装成为胶束多层膜，通过调节胶束溶液的 pH 值和嵌段组分的分子量来调节薄膜的孔隙率。氢键作用的层层组装使 PS-*b*-PAA 胶束和 P4VP 均聚物形成减反射薄膜，使用盐酸溶液可以将折光指数在 1.58~1.28 之间调节。另外，选择嵌段聚合物 PS-*b*-P4VP 和均聚物 P4VP 的共混物诱导微相分离，然后除去体系中的均聚物也可以得到多孔薄膜用于减反射。然而，上述的多孔聚合物薄膜均属于单一波段的减反射薄膜。在减反射薄膜设计中，为了满足不同的应用需求，希望获得高透光率在可见光区和近红外光区可调的减反射薄膜。上述以 PS-*b*-P4VP 嵌段聚合物得到减反射薄膜的制备过程需要精确的 pH 控制或复杂的组装过程，这是目前此类方法的一个很大缺陷。而通过非溶剂诱导 PS-*b*-P4VP 自组装微相分离也可以得到多孔结构。这种方法在于从薄膜形成过程中的动力学因素控制而非在薄膜的热力学平衡状态下得到。将这种一步制备多孔薄膜的方法应用在减反射薄膜上，其关键问题是我們如何获得适合于减反射应用要求的薄膜厚度及孔隙尺寸。

我们提出了一种新的非溶剂诱导微相分离制备非均一结构 PS-*b*-P4VP 多孔薄膜的方法，

能在可见光区和近红外光区得到高透光率并且波段可调的减反射薄膜。首先在混合溶剂 (THF&DMF)中得到 PS-*b*-P4VP 的胶束溶液，旋涂在玻璃基底上，立即将还处在溶胀状态下的薄膜浸泡在非溶剂中不同的时间，最后将薄膜取出清洗干净并在真空烘箱中抽干溶剂。由于两亲性嵌段聚合物的自组装和非溶剂诱导相分离的共同作用，不同的不均一多孔结构就得到了，它包括相对紧致的表层结构和多孔分布的底层结构。对于形成的多孔膜提出以下机理：由于 PS-*b*-P4VP 是两亲性嵌段，在 PS 的良溶剂，P4VP 的劣溶剂 THF 中形成以 P4VP 为核 PS 为壳的胶束。当溶液浓度较大时，旋涂后在表面极性较小的 PS 粘连在一起，并且随着 THF 的快速挥发在表面留下少数微孔。而内部原本的胶束核受到异丙醇的溶胀作用及逐渐取代原有的 DMF，使核不断胀大并可能连接在一起。这样抽干溶剂后就得到内部多孔的结构。当改变溶液的浓度和非溶剂浸泡的时间就可以得到三种不同的不均一结构，包括分散的纳米球形胶束结构、短棒结构和海绵状结构。这些结构能在可见光区(~779 nm)得到最高透光率 99.6 %，近红外光区(~1301 nm)得到 99.2 %的高透光率。并在 600-1200 nm 得到平均透光率 98.0 %和 1200-2000 nm 平均透光率 99.0 %的宽波减反射性。



J. Mater. Chem. **2011**, *21* (44), 18024 – 18033.

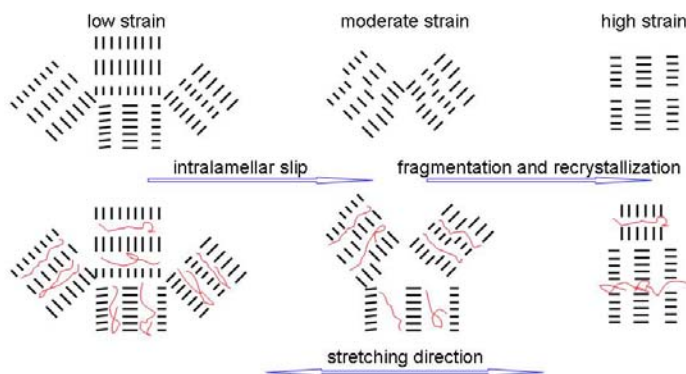
17. Deformation-induced phase separation in blends of poly(epsilon-caprolactone) with poly(vinyl methyl ether)

Zhiyong Jiang, Lianlian Fu, Yingying Sun, Xiuhong Li, Yongfeng Men*

Macromolecules, **44**(17), 7062-7065, 2011

聚己内酯和聚甲基乙烯基醚通过熔体或溶液结晶形成相容的混合物。本工作的出发点是利用同步辐射小角 X 射线散射研究不同重量比的聚己内酯和聚甲基乙烯基醚相容共混物的形变特点和相行为，结果如图所示。实验结果证明，在形变前，加入的非晶高分子聚甲基乙烯基醚只是进入聚己内酯的非晶层中，从而导致片晶层的长周期的增加，并不改变片晶的厚度；在从球晶结构转变为纤维结构之后，样品的长周期、片晶厚度和非晶区厚度并不随非晶高分

子含量的增加而改变，这是因为样品在形变的诱导下发生了相分离。在形变的过程中，样品依次发生片晶内部小晶块之间的滑移和应力诱导的晶块破碎-重结晶现象。开始出现纤维结构时的临界应变值随着非晶高分子含量的增加而变大，这是因为加入的聚甲基乙烯基醚有效的降低了缠结的非晶区网络的模量。

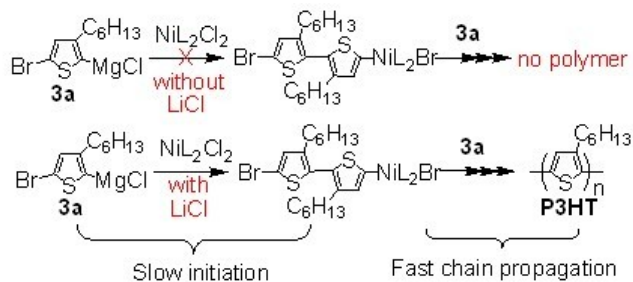


Macromolecules, 44, 7062-7065(2011)

18. LiCl-promoted chain growth kumada catalyst-transfer polycondensation of the "reversed" thiophene monomer

Shupeng Wu, Li Huang, Hongkun Tian, Yanhou Geng*, Fosong Wang

Macromolecules, 44(19), 7558-7567, 2011



Kumada 催化剂转移缩聚反应 (KCTP) 是近几年来出现的共轭高分子可控合成新方法。研究发现，芳香单体的聚合活性受催化剂和单体结构等众多因素影响，其中，单体的烷基取代位置是一个很重要的影响因素。例如，3-己基-5-氯化镁-2-溴噻吩的聚合可以顺利进行，而3-己基-2-氯化镁-5-溴噻吩 (**3a**) 的聚合则不能发生。我们认为，引发过程中 **3a** 的 H-H 偶联位阻过大是不能聚合的主要原因。众所周知，格氏试剂是以聚集体的形式存在于溶液中的，而破坏这种聚集体能有效提高格氏试剂的亲核反应能力，有可能起到降低位阻的作用，促进聚合进行。

基于这一思路，我们在聚合中加入单体1倍量的LiCl，发现LiCl确实可以破坏**3a**的自聚集，

减小反应位阻，使其在催化剂Ni(dppp)Cl₂的作用下的H-H偶联可以顺利发生，从而引发聚合。动力学研究表明，**3a**与3-己基-5-氯化镁-2-溴噻吩的聚合机理相同，均为可控链式缩聚。但是，由于链增长的H-T偶联速度比H-H偶联速度大一个数量级，**3a**的聚合反应具有慢引发-快增长特征，所得产物PDI偏大、分子量高于计算值。在3-己基-5-氯化镁-2-溴噻吩和**3a**同时存在时，前者先聚合，所生成的活性聚合物链进一步引发**3a**聚合，生成嵌段共聚物，但由于活性端基与**3a**的H-H偶联速度较慢，因此只有一部分聚合物链能够引发**3a**聚合，使所得产物的分子量呈双峰分布。

19. Highly regio- and stereoselective terpolymerization of styrene, isoprene and butadiene with lutetium-based coordination catalyst

Zhongbao Jian, Shijia Tang, Dongmei Cui*

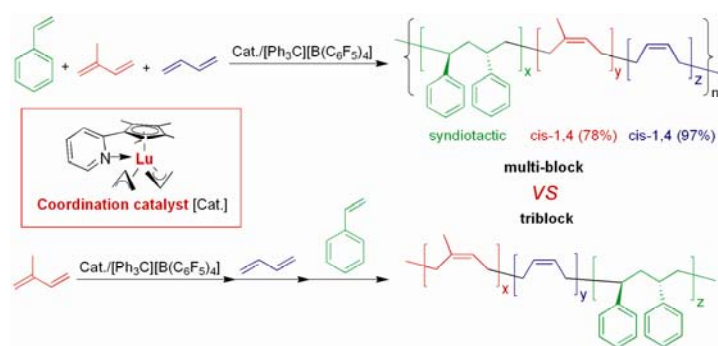
Macromolecules, 44(19), 7675-7681, 2011

随着人类社会进入二十一世纪，能源短缺、环境污染等负担已经变的越来越重，因此低碳经济、节能环保已经成为国际经济可持续发展的重要策略，尤其是对于橡胶以及塑料工业。为此绿色轮胎由于其具有弹性好、滚动阻力小、耗油低、生热低、耐磨、耐穿刺、承载能力大、寿命长、乘坐舒适等优点，以及与传统轮胎比，凸现了环保、节能、新工艺、新材料、可持续发展等多方面的优势逐渐进入人们的视野。为了实现绿色轮胎的制备，研究人员在高性能橡胶的开发上进行了大量的探索并且已经成功开采了许多胶种，其中集成橡胶(SIBR)被认为是制备绿色轮胎的最佳胶种。集成橡胶是以苯乙烯、异戊二烯和丁二烯为单体聚合而成的三元共聚物，它是一种通过化学方法集成顺丁橡胶(BR)、天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)各自优异性能的高性能橡胶，其结构的显著特点是分子链由多种结构的链段构成，既有柔性的，与BR和NR结构相近的链段；亦有柔性较弱的，与SBR结构相近的链段，不同结构的链段赋予橡胶不同的性能。柔性链段可使橡胶具有优异的低温性能、耐磨性能以及低的滚动阻力；刚性链段则可增大橡胶的湿抓着力，提高轮胎在湿滑路面行驶的安全性。直至目前，集成橡胶的合成均通过阴离子聚合来实现，但是阴离子聚合会导致三元共聚物中聚二烯部分的1,2结构或3,4结构或反式1,4结构增加以及凝胶的形成，这些将对所合成的三元共聚物的化学性质以及机械性能造成很大的影响。因此通过配位聚合合成高度有规的苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元共聚物成为了人们追求的目标和挑战。然而由于苯乙烯、异戊二烯和丁二烯三种单体的聚合活性和空间结构存在很大的差异，一直以来配位催化剂都难以胜任。

为了实现集成橡胶的制备，崔冬梅课题组立足于稀土催化剂催化共轭双烯烃高选择性可

控聚合和苯乙烯高间规聚合的思想，开发了一类新颖的吡啶基官能化的限制几何构型稀土金属烯丙基化合物，在有机硼盐的作用下，对苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元共聚合进行了系统的研究。

系统的研究表明，利用优选的稀土双组分催化体系 $(C_5Me_4-C_5H_4N)Lu(\eta^3-C_3H_5)_2/[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ (如图)，首次成功通过一锅法高活性高转化率地实现了苯乙烯-异戊二烯-丁二烯的三元共聚合。所获得的三元共聚物中不同单体链段的含量可以容易地通过改变单体的加料比来实现，这对于制备不同种类的集成橡胶是非常关键的。同时三元共聚物中聚异戊二烯链段中顺式 1,4 含量达 80.0%，聚丁二烯链段中顺式 1,4 含量达 97.0%，聚苯乙烯链段的间规度(*rrrr*)达 100%。这种合成的三元共聚物有望成为一种新型的集成橡胶材料。



20. Coupling of microphase separation and dewetting in weakly segregated diblock co-polymer ultrathin films

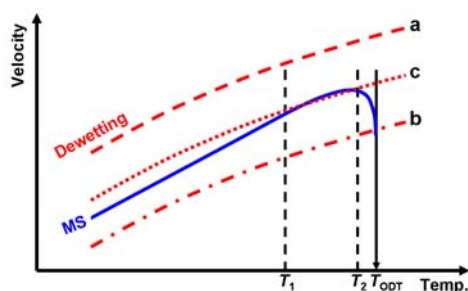
Derong Yan, Haiying Huang, Tianbai He*, Fajun Zhang*

Langmuir, 27(19), 11973-11980, 2011

嵌段共聚物在界面和表面处的行为对很多技术应用领域（如涂膜、防腐及功能性表面等等）都具有非常重要的实际意义，这就需要我们深入了解影响解嵌段共聚物薄膜的稳定性及其表面形态的因素。一般而言，由于在制膜过程中受离心力及溶剂快速挥发等诸多因素的影响，通过旋涂法制备的聚合物薄膜往往处于非平衡态。当受外场（如温度、溶剂等）刺激而使分子链具有运动能力时，整个薄膜就会松弛以降低总的自由能而达到亚稳态或平衡态。

对于嵌段共聚物薄膜体系而言，松弛的方式有两种：微相分离和去润湿。在以往的研究中，这两种方式是被区别对待的，不存在耦合行为。但是从动力学的角度讲，这两种行为是可以同时发生的。我们通过调控基板的界面性质，即在纯云母上喷涂一层约 4nm 厚的碳膜，改变聚合物与基板的长程和短程作用力，使原本在纯云母上快速发生的去润湿过程可以在动力学上与微相分离相耦合，从而使得薄膜在较高温度退火时保持较长时间的稳定，而在较低

温度退火时反而变得不稳定。这两者的动力学关系如图所示:



Langmuir, 2011, 27, 11973

情形 a 为去润湿速率远远高于微相分离速率，此时薄膜的松弛主要由去润湿主导，后期微相分离可能会在去润湿的液滴中发生（如强相分离体系）；情形 b 为去润湿速率远远低于微相分离速率，此时通过微相分离就可以使薄膜达到亚稳态或平衡态；情形 c 即为在一定温度区间 $[T_1, T_2]$ 内退火时去润湿和微相分离相耦合，此时若薄膜的初始厚度与片层周期相匹配，则微相分离能使薄膜保持较长时间的稳定，而低于 T_1 退火时去润湿反而加快，从而在表观上出现去润湿速率随温度升高而降低的现象。

21. Pure blue electroluminescent poly(aryl ether)s with dopant-host systems

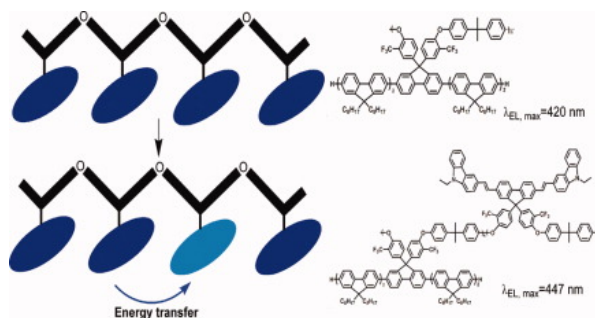
Chunlei Bian, Guoxin Jiang, Hui Tong*, Yanxiang Cheng, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang

J. Polym. Sci. Polym. Chem., 49(18), 3911-3919, 2011

高分子发光材料因其具有溶液可加工性从而在大尺寸平板显示和平面光源等方面相对于液晶显示技术或小分子材料展现了突出的成本优势。作为 PLEDs 的蓝光光源或绿光和红光的主体材料，蓝光高分子材料聚芴（PF）其衍生物的制备和器件优化受到科学界的关注和深入研究。众所周知，蓝光聚芴聚合物存在效率低，稳定性差等弱点，这严重制约了全彩显示器的商品化。而且，大多数材料的制备使用昂贵的过度金属催化剂，残留的催化剂对发光有极大的淬灭作用和其它负面影响。但是，非聚芴类纯蓝光电致发光高分子少有报道。

为了解决以上问题，王利祥课题组利用无金属催化剂的传统的缩聚反应，设计了具有“掺杂剂/主体”系统的纯蓝光发射的聚芳醚体系。该体系将五联芴和联苯乙烯衍生物作为侧基，正交地引入聚芳醚主链。作为聚合物骨架，聚芳醚合成简单，易于纯化，并具有良好的热稳定性和成膜性能。作为“掺杂剂/主体”发光系统，从深蓝光的五联芴到纯蓝光的联苯乙烯衍生物有效的能量转移，使对人眼更敏感的联苯乙烯衍生物的纯蓝光发射增强。同时，主链与侧基正交地连接方式所产生位阻效应抑制了聚合物的 π - π 堆积和结晶趋势，有利于实现聚合物

稳定高效的电致发光。示意图如下：



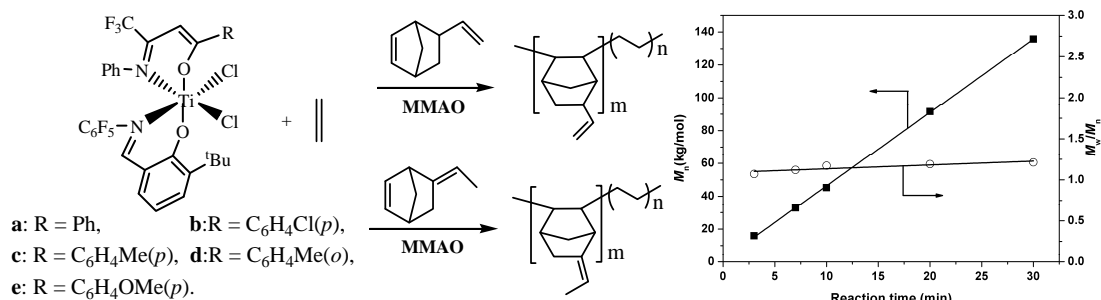
该体系实现了从五联芴到联苯乙烯衍生物有效的能量转移，电致发光峰位在 440-460 nm，半峰宽低于 60 nm，从而使聚合物表现出良好的色纯度和人眼敏感的纯蓝光。与五联芴相比，该体系电致发光器件效率显著改善，其单层器件色坐标为(0.15, 0.15)，发光效率 2.15 cd/A，最大亮度 3576 cd/m²。聚合物的电致发光光谱在不同电压下表现出良好的颜色稳定性。

22. Living regioselective copolymerization of ethylene with nonconjugated bicyclic dienes using (salicylaldiminato)(β-enaminoketonato) titanium catalysts

Yingyun Long, Yongxia Wang, Jingyu Liu, Xiaofang Li*, Yuesheng Li*

J. Polym. Sci. Poly. Chem., 49(21), 4626-4638, 2011

乙烯与环状双烯共聚物因其可通过化学改性获得各种功能化材料而备受关注，但目前成功的例子很少。课题组前期的研究工作表明，β-二酮亚胺钛配合物[PhN=C(CF₃)CHC(Ph)O]₂TiCl₂可引发乙烯与 5-乙烯基-降冰片烯(VNB)或 5-乙叉基-降冰片烯(ENB)的区域选择性共聚，获得高单体插入率且具有悬挂双键的共聚物。然而，共聚物中存在活性链向有机铝的转移反应，没能实现活性配位共聚。考虑到五氟代水杨醛亚胺是一种可抑制链转移反应的“活性”配体，我们用其替代一个β-二酮亚胺配体，并引入可进一步稳定活性中心和减少链转移反应的给电子取代基，合成一系列杂配钛化合物，以期获得引发乙烯与 VNB 或 ENB 选择性活性共聚反应的新型钛催化剂。



X-射线分析表明，这类杂配物的立体构型为非对称扭曲八面体结构，相对于金属钛原子，

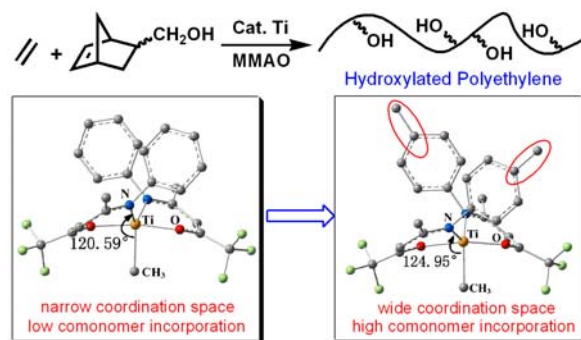
两个氧原子处于反式位置，而两个氮原子和两个氯原子分别处于顺式位置。常温常压下以 MMAO 为助催化剂，这类杂配钛化合物可以高效催化乙烯聚合，其催化活性比母体 β -二酮亚胺均配钛化合物高 2-8 倍。其中，带有给电子取代基的钛化合物 **c-e** 可催化乙烯准活性聚合。以 MMAO 为助催化剂，该类杂配钛化合物都可高效催化乙烯与 VNB 或 ENB 的选择性共聚合反应，生成高分子量、无规、单分散分布且具有悬挂双键的共聚物，其催化活性和共聚能力接近或高于母体催化剂 β -二酮亚胺钛配合物。

当共聚单体浓度高于 0.4 mol/L 时，分子骨架带给电子基团的钛配合物 **c-e** 可高效引发乙烯与 VNB 或 ENB 的区域选择性活性共聚合反应，生成窄分子量分布的共聚物；而钛配合物 **a-b** 却不具有这一特征。该差别是由聚合物活性链向有机铝转移的不同难易程度所引起的，本质上是配体的电子效应决定的，进一步证明了给电子取代基可以稳定活性中心和减少链转移副反应。

总之，我们通过引进具有抑制链转移反应的配体和取代基，设计合成一系列水杨醛亚胺与 β -二酮亚胺杂配钛化合物，是首例可高活性催化乙烯与 VNB 或 ENB 立体选择性活性共聚合的催化剂，可制备高单体插入率、高分子量、窄分子量分布且具有悬挂双键的共聚物，极大得丰富了非茂金属催化剂在制备功能化聚烯烃中的应用。

23. Efficient synthesis of hydroxylated polyethylene via copolymerization of ethylene with 5-norbornene-2-methanol using bis(beta-enaminoketonato)titanium catalysts
Miao Hong, Yongxia Wang, Hongliang Mu, Yuesheng Li*
Organometallics, 30(17), 4678-4686, 2011

通过烯烃和极性单体的直接配位共聚可以简便的合成功能化聚烯烃，但由于配位聚合催化剂在极性单体中容易失活，因此极性单体共聚的研究目前主要集中在亲氧性弱的后过渡金属配合物上（例如镍，钯），而亲氧性强的前过渡金属配合物研究较少。特别是钛配合物，通常认为是不能进行极性单体共聚。因此，开发高活性高极性单体插入率的钛配合物是一个很大的挑战。本工作设计合成了一系列 β -二酮单亚胺钛催化剂，发现在优化催化剂结构和聚合条件下，可以高活性高插入率的共聚乙烯和 5-降冰片烯-2-甲醇(NBM)，高效的得到羟基功能化的聚乙烯。

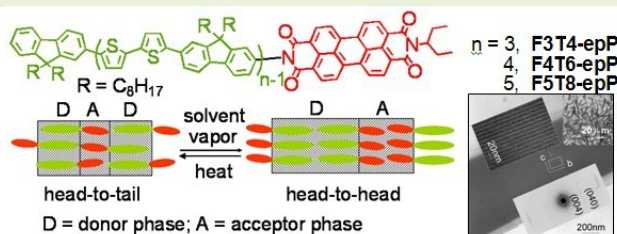


研究发现：在苯胺对位引入供电子基（甲基，叔丁基），可以明显提高催化剂的活性；反之，引入吸电子基团（氟原子），则会降低催化活性。DFT 计算表明：供电子基可以明显降低钛活性中心的亲氧性，增强催化剂对极性单体的耐受性，从而提高了催化活性。值得注意的是：苯胺对位引入供电子基不仅提高催化活性，还显著提高了催化剂的共聚能力。相对于苯胺上无取代基的母体催化剂，苯胺对位引入甲基的催化剂 NBM 的插入率提高一倍。我们用 DFT 计算模拟催化剂的活性中心，发现苯胺对位带上供电子基后，催化剂的配位空间更为开阔，有利于共聚单体的配位插入，从而提高了 NBM 的插入率。进一步优化共聚条件，用 Et_2AlCl 对 NBM 单体进行预保护，我们发现可以高效的催化乙烯和 NBM 共聚，催化活性基本上在 $10^6 \text{ g/molTi}\cdot\text{h}$ 以上，最高插入率可以达到 22 mol%。 ^{13}C NMR(DEPT)分析表明：当共聚单体插入率高于 16 mol%，共聚物中出现乙烯和 NBM 交替的序列结构。本工作报道的 β -二酮单亚胺钛催化剂是首例高活性高极性单体插入率的钛配合物。

24. Donor-acceptor liquid crystalline conjugated cooligomers for the preparation of films with the ideal morphology for bulk heterojunction solar cells

Laju Bu, Xiaoyang Guo, Bo Yu, Yingying Fu, Yao Qu, Zhiyuan Xie, Donghang Yan, Yanhou Geng*, Fosong Wang

Polymer, 52(19), 4253-4260, 2011



近年来受到广泛的关注。受限于有机半导体短的激子扩散长度（ $\sim 10\text{nm}$ ），有机太阳能电池要求构成活性层薄膜的给受体在纳米尺寸上形成双连续的空穴、电子传输通道，因此，研究纳米相分离结构与器件性质的关系对揭示控制器件效率的因素具有重要意义，但是，目

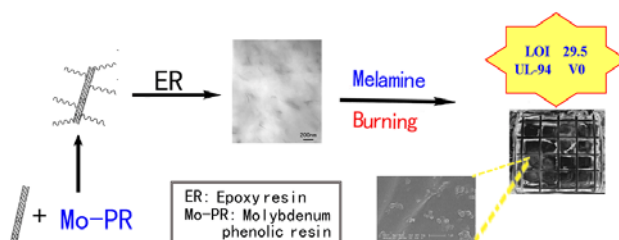
前普遍采用的物理共混很难获得具有确定纳米相分离结构的薄膜。在我们前期的研究中发现，利用单分散共轭齐聚物结构确定、长度可调的特点，通过设计具有自组装能力的给体—受体型齐聚物可以构筑理想纳米异质结薄膜。为了进一步发展纳米结构调控方法，我们将N上烷基链由正己基换成乙基丙基，设计与合成了如图所示的三个给体—受体型齐聚物，其中，给体段为齐聚（芴-双噻吩）为，受体段为茈二酰亚胺。研究发现，在热处理和溶剂处理条件下，这些齐聚物均可形成给体相、受体相交替排列的纳米结构薄膜，但**F3T4-epP**和**F4T6-epP**在溶剂处理时纳米结构周期与两分子长度相关，即改变茈二酰亚胺N原子上的烷基链即可调控这类给体—受体型齐聚物的组装行为，调控纳米结构。采用这种理想纳米相分离结构的薄膜制备了单分子太阳能电池，器件能量转换效率可达**1.75%**，这一效率是迄今为止单分子有机太阳能电池中效率的最高值。

25. Charing polymer wrapped carbon nanotubes for simultaneously improving the flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin

Haiou Yu, Jie Liu*, Xin Wen, Zhiwei Jiang, Yujie Wang, Lu Wang, Jun Zheng, Shaoyun Fu, Tao Tang*

Polymer, 52(21), 4891-4898, 2011

环氧树脂是目前普遍应用的先进复合材料树脂基体，但是环氧树脂的阻燃性能差限制了环氧树脂在很多重要领域的应用。碳纳米管/聚合物纳米复合材料由于优异的力学性能和各种功能而备受关注，纳米材料在基体中的分散状态和材料表面与基体的界面作用力是决定复合材料能否体现纳米材料性能的关键因素。纳米复合材料在很低的添加量下就能显著降低材料的热释放速率，但是其在传统的阻燃实验如垂直燃烧实验及极限氧指数测试中却不尽如人意。因此，纳米阻燃剂与传统阻燃剂(如膨胀型阻燃剂)复配已经成为纳米阻燃体系发展的一个重要方向。具有成炭作用的聚合物，如酚醛树脂、尼龙6等均被尝试用作膨胀型阻燃剂中的炭源，使膨胀型阻燃材料的阻燃性能更持久，同时也使材料的力学性能得到相应的改善。在环氧树脂体系中，酚醛树脂在作为固化剂使用的同时可以使得到的环氧树脂有较好的阻燃性能。



唐涛课题组通过把钼改性的酚醛树脂接枝到碳纳米管的表面后与环氧树脂复合制备纳米

复合材料。一方面钼改性酚醛树脂有很高的成炭率，在燃烧过程中可以形成炭层，起到阻隔作用，从而提高复合材料的阻燃性能；同时，碳纳米管的存在提高燃烧过程中炭保护层的强度，有利于提高炭层的阻隔作用，使材料的阻燃性能进一步提高，5 wt%的酚醛树脂改性碳纳米管与8 wt%的三聚氰胺结合后的样品可以通过垂直燃烧的V-0级。另一方面，酚醛树脂与环氧树脂有很好的相容性，这样就会促进碳纳米管在基体中的分散和材料力学性能的提高。

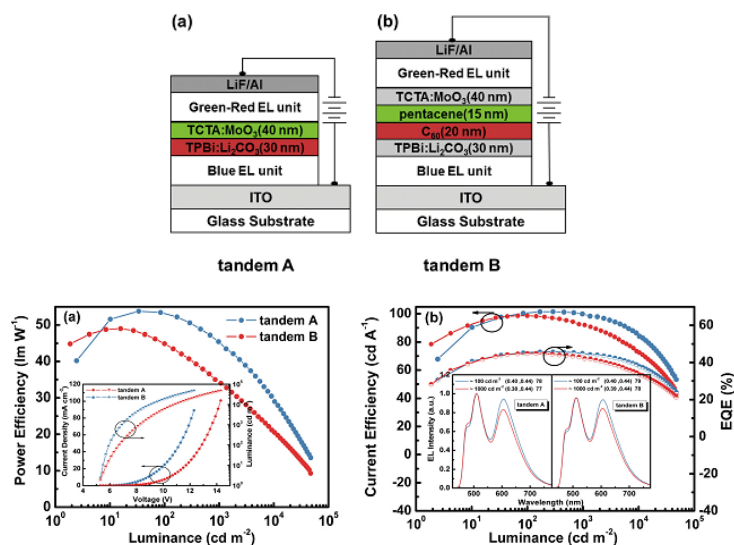
26. Tandem white phosphorescent organic light-emitting diodes based on interface-modified C₆₀/pentacene organic heterojunction as charge generation layer

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

Appl. Phys. Lett., 99(10), 103304, 2011

白光有机发光二极管（WOLEDs）以其高性能、低能耗、绿色环保、低成本及可实现大面积柔性照明和显示的潜在应用引起了人们越来越多的研究兴趣。叠层技术能够显著提高发光器件的效率和亮度，被广泛应用于高效稳定发光器件的制备。由于叠层器件中有两个或多个发光单元，每个单元可以由不同的发光颜色组成，容易实现白光发射，因此用叠层技术制备高性能WOLEDs已经成为此领域的热点之一。然而，目前所制备的叠层WOLEDs仍然面临着诸多挑战，如功率效率低、光谱稳定性差、色纯度和显色指数低等，其中由于高驱动电压造成的低功率效率一直没有很好的解决。

我们知道，在叠层器件中电荷产生层起到了至关重要的作用，其电荷的产生、传输和提取过程都将对叠层器件的性能产生非常大的影响。基于此前我们开发的有机半导体异质结电荷产生层，我们成功制备出了高效率叠层WOLEDs。与传统的电荷产生层相比，有机半导体异质结电荷产生层的使用明显提高了叠层器件的功率效率，也解决了磷光器件在高亮度下效率衰减问题。用pentacene/C₆₀双层异质结作为电荷产生层制备的全磷光三基色白光器件的最大效率达到了53.8lm/W和101.5cd/A（外量子效率45.7%），即使在1000cd/m²的亮度下效率仍然能够达到45lm/W和99.9cd/A（外量子效率45%）。而用传统电荷产生层TPBi:Li₂CO₃/TCTA:MoO₃制备的白光器件在1000cd/m²的亮度下功率效率只有34lm/W。这种有机半导体异质结电荷产生层为制备高性能叠层白光器件提供了一个新的研究思路。

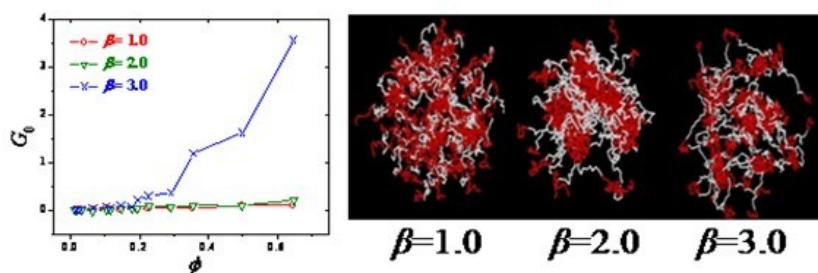


27. Relationship between structural gel and mechanical gel for ABA triblock copolymer in solutions: a molecular dynamics simulation

Cuilu Fu, Zhaoyan Sun*, Lijia An*

J. Phys. Chem. B, 115(39), 11345-11351, 2011

在众多的凝胶体系当中，聚合物凝胶以其性能优异、价格低廉，同时又具有较好的环境响应性而受到了人们的青睐。目前，人们对于凝胶的准确定义仍然存在一定的争议。主要存在两种观点，一种是几何意义上的凝胶，即通过凝胶网络结构的形成来判断凝胶的出现；另一种是通过力学性能的强弱来判断，即凝胶材料已经具有类似固体的性质，通常体系的动态弹性剪切模量需要达到 10^3Pa 才被称作硬凝胶。有些凝胶材料虽然从几何连通性上看，已经形成了连续的网络结构，但是却没有较高的弹性模量。因此，这种凝胶只能称作软凝胶，主要用于化妆品及食品等方面。近年来，越来越多的科学工作者开始关注凝胶网络的结构同其力学性质之间的关系。因此，本工作即基于分子动力学模拟方法，对 ABA 型嵌段共聚物在选择性溶剂中的凝胶化行为进行了系统的模拟。这里我们采用 β 值来表示嵌段 A 和溶剂之间的疏水作用。 β 值越大，疏水作用越强。模拟结果表明（见下图），在较弱的疏水作用条件下，即使体系已经形成了逾渗网络，但是，该结构并没有较强的力学性质。而在较强的疏水作用条件下，所形成的网络结构已经具备了较强的力学性质。通过进一步分析此时体系的结构，我们发现，在较低的疏水作用条件下，逾渗网络结构主要是由胶束之间的桥联所导致，而这种由胶束桥联所构成的网络结构并没有较强的力学性能；而在较强的疏水作用条件下，逾渗网络结构主要是由胶束之间的合并所引起，这种由胶束之间的合并所构成的凝胶网络具备了较强的力学性能。这些结果能够帮助我们认识聚合物凝胶网络结构同力学性质之间的关系，从而对特定聚合物凝胶材料的研发提供一定的理论指导。



The mechanical properties and the structures of ABA block copolymer solutions with different solvophobivities.

二、学术交流

高分子科学前沿报告

第十四讲

报告题目：生物纳米技术的基本概念及发展

报告人：王倩 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7月20日（星期三）上午9:00



第十五讲

报告题目：有机光子材料与应用

报告人：王植源 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09月16日（星期五）上午9:00



高分子科学系列讲座

PSLAB105-PS2011-07

报告题目：Functional interfacial nanomaterials

报告人：陈立桅 研究员

单位：中科院苏州纳米所

报告时间：2011年07月04日（星期一）上午9:00



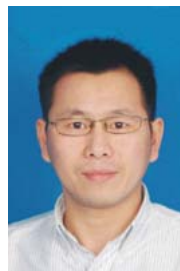
➤ **PSLAB106-PS2011-08**

报告题目：新型取向碳纳米管/聚合物复合光电材料

报告人：彭慧胜 教授

单位：复旦大学

报告时间：2011 年 07 月 07 日（星期四）上午 9:00



➤ 单位：清华大学

报告时间：2011 年 07 月 18 日（星期一）上午 9:00 开始



PSLAB107-PS2011-09

报告题目一：DNA 智能材料与纳米器件

报告人：刘冬生 教授



PSLAB108-PS2011-10

报告题目二：含硒高分子

报告人：许华平 教授



PSLAB109-PS2011-11

报告题目三：面向生命科学应用的合成有机化学

报告人：刘磊 教授



PSLAB110-PS2011-12

报告题目四：基于有序孔结构的功能材料的组装与制备

报告人：李广涛 教授



➤ **PSLAB111-PS2011-13**

报告题目：Nanocomposite and Thin Film Formation: From Nanoclusters to Domains

报告人：Dr. Stephan Roth

单位：德国同步辐射中心



报告时间：2011 年 07 月 22 日（星期五）上午 9:30

➤ **PSLAB112-PS2011-14**

报告题目：(Imido)vanadium(V)-alkyl, -alkylidene complexes exhibiting unique reactivity towards olefins

报告人：Prof. Kotohiro Nomura

单位：Tokyo Metropolitan University, Japan

报告时间：2011 年 07 月 27 日（星期三）上午 9:00



➤ **PSLAB113-PS2011-15**

报告题目：Cobalt-Catalyzed Carbonylative Polymerization

报告人：Prof. Li Jia

单位：The University of Akron, USA

报告时间：2011 年 08 月 01 日（星期一）上午 9:00



➤ **PSLAB114-PS2011-16**

报告题目：复杂体系中高分子间相互作用的 AFM 单分子力谱研究

报告人：张文科 教授

单位：吉林大学

报告时间：2011 年 09 月 05 日（星期一）上午 9:00



➤ **PSLAB115-PS2011-17**

报告题目：北京同步辐射小角 X 射线散射技术

报告人：吴忠华 研究员

单位：中国科学院高能物理研究所

报告时间：2011 年 09 月 20 日（星期二）下午 14:00



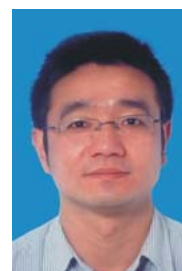
➤ **PSLAB116-PS2011-18**

报告题目：同步辐射与高分子材料加工物理

报告人：李良彬 教授

单位：中国科学技术大学

报告时间：2011 年 09 月 21 日（星期三）下午 14:00



应用化学学术讲座

☞ **报告题目：Routes to Addressable Media Over Macroscopic**

报告人：Prof. Thomas P. Russell

单位：University of Massachusetts, USA

报告时间：2011 年 09 月 08 日（星期四）上午 9:00



☞ **报告题目：Giant Molecules based on Nano-atoms: Size Amplification, Function Diversification, and Self-Assembly Manipulation**

报告人：程正迪 院士

单位：The University of Akron, USA

报告时间：2011 年 09 月 23 日（星期五）上午 9:30



学术交流活动

☞ **CIAC-TU Biomaterials and Self Assembly Workshop, 2011.07.18, 长春**

1. 刘冬生（清华大学），DNA 智能材料与纳米器件（PSLAB107-PS2011-09）
2. 苏朝晖，Functionalization of Polyelectrolyte Multilayers via Counterion Exchange
3. 许华平（清华大学），含硒高分子（PSLAB108-PS2011-10）
4. 刘磊（清华大学），面向生命科学应用的合成有机化学（PSLAB109-PS2011-11）
5. 黄宇彬，高分子键合物的自组装策略及其在生物医用材料领域的应用
6. 李广涛（清华大学），基于有序孔结构的功能材料的组装与制备（PSLAB110-PS2011-12）
7. 王倩（南卡罗来纳大学化学与生物化学系），Plant Virus as Enabling Building Blocks for Chemistry and Biomaterials Applications

7月18日, 高分子物理与化学国家重点实验室举办了长春应化所-清华大学生物材料与自组装学术研讨会。实验室主任韩艳春研究员和清华大学化学系副主任刘冬生教授分别在开幕式和闭幕式上致辞, 希望以此为契机, 双方能够开展实质性的合作研究。

韩艳春主任在会上介绍了高分子物理与化学国家重点实验室的概况以及生物材料领域的研究人员及研究成果的情况, 并授予清华大学四位学者《高分子科学系列讲座》铭牌。美国南卡罗来纳大学化

学与生物化学系教授、长春应化所客座研究员王倩与长春应化所苏朝晖研究员共同主持了研讨会。

研讨会上，清华大学的刘冬生教授、许华平副教授、刘磊教授及李广涛教授分别以 DNA 智能材料与纳米器件、含硒高分子、面向生命科学应用的合成有机化学、基于有孔结构的功能材料的组装与制备等为主题，从不同的侧面阐述了生物高分子材料领域的前沿进展。长春应化所的苏朝晖研究员、黄宇彬研究员和王倩研究员分别围绕静电自组装功能薄膜的制备与性能、高分子键合物的自组装策略及其在生物医用材料领域的应用、植物病毒在化学及生物材料领域的应用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。每个报告之后各位专家学者、科研人员和研究生就现场提出的相关问题进行了热烈的讨论。

研讨会结束后，清华大学来访的各位教授还参观了相关实验室，并与科研人员进行了深入的讨论。



☉ 2011 中韩高分子材料学双边学术研讨会

2011 中韩高分子材料学双边学术研讨会于 7 月 3 日在威海举行，7 月 5 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高分子材料方面的发展与交流的会议。此次会议已经是中韩之间第七次的学术交流会议。

本次研讨会中韩两国共有来自十余所高校和研究所的 100 余人参加，韩方共 11 所高校和研究所 21 人参加了会议。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并致开幕词，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 61 篇，其中邀请报告 19 篇。会上双方代表就高分子材料学的一些前沿研究领域，包括生物医用高分子材料、高分子纳米材料、光电功能高分子、高性能高分子、高分子凝胶等，进行了热烈广泛的讨论与交流。

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。

