



东华大学恒逸材料学科博士后基金受助者报告

(一) 东华大学恒逸材料学科联合培养博士后基金项目

1. 受资助人

杜玮辰 浙江大学博士，东华大学/恒逸集团联合培养博士后



2. 资助额度 15 万元

3. 总结报告

二氧化钛国产化相关技术的研究与开发项目为 2017 年恒逸集团研发中心重点开发项目，对于降低生产成本，改善供需关系具有重大的意义。项目初期，我们项目组按计划完成了项目前期调研、相关表征、二氧化钛表面改性条件优化筛选和小试工艺调试等工作，并于五月至十月进行放大及中试实验，在小型工业化聚合装置上使用改性后的国产二氧化钛替代进口二氧化钛进行聚酰胺 6 切片的生产，生产出的切片进行纺丝加工质量评价。同时进行了二氧化钛改性产业化方案设计及相关原料情况调研。目前由于二氧化钛改性产业化装置落实及成本问题，改性国产二氧化钛性能仍在进行深入评价，项目还未完全实现产业化，届时将根据二氧化钛改性装置落实情况及改性国产二氧化钛性能评价结果进行计划调整，调整后预计将于 2018 年完成相关产业化任务。经过一年时间的深入研究，取得的成果与进展也是显著的。通过前期表征分析并结合文献资料报道，我们明确了进口二氧化钛的表面包覆组成，并以此为参考制定开发方向。在改性实验过程中，我们从改性剂种类、物料比例、改性时间等几个方面对改性条件进行了优化，结合热重分析等表征手段，确定了较为合理的改性工艺，并将优化后的改性二氧化钛应用于全消光锦纶 6 小试聚合实验，与进口二氧化钛作对比。结果发现，改性

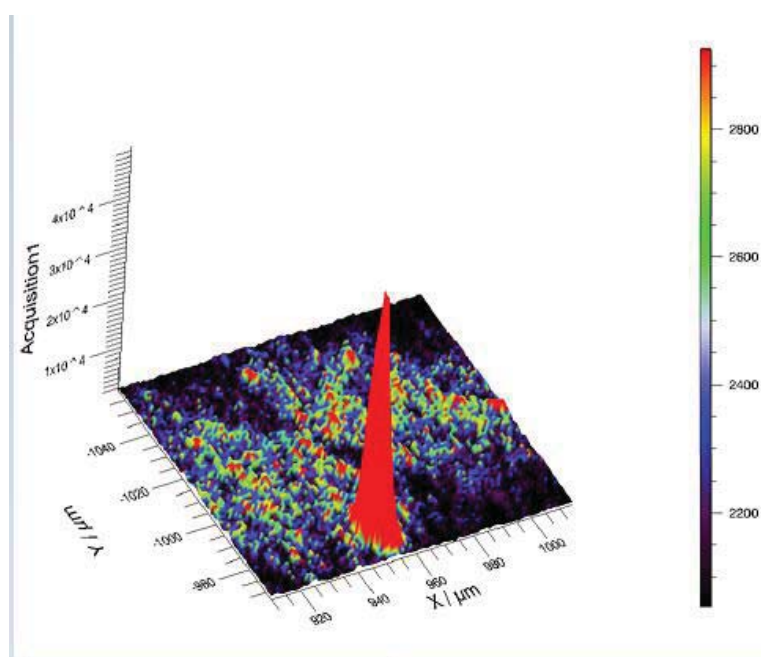


后的二氧化钛甚至表现出比进口二氧化钛更加优异的分散性能。中试试纺两种高端规格纤维，可纺性良好，纤维的各项性能指标也均无问题，纤维织成袜带进行常压沸染，未发现染色不匀，达到优等品标准。当然，在项目实施过程中也遇到各种各样的问题，包括设备方面、工艺控制、成本问题等，今后遇到相关问题需要通盘考虑，根据实际情况尽快做出应对措施，多与上下游技术人员交流，采用合作模式推进项目进度。

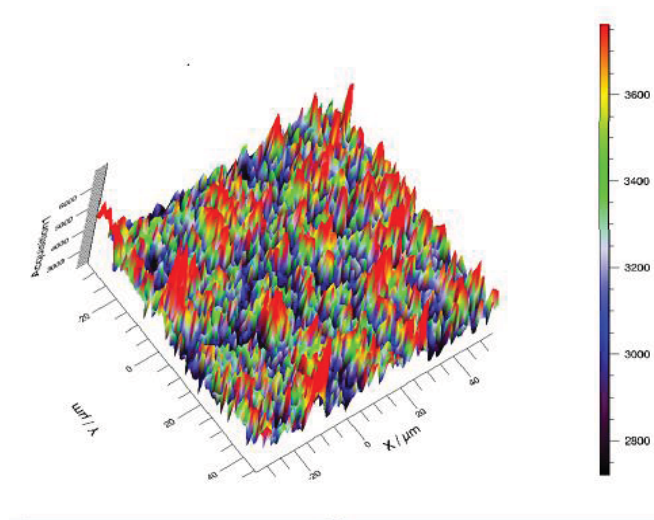
目前成果主要以阶段性的小试及中试实验成果为主：

小试聚合实验，以进口及改性国产二氧化钛分别制备的全消光锦纶6切片。

切片显微拉曼表征：



进口二氧化钛



改性国产二氧化钛

小试聚合实验对比了两组二氧化钛制备的全消光锦纶 6 切片中二氧化钛的分散情况，从显微拉曼表征结果发现，在这一实验条件下，改性国产二氧化钛在切片中具有更好的分散性。

中试实验，以进口及两组改性国产二氧化钛分别制备的半消光锦纶 6 切片，并进行纺丝试验评价。

中试纺丝丝样：



改性国产二氧化钛锦纶 6 半光 FDY

袜带及染色情况：



袜带及染色情况：从左至右分别为进口及两组改性国产二氧化钛

中试三组切片可纺性正常，纤维各项物性指标均在正常范围内。专业判断三组样品染色性均达到优等品标准，样品间无明显色相差异。

经过一年时间的磨砺，自己以及所在的项目组都成熟了许多，在具体负责的项目上也取得了一定的成绩。感谢浙江恒逸集团有限公司对我在科研项目上的资助，使我可以享受到更多的资源，减少了项目开发过程中的困难和阻力。感谢我的导师张青红教授对我的悉心指导，张老师严谨的工作作风让我受益匪浅。感谢身边每一位帮助过我的朋友，你们都是我前进道路上的重要助力。



(二) 东华大学恒逸材料学科博士后基金项目

1. 受资助人

罗晓刚 上海交通大学博士，东华大学博士后



2. 资助额度 4 万元

3. 总结报告

近年来，柔性可穿戴设备的快速发展使得对柔性器件的需求日益增加，柔性导电纤维和柔性储能器件作为柔性器件的重要组成部分而成为研究的热点。

围绕上述目标，本人一方面按照资助计划从事“碳纳米管改性高分子导电纤维的连续制备及柔性器件应用”的研究，利用宏微结合和表面包覆技术将连续的碳纳米管宏观筒状物与通用高分子纤维精准复合形成碳纳米管改性高分子纤维，然后从改性纤维出发构建出一类具有良好性能的柔性器件。目前已经能够连续稳定高效的制备出具有高导电高强度的碳纳米管改性高分子纤维，其中所开发的碳纳米管改性聚苯乙烯丁二烯纤维基有机气体传感器具有响应速度快，灵敏度高，检测范围宽等优点，相关成果发表在 *Sens. Actuators B: Chem.* (2018, 256, 896)。同时还研究了纤维取向结构对纤维状超级电容器性能的影响，结果表明取向结构对电化学性能有着显著增强效应，相关成果发表在 *Carbon* (2018, 126, 419)。

另一方面针对纤维状柔性超级电容器存在长度有限且在编成织物过程中结构容易破坏等问题，开展了织物基柔性超级电容器的构建及电化学性能研究。具体包括以下两个方面：一是以常规棉织物为基底，研究了聚吡咯在其上的生长条件和规律，以及所构建棉织物基柔性超级电容器的电化学性能。实验结果



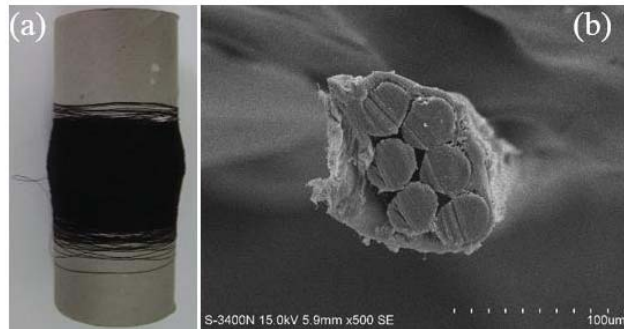
表明通过控制生长条件，聚吡咯能够高负载到棉织物上，并且织物状超级电容器能够实现高的柔性和高的能量密度，相关工作发表在 RSC Adv. (2017, 7, 48934)；二是通过成熟的纺织技术实现了碳纳米管纤维经纺纱工艺成纱后直接织造成碳纳米管织物。随后以碳纳米管织物为基底，通过电化学方法将聚吡咯负载到织物上，以此复合织物为电极的织物状柔性超级电容器具有良好的柔性和电化学性能，相关成果正在申请中国发明专利一项。

成果目录表

主持项目情况	项目名称	经费来源	总经费	参与人数	本人排名、作用	起讫时间
	高导电高容量高分子复合纤维电极的连续制备和电化学性能研究	国家自然科学基金委	24 万元	6	1 主持	2018/01-2020/12
碳纳米管改性高分子导电纤维的连续制备及柔性器件应用	中国博士后科学基金会	5 万元	1	1 主持	2017/09-2018/11	
发表论文情况	论文名	何处出版发表		署名人数	本人排名	发表日期
	Highly flexible and shape-persistent graphene microtube and its application in supercapacitor	Carbon		9	7	2017/10/15
	Flexible poly(styrene-butadiene-styrene)/carbon nanotube fiber-based vapor sensors with high sensitivity, wide detection range, and fast response	Sensors and Actuators B: Chemical		9	6	2017/10/13
Asymmetric fabric supercapacitor with a high areal energy density and excellent flexibility	RSC Advances		9	7	2017/10/17	



专 利 情 况	1、一种碳纳米管纤维针织物及其制备方法，中国发明专利，申请中；
------------------	---------------------------------



高强度高导电碳纳米管改性聚乙烯醇复合纤维的(a)光学照片和(b)横截面断口扫描电镜照片



不同条件下制得的碳纳米管织物的光学照片

非常感谢浙江恒逸集团有限公司对本人科研工作的支持！恭祝贵公司事业蒸蒸日上，更上一层楼！



(三) 东华大学恒逸材料学科博士后基金项目

1. 受资助人

相恒学 东华大学博士，东华大学博士后



2. 资助额度 4 万元

3. 总结报告

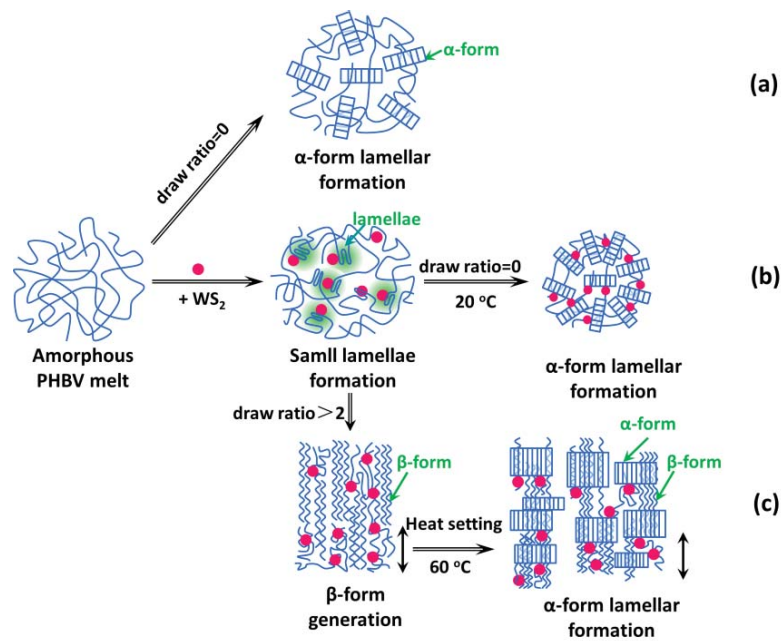
一、获恒逸基金资助开展研究工作的基本情况

本项目基于在生物聚酯中引入纳米粒子二硫化钨和构建长链支化结构，依次提出 PHBV/WS2 纤维晶型转变机理，建立异相成核与牵伸诱导提高 PHBV 纤维力学性能新方法，解决了 PHBV 初生纤维粘连问题；建立了反应加工、速冷控制与多级牵伸新技术，实现了长链支化 PHBV 高成核温度、快结晶速率和高热稳定性的性能集成，克服了 PHBV 熔体强度低、喷头拉伸控制难的问题。最后建立了异相成核与长链支化协同诱导 PHBV 晶型转变新方法，通过控制 PHBV 纤维中 β 晶含量，进一步获得了力学性能更优的 PHBV 熔纺纤维。本项目的研究为生物基聚酯的基础应用理论研究提供了思路。

① 异相成核和拉伸诱导对 PHBV 复合纤维结晶结构与力学性能的影响。通过熔融纺丝法成功制备了 PHBV/WS2 复合纤维，详细研究了异相成核和拉伸诱导对纤维结晶结构和力学性能的影响规律。研究表明，WS2 明显提高了 PHBV/WS2 复合材料的结晶温度、显著增加了材料在高温下的成核密度。当使用 2 wt% WS2 时，复合树脂的结晶温度由纯 PHBV 的 99~105 °C 提高至 115~130 °C。对于 PHBV/WS2 复合纤维来说，随着牵伸倍率和 WS2 用量的增加，纤维拉伸强度呈现出一个先增加后减小的过程。在低牵伸倍率或低 WS2 用量时，PHBV 中较少的晶核不足以诱导拉伸作用下分子链的取向；当 WS2 添加用量增加至 1 wt%和牵伸 3.8 倍时，异相成核诱导的晶核起到了“交联点”的作用，诱导了分子链的择优取向，PHBV 晶体由 α 晶转变为 β 晶，从而使复合纤维的拉伸强度由纯 PHBV 的 37 MPa 提高至 155 MPa，断裂伸长由 2.4%增加至 45%。牵伸诱导 PHBV/WS2 纤维



晶型转变机理示意图如图 1 所示。通过熔融纺丝法成功制备了 PHBV/WS₂ 复合纤维，详细研究了异相成核和拉伸诱导对纤维结晶结构和力学性能的影响规律。研究表明，WS₂ 明显提高了 PHBV/WS₂ 复合材料的结晶温度、显著增加了材料在高温下的成核密度。当使用 2 wt% WS₂ 时，复合树脂的结晶温度由纯 PHBV 的 99~105 °C 提高至 115~130 °C。对于 PHBV/WS₂ 复合纤维来说，随着牵伸倍率和 WS₂ 用量的增加，纤维拉伸强度呈现出一个先增加后减小的过程。在低牵伸倍率或低 WS₂ 用量时，PHBV 中较少的晶核不足以诱导拉伸作用下分子链的取向；当 WS₂ 添加用量增加至 1 wt% 和牵伸 3.8 倍时，异相成核诱导的晶核起到了“交联点”的作用，诱导了分子链的择优取向，PHBV 晶体由 α 晶转变为 β 晶，从而使复合纤维的拉伸强度由纯 PHBV 的 37 MPa 提高至 155 MPa，断裂伸长由 2.4% 增加至 45%。牵伸诱导 PHBV/WS₂ 纤维晶型转变机理示意图如图 1 所示。



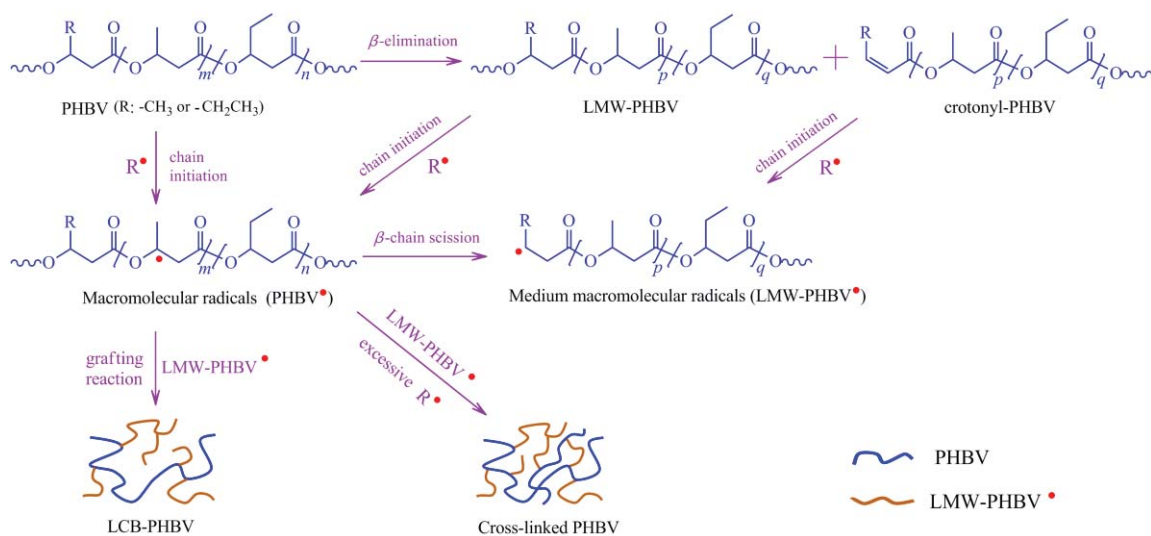
牵伸诱导 PHBV/WS₂ 纤维晶型转变机理示意图

② 熔融反应制备长链支化 PHBV 及其结晶行为研究。如图 2 所示，过氧化二异苯丙 (DCP) 为引发剂，通过熔融反应法成功制备了系列长链支化 PHBV (LCB-PHBV)。通过核磁共振氢谱和碳谱、红外光谱表征了 LCB-PHBV 的长链支化结构。当 DCP 用量不高于 0.5 wt% 时，LCB-PHBV 主要为长链支化结构；当 DCP 用量高



于 0.5wt %时，凝胶含量随 DCP 用量的增加急剧增大。DCP 化学诱导形成 LCB-PHBV 机理主要为过氧化自由基诱导 PHBV 分子主链中的叔碳氢原子形成含活性自由基的中短链 PHBV，然后与含自由基的 PHBV 发生耦合反应从而形成 LCB-PHBV。

长链支化结构一方面增加了 LCB-PHBV 晶核成核的能力，另一方面通过限制分子链段的扩散抑制了晶体的生长速率，但这种成核促进作用大于链段分散抑制效应，所以长链支化结构诱导加速了 LCB-PHBV 的结晶速率。Jeziorny 方程和莫氏方程均能很好的描述 LCB-PHBV 的非等温结晶动力学。PHBV 经低含量 DCP 改性后，其半结晶时间减少，以 20oC/min 降温为例，添加 0.5 wt% 的 DCP 的 PHBV-0.5 的半结晶时间由线性 PHBV 的 71 s 减小到 33 s，下降幅度超过 50%，利于制品的成型加工；另一方面，添加 0.2~0.5 wt% DCP 的 LCB-PHBV 结晶峰的起始时间不受降温速率变化的影响，且结晶焓值出现明显的增加现象。随着 DCP 添加量的增加，LCB-PHBV 的 F(T) 值体现出减小后增加的趋势。由此进一步说明，微量 DCP 引发的长链支化结构，降低了 PHBV 分子量的成核活化能和提高了结晶速率，使其达到特定结晶度时所需要的降温速率降低。



DCP 引发制备 LCB-PHBV 机理示意图

长链支化结构增强了 LCB-PHBV 熔体弹性，提高了 LCB-PHBV 样条的拉伸断裂强度和韧性。一方面长链支化结构促进了晶核成核数量的激增，诱导形成了更多数量的晶核，形成的晶核和分子链支化点对分子链起到“交联点”的作用，使



材料的拉伸强度增加；同时，支化分子链增加了分子链的运动空间，提高了 LCB-PHBV 的延展性，是材料的韧性增加。

PHBV 耐热性得到提高。经 DCP 改性后 LCB-PHBV 共聚物的失重残留质量增加，当使用 4 wt%DCP 时，BC-PHBV 的残留质量增加到 86.4%，较 PHBV 的 58.35%提高 148%。

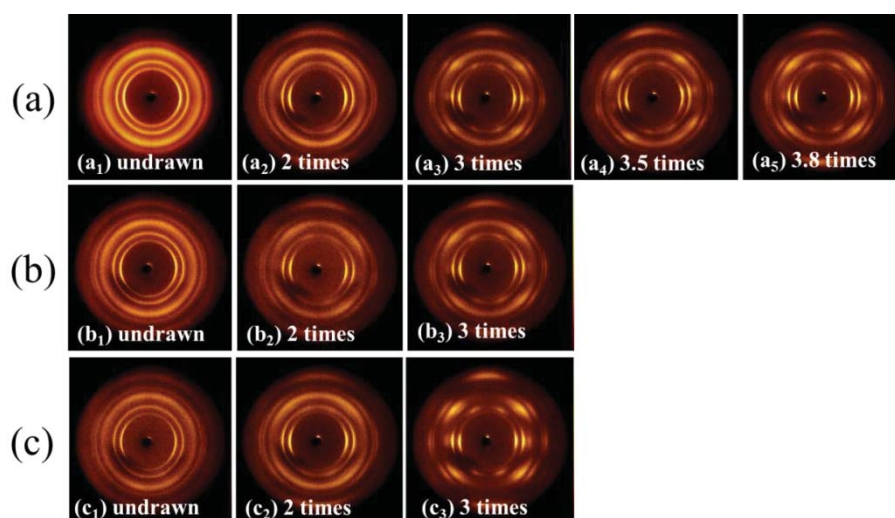
经过拉伸诱导作用，LCB-PHBV 纤维形成了 β 晶结构，其断裂强度和断裂伸长率分别达到 1.27 cN/dtex 和 32.90%，相对于未牵伸处理的纤维分别提高 3.63 倍和 17.12 倍。360° 扭转拉伸作用下可以较小的提高纤维的力学性能，较大的扭转角则会破坏纤维的晶体结构。

因此可以得出，本节成功使用 DCP 熔融反应制备了系列 LCB-PHBV，该共聚物兼具高热稳定性、高成核温度、快结晶速率、高拉伸强度的性能，可有效提高 PHBV 的加工成型和制品应用稳定性。

③ 异相成核与长链支化对 PHBV 复合纤维的结晶与力学性能调控。通过反应性加工，本章成功制备了 LCB-PHBV/WS2 复合材料及其纤维。溶液粘度分析发现，随着 DCP 用量的增加，LCB-PHBV 分子量呈现先增加后减小的趋势，当 DCP 用量为 0.05 wt%，LCB-PHBV 的黏均分子量可以达到 3.75×10^5 。相比较 PHBV/WS2 体系和 LCB-PHBV 体系，在纳米 WS2 组分异相成核作用和长链支化点结晶诱导效应共同作用下，LCB-PHBV/WS2 的结晶能力获得进一步提高，以降温速率 20 °C/min 为例，当 DCP 用量为 0.10 wt%时，LCB-PHBV/WS2 的结晶峰值温度由 PHBV/1.0 wt%WS2 的 100.47 °C 提高至 107.40 °C，结晶焓值同时由 87.95 J/g 提高至 93.03 J/g。如图 3 所示，受结晶性能和拉伸诱导的影响，LBC-PHBV/ WS2 复合纤维的拉伸强度明显增加，牵伸 3 倍时拉伸强度和断裂伸长率分别达到 189.82 MPa 和 46.47%。通过纤维结晶度和 2D-WAXD 谱图的结晶结构信息可以很好的解



释纤维力学性能提高的原因，通过纳米 WS2 和牵伸作用可以诱导 LCB-PHBV 中 α 晶向 β 晶的转变。另外，长链支化结构和结晶度的提高可以直接使 LCB-PHBV/WS2 的耐热稳定性提高，有利于纤维的加工成形。



系列 LCB-PHBV/WS2 纤维的二维 X 射线衍射图：(a) PHBV/WS2，(b) PHBV-0.02，(c) PHBV-0.05

二、获恒逸基金资助的研究成果目录

序号	成果	成果或论文名称	主要完成者	成果说明
1	期刊论文	Greatly accelerated crystallization of long chain branched Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with high crystallization temperature under high cooling rate	Hengxue Xiang, Wei Chen, Ziye Chen, Bin Sun, Meifang Zhu*	Hengxue Xiang, Wei Chen, Ziye Chen, Bin Sun, Meifang Zhu*, Greatly accelerated crystallization of long chain branched Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with high crystallization temperature under high cooling rate, Composites Science and Technology•142•207-213, 2017-02-20, SCI
2	期刊	Crystallization behavior of poly(3-hydroxybutyrate-co-	Ziye Chen, Zexu Hu,	Ziye Chen, Zexu Hu, Hengxue Xiang*, Wei Chen, Zhanggen Ni, Meifang Zhu*, Crystallization

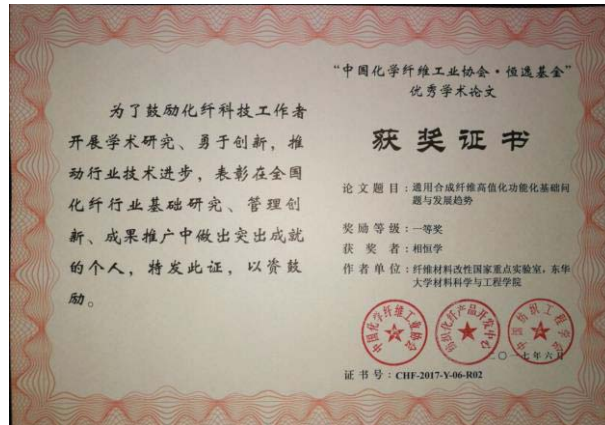


	论 文	3-hydroxyvalerate) with WS2 as nucleating agent	Hengxue Xiang*, Wei Chen, Zhanggen Ni, Meifang Zhu*	behavior of poly(3-hydroxybutyrate-co-3- hydroxyvalerate) with WS2 as nucleating agent, Materials Science Forum•898•2239-2245, 2017- 04-15, EI
3	期 刊 论 文	Cellulose/paraffin composite fibers for thermal energy storage and temperature regulation	Wei Xia, Hengxue Xiang, Wenping Chen, Yan Li, Wei Chen, Lijun Chen, Jie Zhao, Meifang Zhu*	Wei Xia, Hengxue Xiang, Wenping Chen, Yan Li, Wei Chen, Lijun Chen, Jie Zhao, Meifang Zhu*, Cellulose/paraffin composite fibers for thermal energy storage and temperature regulation , Materials Science Forum•898•2318-2328, 2017- 04-15, EI
4	期 刊 论 文	Fully biodegradable films based on functionalized natural polyphenol /Poly(3- hydroxybutyrate-co- 3- hydroxyvalerate) as a potential material for food packaging	Hengxue Xiang, Ziyue Chen, Wei Chen, Zhe Zhou, Bin Sun, Meifang Zhu*	Hengxue Xiang, Ziyue Chen, Wei Chen, Zhe Zhou, Bin Sun, Meifang Zhu*, Fully biodegradable films based on functionalized natural polyphenol /Poly(3- hydroxybutyrate-co- 3-hydroxyvalerate) as a potential material for food packaging, Materials Science Forum•898•2279-2285, 2017-04-15, EI
5	期 刊 论 文	Mechanical properties of biocompatible clay/P(MEO2MA-co- OEGMA) nanocomposite hydrogels	Hengxue Xiang, Mengge Xia, Alexander Cunningham, Wei Chen, Bin Sun,	Hengxue Xiang, Mengge Xia, Alexander Cunningham, Wei Chen, Bin Sun, Meifang Zhu*, Mechanical properties of biocompatible clay/P(MEO2MA-co-OEGMA) nanocomposite hydrogels, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials•72•74–81, 2017-04-27, SCI



			Meifang Zhu*	
6	期刊论文	Flame retardancy of polyamide 6 hybrid fibers: combined effects of α -zirconium phosphate and ammonium sulfamate	Hengxue Xiang1, Lili Li1, Wei Chen, Senlong Yu, Bin Sun, Meifang Zhu*	Hengxue Xiang1, Lili Li1, Wei Chen, Senlong Yu, Bin Sun, Meifang Zhu*, Flame retardancy of polyamide 6 hybrid fibers: combined effects of α -zirconium phosphate and ammonium sulfamate, Progress in Natural Science: Materials International•27(3)•10. 1016/j. pnsc. 2017. 04. 013, 2017-05-24, SCI
7	期刊论文	Photoluminescence emission of stable and well-dispersed unsaturated polyester-co- rare earth complex (UPR-co-REX)	Hengxue Xiang, Yongjie Niu, Zuogui Liao, Wei Chen, Huquan Ji, Bin Sun*, Meifang Zhu*	Hengxue Xiang, Yongjie Niu, Zuogui Liao, Wei Chen, Huquan Ji, Bin Sun*, Meifang Zhu*, Photoluminescence emission of stable and well-dispersed unsaturated polyester-co- rare earth complex (UPR-co-REX), Journal of Applied Polymer Science•134•45253, 2017-05-28, SCI
8	期刊论文	异相成核和拉伸诱导对生物基 PHBV 复合纤维结晶结构与力学性能的影响	陈姿晔, 相恒学*, 胡泽旭, 倪张根, 朱美芳*	陈姿晔, 相恒学*, 胡泽旭, 倪张根, 朱美芳*, 异相成核和拉伸诱导对生物基 PHBV 复合纤维结晶结构与力学性能的影响, 高分子学报•(7)•1-9, 2017-07-15, SCI

三、附件



四、致谢

感谢恒逸集团恒逸基金在 2016-2017 年对自己在博士后期间的生活和科研上的支持,让自己能够实现更多的想法与实践。



东华大学恒逸青年教师培养基金受助者报告

材料学院

(一) 陈仕艳

1. 受助人简介

- 研究员 (2014.09-至今) 东华大学
- JSPS 博士后 (2009.11-2011.11) 日本东京工业大学
- 助理/副研究员 (2006.07-2013.08) 东华大学
- 博士 (2002.09-2006.03) 中科院化学研究所
- 硕士 (1999.09-2002.07) 山东大学
- 学士 (1995.09-1999.07) 曲阜师范大学



2. 受助额度 5 万元

3. 总结报告

三维细胞培养技术,是指将具有三维结构不同材料的载体与各种不同种类的细胞在体外共同培养,使细胞能够在载体的三维立体空间结构中迁移、生长,构成三维的细胞-载体复合物。三维细胞培养技术应用在生物医学、临床应用和生物制药等领域有重要意义。构建具有优良的力学性能,同时兼具三维微孔结构(μm 级)与纳米级纤维的三维微/纳结构支架材料是三维细胞培养技术的关键。

明胶作为三维微孔支架材料的模板原位培养细菌纤维素得到的具有仿生结构的三维组织工程支架,其平均孔径可以通过控制明胶的浓度进行调控,并能够



在 50-300nm 之间进行调节，原位生长的 BC 纳米纤维有利于细胞的粘附和生长，体外生物相容性实验表明该支架具有良好的生物相容性，并进一步用于组织工程尿道修复，取得了良好的结果，文章已经发表在了 RSC Adv.，2016，6，42229-42239，Acs Biomaterials-Science & Engineering，2016，2(1)：19-29 上。该研究为制备兼具微孔与纳米纤维的三维细胞培养支架提供了良好的研究思路，为此支架用于临床研究提供了试验依据。但明胶降解较快，在促进支架血管化，为组织生长提供充足的时间及提供营养方面还需要进一步研究。因此，在基金项目资助下，开展了聚癸二酸丙三醇酯 (Poly (glycerol sebacate), PGS) 这种新型的热固性可降解生物弹性高分子作为三维细胞培养支架的模板，原位复合 BC 制备 PGS/BC 支架，可以弥补单一材料的不足，发挥各自优势。因此，我们研究了用 PGS 作为微米级多孔模板，原位培养细菌纤维素制备复合支架，并对其微观结构、吸水性能、力学性能和降解性能等进行表征。通过盐模法首先制备了不同孔径尺寸的 PGS 多孔支架，通过原位合成法将 PGS 多孔支架与 BC 进行复合，发酵培养，制备了孔径在 50-100 μ m 左右，孔径均匀，孔隙率高，孔与孔之间连通性较好的 PGS/BC 支架。因为细菌纤维素表面含有大量羟基，吸水能力强，亲水性能好，与 BC 复合后，两种尺寸的 PGS 支架的溶胀性能均提高了 100%以上，亲水性能也有提高。小孔径尺寸 PGS/BC 复合支架的拉伸强度提高至 321 ± 28.2 KPa，弹性模量与断裂伸长率分别提高至 1210 ± 292.5 KPa， $25.8\pm 3.3\%$ 。拉伸强度和弹性模量提高了 20 倍左右，力学性能得到极大提高。以小鼠成纤维细胞 L929 进行细胞学实验，探究了 PGS 支架与复合支架对细胞活力、增殖情况、形态和黏附的影响。通过细胞 live/dead 测试可发现，细胞在纯 PGS 多孔支架上数量较少，



而 PGS/BC 复合支架上细胞数量较多, 且分布均匀, 说明复合支架中存在的纳米纤维有助于细胞的生长、黏附以及增殖。具有作为三维细胞培养应用前景。其产品开发有待进一步推进。

该研究为开发新型具有三维微孔结构(μm 级)与纳米级纤维的三维细胞培养支架提供了重要的实验依据, 有望开发低成本、可降解、具有良好生物相容性的三维细胞培养支架材料。

成果目录表

1. Baoxiu Wang, Xiangguo Lv, Shiyan Chen*, Zhe Li, Jingjing Yao, Xufeng Peng, Chao Feng, Yuemin Xu*, Huaping Wang* Bacterial cellulose/gelatin scaffold loaded with VEGF-silk fibroin nanoparticles for improving angiogenesis in tissue regeneration Cellulose (2017) 24, 5013 - 5024

2. Jingjing Yao, Shiyan Chen, * Ye Chen, Baoxiu Wang, Qibing Pei, and Huaping Wang* Macrofibers with High Mechanical Performance Based on Aligned Bacterial Cellulose Nanofibers ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 20230-20239

3. Yan Chen, Shiyan Chen(*), Baoxiu Wang, Jingjing Yao, Huaping Wang(*), TEMPO-oxidized bacterial cellulose nanofibers-supported goldnanoparticles with superior catalytic properties Carbohydrate Polymers 160 (2017) 34 - 42

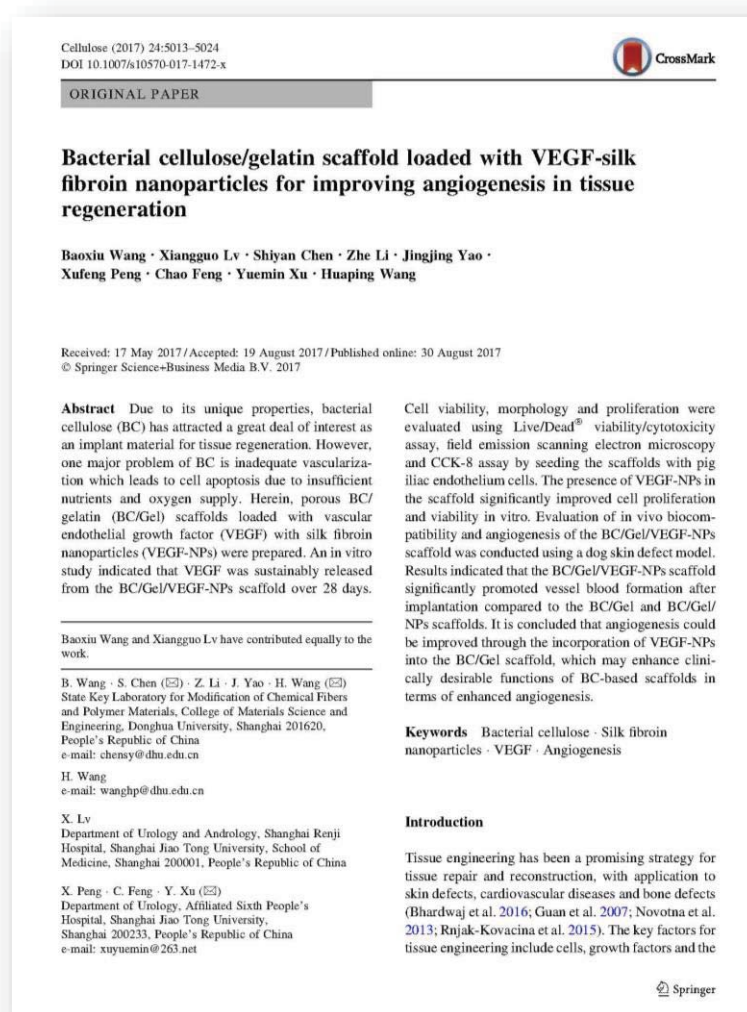
4. Na Yin, Shiyan Chen(*), Yimeng Cao, Huaping Wang, Qingkai Wu(*), Improvement in Mechanical Properties and Biocompatibility of Biosynthetic Bacterial Cellulose/Lotus Root Starch Composites, Chinese Journal of Polymer Science, 2017, 35 : 354~364

5. Baoxiu Wang, Xiangguo Lv, Shiyan Chen(*), Zhe Li, Xiaoxiao Sun, Chao Feng, Huaping Wang(*), Yuemin Xu(*) In vitro biodegradability of bacterial cellulose by cellulase in simulated body fluid and compatibility in vivo, Cellulose, 2016, 23, 3187-3198

6. Zhe Li, Xiangguo Lv, Shiyan Chen(*), Baoxiu Wang, Chao Feng, (*) Yuemin



Xu and Huaping Wang(*) Improved cell infiltration and vascularization of three-dimensional bacterial cellulose nanofibrous scaffolds by template biosynthesis, RSC Adv., 2016, 6, 42229 - 42239



非常感谢浙江恒逸集团有限公司对本项目的资助。正是由于其资助，能够购置细胞培养的相关设备，使得细胞培养实验能够在本课题组进行，尽快达到预期的效果，并进一步推进相关生物相容性的评价，提升课题研究水平。



(二) 邹儒佳

1. 受助人简介

- 副研究员 (2015. 10-至今) 东华大学材料学院无机系
- 讲师 (2012. 09-2015. 09) 东华大学材料学院无机系
- 香江学者 (博后) (2013. 11-2015. 10) 香港城市大学
- 博士 (2009. 09-2012. 05) 东华大学
- 硕士 (2006. 09-2009. 03) 东华大学



2. 受助额度 3 万元

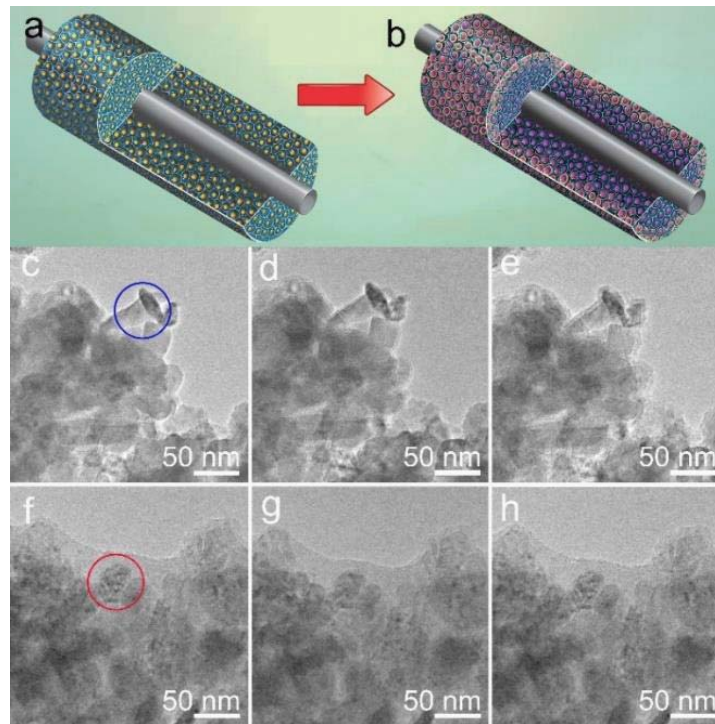
3. 总结报告

一、空间限域设计的正极材料嵌/脱锂服役过程及其对器件性能的影响

申请人设计制备出 V2O5 纳米粒子填充三维碳包裹碳纤维 (V2O5/3DC) 复合结构正极材料, 通过对 V2O5/3DC 复合结构的限域设计的原位锂化研究发现 (图 1), V2O5 纳米粒子被限域三维碳内发生体积膨胀, 提高了 V2O5/3DC 复合结构的稳定性; V2O5 纳米粒子填充三维碳包裹内, 大大地减小了在 V2O5 上产生的 SEI 膜, 提高了 V2O5 活性材料的利用率; V2O5 纳米粒子填充三维碳包裹碳纤维电导率和电子传输能力也得到了显著提高。V2O5/3DC 复合结构电化学性能测试显示, 该结构表现出高的容量; 特别是循环稳定性, 在 10C 的电流密度下, 5000 圈电池的容量没有衰减, 这是目前所有已发表电池文章中, 该结构表现出最好的半电池稳定性。另外, 成功制备了空间限域的 NiCo2O4@V2O5 核-壳阵列复合结构, 通过建立了模型和原位锂化研究, 发现不同厚度 V2O5 壳层对离子和电子传输的影



响，获得最佳性能的 V2O5 壳的厚度，提高了 V2O5 活性材料的利用率，提高了该复合材料的循环稳定性。这些相关工作发表在 Adv. Energy Mater. (2017, 7, 1601363)和 Adv. Funct. Mater. (2017, 27, 1604903)上。



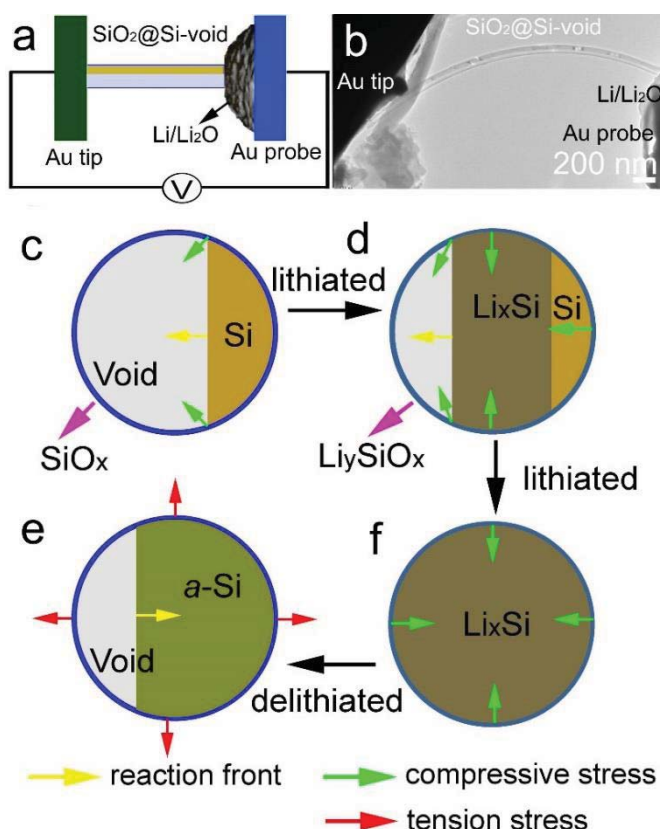
限域设计的 V2O5/3DC 复合结构正极材料原位嵌/脱锂过程研究

二、空间限域设计负极材料的嵌/脱锂服役过程及其对器件性能的影响

申请人设计了 Si-Void@SiO_x 纳米线限域复合结构，通过对该结构原位锂化研究发现 (图 2)，Si 外表面的 SiO_x 层限制了 Si 的膨胀，使得 Si 在锂化过程的膨胀都限制在设计的结构的空间内，导致在锂化过程中纳米线的结构没有明显变化。Si-Void@SiO_x 纳米线结构中形成的 SEI 层都在 SiO_x 外边面，提高了活性材料 Si 的利用率和 SEI 层的稳定性。通过测试 Si-Void@SiO_x 纳米线电化学性能显示，该结构循环稳定性有了较大改进。空间限域设计了 MnO@C 纳米分级结构半导体金属氧化物负极材料，通过对该结构原位锂化研究发现，MnO 外表面的碳层限



制了 MnO 的膨胀，同时 MnO@C 纳米棒组成的分级结构也缓解了 MnO 的体积膨胀，结果 MnO@C 纳米分级结构表现出优异的电化学性能。半导体金属硫化物也是重要锂电负极材料，在碳纤维上制备了三维网络 NiCo₂S₄ 纳米片阵列结构，并首次研究了 NiCo₂S₄ 材料的锂电性能。通过对半导体三维网络 NiCo₂S₄ 纳米片原位锂化研究发现，多孔 NiCo₂S₄ 纳米片的体积膨胀大约为~60%，说明多孔 NiCo₂S₄ 纳米片具有低的体积膨胀，且锂化过程中保持片状结构不变，结果网络 NiCo₂S₄ 纳米片/碳纤维结构表现出优异的电化学性能。这些相关工作发表在 Small (2017, 13, 1603754)、NPG Asia Mater. (2015, 7, e195)和 J. Mater. Chem. A (2017, 5, 21699–21708)上。

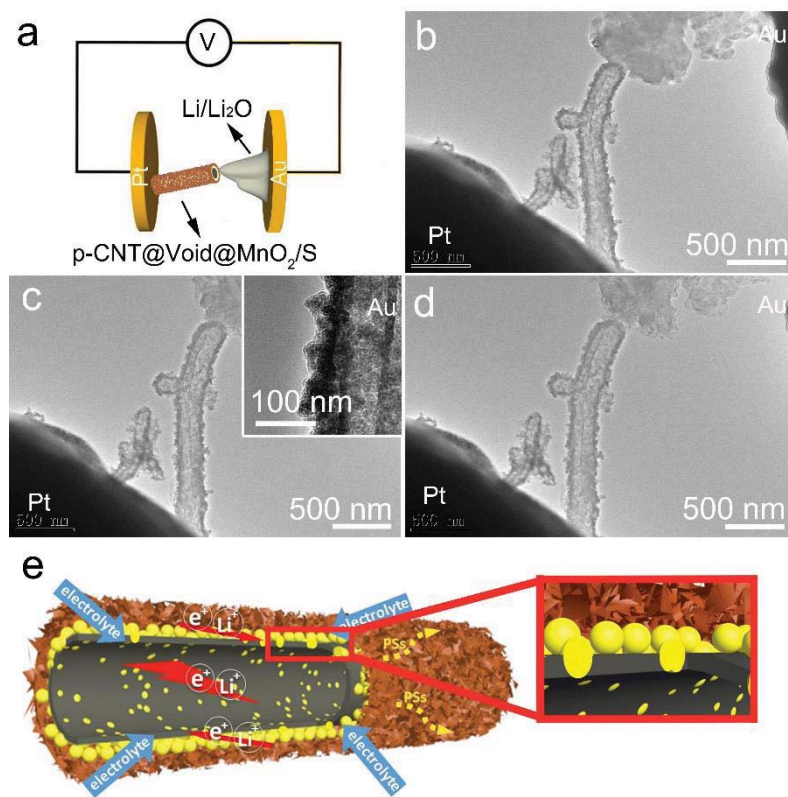


限域设计的 Si-Void@SiO_x 纳米线负极材料原位原位嵌/脱锂过程研究



三、空间限域设计硫电极材料的嵌/脱锂服役过程及其对器件性能的影响

硫是一种非常有前景的电池正极材料，虽有很高的比容量，但低的导电率、大体积膨胀和可溶解多硫化合物的产生等严重影响硫循环稳定性。申请人设计出硫填充 $\text{MnO}_2@$ Void 包裹多孔碳纳米管复合结构 ($\text{p-CNT@Void@MnO}_2/\text{S}$)，通过对 $\text{p-CNT@Void@MnO}_2/\text{S}$ 复合结构原位锂化研究发现 (图 3)，多孔碳纳米管有效地限制 S 纳米粒子的移动，同时该结构有效阻止了 S 纳米粒子聚集和多硫聚合物的溶解，限制和缓解了 S 纳米粒子体积膨胀，提高了 S 的电子传输能力和 S 活性材料的利用率，通过电化学性能测试发现， $\text{p-CNT@Void@MnO}_2/\text{S}$ 电极表现出优异的 Li-S 电池循环稳定性。该工作论文发表在 Small (2017, DOI: 10.1002/smll.201703816) 上。



限域设计 $\text{p-CNT@Void@MnO}_2/\text{S}$ 的 Li-S 电池材料原位嵌/脱锂过程研究



申请人研究了多种锂离子电池材料，包括正极材料、负极材料和 Li-S 电池的原位锂化过程，系统原位研究这些电极材料内部界面反应、微结构演化过程及嵌/脱锂机制，提高这些复合材料的电化学性能，取得了一系列的研究成果。撰写了长篇综述论文 “In situ transmission electron microscopy study of individual nanostructures during lithiation and delithiation processes”，该综述论文发表在 Journal of Materials Chemistry A (2017, 5, 20072-20094) 上。

四、成果目录表

1. Jianhua Zhang, Qian Liu, Shu-Ang He, Rujia Zou*, Chaoting Xu, Zhe Cui, Xiaojuan Huang, Guoqiang Guan, Wenlong Zhang, Kaibing Xu, Junqing Hu*, Stabilizing lithium-sulfur batteries through control of sulfur aggregation and polysulfide dissolution, *Small*, 2018, 14, 1703816

2. Rujia Zou, Qian Liu, Guanjie He, Muk Fung Yuen, Kaibing Xu, Junqing Hu*, Ivan P. Parkin, Chun-Sing Lee*, Wenjun Zhang*, Nanoparticles encapsulated in porous carbon matrix coated on carbon fibers: An ultrastable cathode for Li-ion batteries, *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(2), 1601363

3. Guanjie He, Xiaoyu Han, Rujia Zou*, Tingting Zhao, Zhe Weng, SocMan Ho-Kimura, Yao Lu, Hailiang Wang, Zheng Xiao Guo, Ivan P. Parkin*, A targeted functional design for highly efficient and stable cathodes for rechargeable Li-ion batteries, *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(4), 1604903.

4. Qian Liu, Zhe Cui, Rujia Zou*, Jianhua Zhang, Kaibing Xu*, Junqing Hu*, Surface coating constraint induced anisotropic swelling of silicon in Si-Void@SiO_x nanowires anode for lithium ion batteries, *Small*, 2017, 13(13), 1603754.

5. Zhe Cui, Qian Liu, Chaoting Xu, Rujia Zou*, Jianhua Zhang, Wenlong Zhang, Guoqiang Guan, Junqing Hu*, Yangang Sun*, A new strategy to effectively alleviate volume expansion and enhance conductivity of hierarchical MnO@C nanocomposites



上海东华大学教育发展基金会

for lithium ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(41), 21699–21708.

6. Rujia Zou, Zhe Cui, Qian Liu*, Guoqiang Guan, Wenlong Zhang, Kaibing Xu, Guanjie He, Jianmao Yang*, and Junqing Hu*, In situ transmission electron microscopy study of individual nanostructures during lithiation and delithiation processes, *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(38), 20072–20094.



Showcasing research on hierarchical MnO@C microspheres as an excellent anode for lithium ion batteries by the group of Prof. Zou and Prof. Hu at Donghua University, Shanghai, and Prof. Sun at Shanghai University of Engineering Science, Shanghai.

A new strategy to effectively alleviate volume expansion and enhance the conductivity of hierarchical MnO@C nanocomposites for lithium ion batteries

Novel MnO@C hierarchical microspheres were fabricated as an anode for lithium ion batteries, which provides a new strategy to effectively alleviate volume expansion and enhance conductivity.

As featured in:



See Rujia Zou, Junqing Hu, Yangang Sun et al., *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 21699.

作为一名年轻的教师，我衷心感谢恒逸青年教师培养基的关心和帮助，解决了我生活和科研上的问题，让我能更加专心从事科研和教学工作。我一定更加努力地工作，不辜负你们的浓浓真情和爱心，以优异的成绩来回馈社会。更要在以后的工作中教育我们的学生，用书中的知识充实头脑，用智慧改变命运，改变社会，成长为国家栋梁之才、有用之才，为实现伟大的中国梦贡献自己的力量。



旭日工商管理学院

(一) 孙明贵

1. 受助人简介

- 南开大学商学院企业管理专业毕业，管理学博士。日本爱知大学客座研究员、一桥大学访问学者。
- 现为东华大学旭日工商管理学院教授、博士生导师。
- 兼任中国企业管理研究会常务副理事长，中国纺织工程学会技术经济专业委员会主任。



2. 受助额度 5 万元

3. 总结报告

一、项目执行情况

2017 年本人承担了恒逸教师基金项目，根据基金的要求和项目计划，本年度以中国经济新常态下企业转型升级中的管理问题开展研究工作，取得了预期成效，主要工作总结如下：

1、科研工作

2017 年本人获得教育部人文社会科学基金一般项目，题目为“企业家营商环境感知模型及其对创新创业意愿的影响”。

发表论文 4 篇，详细情况见成果目录。

2、人才培养工作

2017 年招收博士生 1 名，硕士研究生 4 名，指导 MBA 学生论文 7 人，指导本科生论文 5 人。讲授管理学、现代管理学、战略管理理论与实践、客户管理



等课程。

2017 年获得上海市教委教育研究项目，题目为“基于研究生知识发现路径的工商管理课程模态化改革与创新”。

3、社会服务与学科建设

2017 年为台州产业用纺织品协会讲授“中国企业转型升级背景下客户精准营销”专题讲座，参会人数为 80 人左右。

2017 年参与工商管理一级学科博士点申报工作，并获得成功。

二、成果目录

1、孙明贵：工作深度、工作复杂度及其对组织繁忙感的影响，《创新创业管理》，2017 年 9 月，第 16 辑。

2、苏云霞、孙明贵：基于嵌入性的企业外部互补性资产合作研究，《管理案例研究与评论》，2017 年第 1 期

3、孙明贵、邓绪文、孙雨晴，怀旧倾向对老字号品牌购买意愿影响的中介效应研究，《广义虚拟经济研究》，2017 年第 2 期

4、明贵、冯雅琦，基于知识共享的团队异质性对研发团队创新绩效的影响，《经营管理者》，2017 年第 10 期

207 . 孙明贵，

三、致谢

感谢恒逸集团的资助，感谢东华大学发展联络处的指导，感谢东华大学管理学院的支持！



(二) 赵晓康

1. 受助人简介

- 现为东华大学旭日工商管理学院教授、博士生导师
- 兼任中国工业经济协会理事、上海管理教育学会理事



2. 受助额度 5 万元

3. 中期报告

恒逸集团国际化扩张方式的选择

研究¹

企业的成长壮大离不开企业的扩张。企业的扩张通常表现为业务规模的扩大、产品质量的提升、新产品的开发或者新市场、新服务领域的进入（姚慧丽、张丽，2007）。根据企业扩张理论，企业扩张一般可以分为内部扩张和外部扩张两种路径。相比较而言，外部扩张速度更快，能在短时间内扩张组织边界（苑志宏，2005）。

本课题组依照李颖（2015）的分类标准，选取了中国沪深 A 股市场近年来发生多元化扩张的 91 家企业样本，借鉴 Haibing（2010）、Wang（2007）、林曦（2010）的研究成果，遵循社会网络研究范式，在资源和网络双重视角下，从个体、关系、网络三个层面构建了企业多元化扩张方式选择的理论模型。

¹ 本课题组希望能够运用恒逸集团的内部资料，研究其国际化扩张方式的选择问题，但多次主动联系集团相关负责同志后，未见明确答复，因此转而利用上市公司资料和网上公开信息进行分析，希望能对企业的发展壮大有一定的借鉴。



表 1 企业多元化扩张的选择依据

范式 视角	个体层面	关系层面	网络层面
资源视角	技术资源	技术距离	
网络视角		位置距离	网络位置 网络异质性

实证研究发现，在企业资源方面，拥有技术资源的企业更有可能拘泥于现有的技术资源，而忽视了外部机会。出乎本文的预期的是，在技术距离较大时企业更可能选择结盟方式进行扩张。这可能是因为在技术距离较大时，选择外部扩张并购一家企业往往意味着极大的风险，因此企业在并购技术距离较远的企业时会更为谨慎。

在位置距离方面，网络中心位置的企业在结盟或并购中能获得更多利益，而较低网络位置的企业往往更愿意与高网络位置的企业合作以获得依附感或归属感。因此在位置距离较大时，外部扩张对企业来说是一个双赢的选择。

在网络层面，实证结果显示，网络的结构特征显著影响着企业扩张方式的选择。网络中心位置的企业更可能选择外部扩张。在制定外部扩张策略时，网络中心位置的企业更可能选择结盟。另外，企业的网络异质性越高，企业就越能有效地获得多个行业、领域的知识信息，因而能更好地判断外部扩张中企业面临的机遇与风险。在结盟或是并购的选择中，也能更好地甄别合作伙伴的优劣与劣势。因此，网络异质性高的企业更可能选择外部扩张。

恒逸集团与文莱政府合作的一个以原油、凝析油为原料的炼油化工一体化项目 PMB，是国家“一带一路”重点建设项目，具有高度战略意义，是公司向国际产能合作、产业链一体化战略目标迈出的关键一步。按照本课题研究结果来看，



恒逸集团选择文莱国政府进行合作，符合技术距离、位置距离、网络位置差距较大的伙伴从事合作的规律性要求，相对并购的发展选项来说，与政府的结盟，充分利用两国政府间对“一带一路”战略的政策优惠支持，不失为一个理性的合理选择。

成果目录表

1. WHITE GOLD IN BENIN: CHINESE INVESTMENT IN COTTON, Zhangfeng Fei, Xiaokang Zhao, Kejing Zhang, Alex Beamish, 加拿大毅伟商学院案例库, Product Number: 9B18M003

2. ASPOP'S RECRUITMENT PREDICAMENT, Xiaokang Zhao, Paul W. Beamish, 加拿大毅伟商学院案例库, Product Number: 9B17C043

致谢

本课题组十分感谢恒逸集团对教育事业不遗余力地支持和帮助，也特别感谢恒逸集团主管领导和人力资源部在本课题研究期间给予的指导和协助。校企之间只有更加全面的深入合作，才有助于共赢共建结果的实现，才能够切实推进我国工商管理研究与企业实践的良性互动。该课题研究过程中，通过查找相关资料，使我们加深了对纺织行业的规律性认识，积累了丰富的研究资料，撰写了高水平的教学案例，课题组负责人还被推选为新一届中国纺织规划研究会专家委员会副主任委员。

