

·教育与教学·

高分子化学综合实验设计 ——苯并二噻吩基聚合物的合成及其性能研究

杜正坤¹ 霍婧娴¹ 燕姝彤¹ 李明岩² 王 坦³ 温聪颖^{2*} 包西昌^{3*}

(¹ 山东科技大学储能技术学院 青岛 266590)

(² 中国石油大学(华东)化学化工学院 青岛 266580)

(³ 中国科学院青岛生物能源与过程研究所 青岛 266101)

摘要: 实验教学在高分子学科本科培养中占据重要地位,将前沿学术理念融入实验教学,是提升学生综合创新能力的一种有效途径。以给体-受体型苯并二噻吩基聚合物的合成与性能表征为核心设计了一个高分子化学综合性实验。实验采用 Stille 偶联缩聚反应合成具有不同带隙特征的共轭聚合物,并运用多种分析测试手段,对聚合物的热稳定性、吸收光谱、能级及接触角等性能进行表征。通过合成制备与物性表征分析的紧密结合,实验项目能够有效引导学生深入理解“结构决定性能”的核心概念,促进其科研素养和创新能力的提升。

关键词: 实验教学; 苯并二噻吩; 聚合物; 综合性实验; 创新能力

Comprehensive Polymer Chemistry Experiment Design —Synthesis and Property Study of Benzodithiophene-based Polymers

DU Zheng-kun¹, HUO Jing-xian¹, YAN Shu-tong¹, LI Ming-yan², WANG Tan³,
WEN Cong-ying^{2*}, BAO Xi-chang^{3*}

(¹ College of Energy Storage Technology, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590)

(² College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580)

(³ Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101)

Abstract: Experimental teaching plays a crucial role in undergraduate training in polymer science. Integrating cutting-edge academic concepts into experimental teaching serves as an effective approach to enhance students' comprehensive innovative capabilities. A comprehensive polymer experiment based on the synthesis and performance characterization of donor-acceptor benzodithiophene-based polymers was designed. The experiment mainly employs Stille coupling polycondensation to synthesize conjugated polymers with tunable bandgap characteristics. The thermal stability, absorption spectra, energy levels, and contact angles of the resulting polymers were characterized by utilizing various analytical techniques. By closely integrating synthesis with property characterization, the students can acquire more comprehensive understanding on the core concept of “structure determines properties”, and their research literacy and innovative capability are also further improved.

2026-01-16 收稿, 2026-02-25 录用, 2026-05-07 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(基金号 22376218), 山东省普通本科高校教学改革研究项目(项目号 M2024055), 山东省自然科学基金面上项目(基金号 ZR2023MB132), 山东科技大学 2025 年度国家级大学生创新创业训练计划项目(项目号 202510424074)

* 通信联系人: 温聪颖, E-mail: cywen@upc.edu.cn; 包西昌, E-mail: baoxc@qibebt.ac.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.024

Keywords: Experimental teaching; Benzodithiophene; Polymer; Comprehensive experiment; Innovative capability

引用: 杜正坤, 霍婧娴, 燕姝彤, 李明岩, 王坦, 温聪颖, 包西昌. 高分子化学综合实验设计: 苯并二噻吩基聚合物的合成及其性能研究. 高分子通报, 2026, 39(6), 1010–1018.

Citation: Du, Z. K.; Huo, J. X.; Yan, S. T.; Li, M. Y.; Wang, T.; Wen, C. Y.; Bao, X. C. Comprehensive polymer Chemistry experiment design—synthesis and property study of benzodithiophene-based polymers. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(6), 1010–1018.

在 高 分 子 材 料 众 多 合 成 方 法 中, 缩 合 聚 合 反 应 作 为 一 种 经 典 且 高 效 的 聚 合 策 略, 长 期 以 来 在 学 术 研 究 与 工 业 实 践 中 均 占 据 重 要 地 位。特 别 是 进 入 21 世 纪 以 来, 基 于 钯 催 化 的 Stille 缩 合 聚 合 的 给 体-受 体 (donor-acceptor, D-A) 型 共 轭 聚 合 物 材 料 的 快 速 发 展, 为 有 机 功 能 材 料 (如 有 机 太 阳 能 电 池 (organic solar cells, OSCs)、有 机 场 效 应 晶 体 管 (organic field-effect transistor, OFET) 和 有 机 光 催 化 剂 等) 的 性 能 提 升 带 来 了 新 的 机 遇^[1-4]。其 中, 苯 并 二 噻 吩 (benzodithiophene, BDT) 为 给 体 单 元 的 聚 合 物 因 其 优 异 的 平 面 性、较 高 的 载 流 子 迁 移 率 和 良 好 的 能 级 可 调 性, 而 成 为 目 前 OSCs 领 域 的 “明 星 分 子” 之 一^[5,6]。

BDT 基 聚 合 物 材 料 不 仅 展 现 出 广 阔 的 商 业 应 用 前 景, 其 本 身 设 计 与 合 成 过 程 中 所 涉 及 的 理 论 基 础 与 实 验 技 术 亦 具 有 较 高 的 综 合 性。从 单 体 的 设 计 与 合 成、聚 合 反 应 的 控 制, 到 聚 合 物 结 构 与 性 能 的 表 征, 整 个 流 程 涵 盖 了 有 机 合 成、聚 合 物 化 学、材 料 物 理 与 仪 器 分 析 等 多 个 学 科 的 知 识。上 述 特 点 使 得 该 类 聚 合 实 验 成 为 高 分 子 实 验 教 学 中 极 具 价 值 的 综 合 性 实 践 对 象。传 统 的 高 分 子 实 验 教 学 往 往 侧 重 于 单 一 操 作 或 基 础 合 成, 缺 乏 对 科 研 思 维 与 创 新 能 力 的 系 统 培 养, 难 以 满 足 新 时 代 对 复 合 型 高 层 次 材 料 人 才 的 需 求^[7]。

在 此 背 景 下, 推 动 教 学 与 学 术 研 究 的 深 度 融 合 已 成 为 高 等 教 育 教 学 改 革 的 重 要 方 向^[8]。通 过 将 前 沿 科 学 研 究 内 容 转 化 为 具 有 教 学 可 行 性 的 综 合 实 验 项 目, 不 仅 能 够 帮 助 学 生 理 解 学 科 前 沿、掌 握 先 进 实 验 技 术, 更 能 培 养 其 科 学 思 维、动 手 能 力 与 解 决 复 杂 问 题 的 综 合 素 养^[9-11]。基 于 此, 以 “给 体-受 体 型 BDT 基 聚 合 物 的 合 成 及 性 能 表 征” 为 核 心 内 容 设 计 综 合 性 实 验, 旨 在 通 过 完 整 和 系 统 的 科 研 训 练 流 程, 使 学 生 能 够 全 面 深 入 体 验 从 单 体 设 计 合 成 到 聚 合 物 材 料 表 征 分 析 的 全 过 程。实 验 项 目 不 仅 具 有 较 强 的 学 术 前 沿 性 和 实 践 性, 更 体 现 出 “以 研 促 教、教 研 融 合” 的 现 代 教 育 理 念, 对 高 分 子 专 业 复 合 型 科 研 人 才 的 培 养 具 有 重 要 的 实 践 意 义。

1 教学设计

整 个 实 验 过 程 涵 盖 从 前 期 准 备、实 验 设 计、实 验 操 作、数 据 分 析 到 归 纳 总 结 的 完 整 科 研 流 程, 旨 在 培 养 学 生 综 合 实 践 与 创 新 能 力。实 验 为 期 2 周, 总 计 48 学 时。实 验 项 目 整 体 设 计 思 路 如 图 1 所 示。实 验 前 期 准 备 阶 段, 教 师 从 缩 合 聚 合 反 应 特 点、Stille 偶 联 反 应、D-A 型 聚 合 物 以 及 分 析 仪 器 测 试 原 理 等 方 面 给 予 学 生 全 面 的 讲 解, 为 学 生 的 理 论 知 识 与 技 术 能 力 储 备 打 下 基 础, 同 时 要 求 学

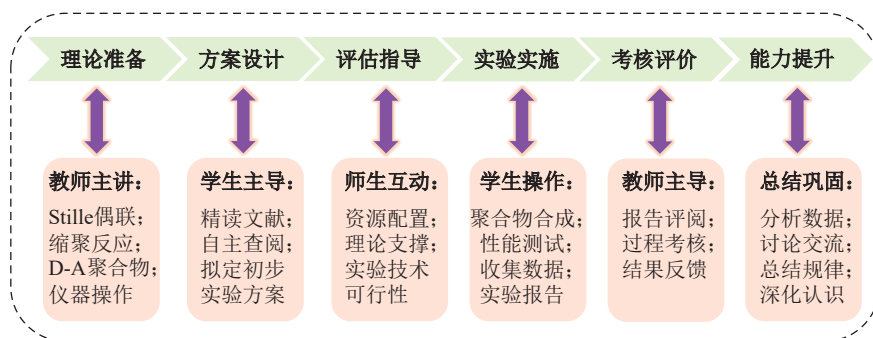


图 1 基于苯并二噻吩聚合物的高分子综合实验的设计思路

Figure 1 Design idea for comprehensive polymer experiment based on benzodithiophene polymers

生按照实验需求进行相关文献的查阅工作。学生通过精读文献与自主查阅资料,初步拟定实验方案;教师则从实验资源配置、理论支撑及技术可行性等角度进行全面评估与针对性指导,师生协作最终形成完善的实验项目计划。在教师全程引导下,学生独立完成相关实验操作,系统掌握D-A型BDT基聚合物的合成方法及其基本性能表征。通过对实验数据的对比分析和小组间的讨论交流,进一步加深对科研全流程的认识,为今后开展深入研究和实践应用奠定坚实基础。

实验采用小组合作的形式开展,每小组由2~3名学生组成。实验内容主要包含目标聚合物的Stille缩合聚合(28学时)、热稳定性表征(6学时)、紫外-可见吸收光谱表征(1学时)、电化学性能表征(2学时)与浸润性表征(1学时)等,其余任务10学时。

依据设计的评分标准对学生的实验结果进行打分,这对实验的教学效果评价和今后的推广至关重要。实验结果考核主要包含以下3个核心维度:

(1)实验操作与过程规范(40%)。重点评估称量精度、装置搭建、温度与时间控制、后处理操作等关键步骤的规范性与安全性。

(2)产物表征与数据分析(40%)。重点评估学生能否正确运用同步热分析仪、紫外-可见分光光度计、电化学工作站、接触角测量仪等表征手段,并准确解析聚合物结构特征(如特征官能团二氟代苯并三氮唑、1,3-双(2-乙基己基)苯并[1,2-c:4,5-c']二噻吩-4,8-二酮)与其基本性能(如热稳定性、吸收光谱、能级及浸润性等)之间的对应关系。这部分是综合实验的核心教学出发点。

(3)产率与实验报告(20%)。在确保操作规范与性能表征正确的前提下,将产率与分子量(凝胶渗透色谱(GPC)测试结果)作为辅助评价指标,鼓励学生进一步优化实验条件。

结合以上各环节表现,对学生实验全过程进行系统评估,以确保实验教学目标的达成度得到有效落实。

2 实验部分

2.1 实验目的

了解聚合物OSCs领域中主流聚合物给体材料的基本结构特征,掌握D-A型聚合物的Stille缩

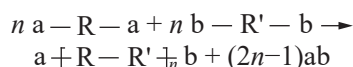
合聚合方法。

熟悉聚合物常用表征仪器的基本操作与测试数据的分析方法,理解聚合物“结构-性能”之间的关系。

2.2 实验原理

2.2.1 缩合聚合反应

缩合聚合,又称逐步聚合,是一类非常重要的聚合反应。它是指带有2个或2个以上官能团的单体之间,通过多次重复的缩合反应(即官能团之间相互反应)生成高分子聚合物,同时伴随有小分子副产物析出的过程。以双官能团单体为例,其经典反应通式如下所示:

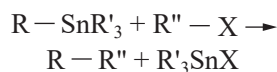


其中,R和R'代表反应单体,a和b是能相互反应的官能团,ab是反应后生成的小分子副产物,n代表聚合度。

缩合聚合具有以下显著特征:(1)必须至少是双官能团化合物(如二元醇、双溴代芳香衍生物等),才能形成线型聚合物。如果含有3个或以上官能团(如均苯三甲酸等),则可能生成网状聚合物(也称体型聚合物);(2)反应不是瞬间完成链增长,而是分步进行的。单体先聚合成二聚体,二聚体再与单体或其他聚集体反应生成三聚体、四聚体,以此类推,分子量随时间逐步、缓慢地增加;(3)析出小分子副产物,这是缩聚反应最具标志性的特征。每形成1个化学键(如碳键、酯键、醚键等),都会脱落1个小分子,如水(H₂O)、甲醇等。因此,聚合物的化学组成与单体的化学组成并不相同;(4)由于反应是逐步随机进行的,体系中会同时存在不同链长的聚合物分子,因此得到的聚合物是分子量大小不一的混合物,呈现多分散性。

2.2.2 Stille偶联反应

Stille偶联反应是指有机锡化合物(通常为烯基、芳基或炔基锡烷)与有机亲电试剂(通常为烯基或芳基卤化物、三氟甲磺酸酯等)在钯催化剂的作用下,发生交叉偶联,生成新的碳-碳键的反应。其通式可表示为:



Stille偶联反应的机理如图2所示,主要包含以下关键步骤。

(1)氧化加成。零价钯催化剂(如四(三苯基膦)

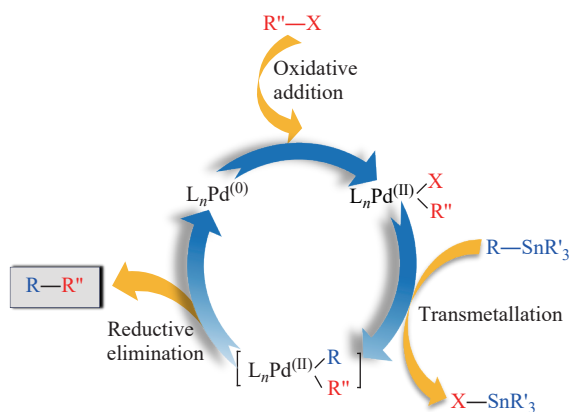


图2 Stille 反应的反应机理

Figure 2 Reaction mechanism of the Stille reaction

钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)的电子云密度很高,对有机亲电试剂 $\text{R}''-\text{X}$ 中的碳-卤键($\text{C}-\text{X}$)进行插入,导致 $\text{C}-\text{X}$ 键断裂,形成一个新的 $\text{C}-\text{Pd}$ 键和一个 $\text{X}-\text{Pd}$ 键。此时,钯的化合价从零价升至+2价,生成有机钯(II)中间体($\text{R}''-\text{Pd}^{+2}-\text{X}$)。

(2)金属转移。这是Stille反应区别于其他偶联反应(如Suzuki反应)的特征性步骤也是反应的决定性步骤。有机锡试剂 $\text{R}-\text{SnR}'_3$ 与上一步生成的有机钯(II)中间体发生配体交换,生成一个新的双有机基钯(II)中间体($\text{R}-\text{Pd}^{+2}-\text{R}''$)和副产物 $\text{R}'_3\text{SnX}$ 。

(3)还原消除。新生成的双有机基钯(II)中间体($\text{R}-\text{Pd}-\text{R}''$)很不稳定。2个有机基团 R 和 R'' 会从钯中心上同时消除,结合生成最终的偶联产物($\text{R}-\text{R}''$)。钯的化合价从+2价降回零价,重新生成活性的零价钯催化剂。再生的零价钯催化剂可重新进入循环,催化下一轮反应。

基于上述反应原理,实验以BDT基双锡盐衍生物与双溴代缺电子芳香杂环衍生物作为缩合聚合单体,采用 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 作为反应催化剂,在无水甲苯体系中通过Stille反应合成目标聚合物。

2.3 试剂与仪器

化学试剂:无水甲醇、丙酮、正己烷、二碘甲烷(CH_2I_2)、氯仿、甲苯、四丁基六氟磷酸铵(Bu_4NPF_6)和乙腈等从国药集团化学试剂有限公司购买;催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 从百灵威科技有限公司订购;聚合单体(4,8-二(2-辛基十二烷氧基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基)双三甲基锡(**M1**)和1,3-双(5-溴噻吩基)-5,7-双(2-乙基己基)苯并[1,2-c:4,5-c']二噻吩-4,8-二酮(**M3**)购自苏州纳凯科技有限公司;聚合单体4,7-二(5-溴噻吩-2-基)-5,6-二氟-2-(2-己

基癸基)苯并[c][1,2,5]三氮唑(**M2**)购自深圳睿迅光电材料科技有限公司。

仪器设备:分析电子天平,量筒,球形冷凝管,圆底烧瓶,三角烧瓶,索氏提取器,真空油泵, IKA RCT BASIC 磁力搅拌器,亚荣RE-2000B 旋转蒸发仪,岛津UV-1700 紫外-可见分光光度计,耐驰-STA449F5 同步热分析仪,辰华CHI650E 电化学工作站,北京中科科仪CSCD-200S 接触角测量仪。

2.4 实验步骤

根据目标聚合物结构的不同,将实验预设方案内容划分为2个独立的子实验系统。实验实施阶段,各小组选取其中1个,然后独立完成相应目标聚合物的合成及表征测试。实验过程中,要求各小组认真观察并如实记录每一步的实验现象及各项性能测试数据。待全部实验数据收集完毕后,将所得实验结果进行汇总,从而构成一个完整的对比实验体系。

2.4.1 聚合物合成

Stille 聚合的成功与否,高度依赖于催化剂能否在整个聚合过程中保持高活性。因此,严格的无水无氧操作是进行高效、可控Stille聚合的必要条件。聚合实验开始前,教师需对学生详细讲解并现场演示如何对反应体系进行溶剂除氧和惰性气体保护等基本操作,确保学生能够顺利完成聚合实验。PBDT-BTA 和 PBDT-BDD 的合成路线,如图3所示。

PBDT-BTA 的合成如下:在氩气保护下,依次向充分干燥的25 mL 单口圆底烧瓶中加入单体**M1**(0.1 mmol, 0.1109 g)、单体**M2**(0.1 mmol, 0.0702 g)和催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (6.6 mg),然后加入5 mL 无水甲苯作为反应溶剂。将反应体系置于液氮-丙酮浴中冷却至 $-78\text{ }^\circ\text{C}$,并通过3次抽换气操作去除氧气。随后移除低温浴,使体系自然恢复至室温。将反应瓶转移至油浴中,缓慢升温至 $110\text{ }^\circ\text{C}$,并在此温度下反应12 h。反应结束后冷却至室温,将反应液逐滴滴入100 mL 无水甲醇中进行沉淀,真空抽滤收集粗产物。依次以甲醇、丙酮和氯仿为溶剂对粗产物进行索氏提取纯化,收集氯仿相,经旋蒸浓缩后,于 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥12 h,最终获得固体聚合物PBDT-BTA,产率约65%。聚苯乙烯为参照标准样,氯仿为洗脱剂,通过GPC在 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 下测得目标聚合物PBDT-BTA的数均分子量(M_n)为

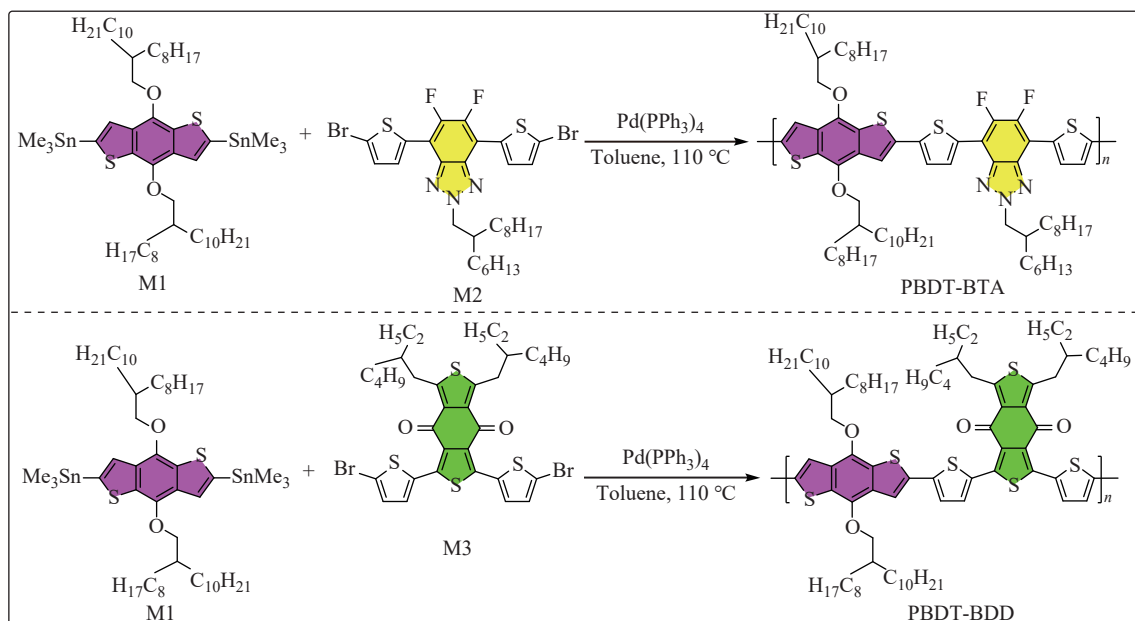


图3 聚合物PBDT-BTA和PBDT-BDD的合成路线

Figure 3 Synthetic routes of polymer PBDT-BTA and PBDT-BDD

14.5 kDa, 聚合分散系数(PDI)为2.28。

PBDT-BDD的合成方法与上述步骤一致, 单体与催化剂用量相同, 反应时间调整为10 h。经相同后处理, 得到固体聚合物PBDT-BDD, 产率约70%。参照聚合物PBDT-BTA分子量的测试条件, 目标聚合物PBDT-BDD的 M_n 为12.3 kDa, PDI为1.75。

2.4.2 聚合物表征

热重测试由教师先系统阐述耐驰STA449F5同步热分析仪的基本工作原理, 并详细说明仪器操作的注意事项。随后, 以聚苯乙烯为例样品, 现场演示完整的热重分析(TGA)测试流程, 具体包括升温程序的设定、测试气氛的控制及数据采集。因仪器的操作界面简单友好、操作流程清晰明确, 学生掌握基本操作规范后, 即能够独立完成样品的测试, 并获得相应聚合物的TGA数据。

紫外-可见吸收测试由教师首先系统讲解UV-1700紫外-可见分光光度计的通用测试流程, 涵盖仪器准备、样品测试与数据分析3个阶段。随后, 学生以小组为单位, 完成各自所得目标聚合物的测试。具体实验流程如下:

(1) 将待测聚合物样品溶解于氯仿中, 配制浓度处于仪器线性范围内的溶液。使用分光光度计对所得溶液进行吸收光谱测定。每组样品重复测量2~3次, 以保证数据的重现性; (2) 称取10 mg聚合物样品, 使其充分溶解于1 mL氯仿中。用移液

枪移取40 μ L该溶液, 滴于洁净石英片上, 通过旋涂法制备均匀薄膜。待薄膜形成后, 使用分光光度计测定其固态下的吸收光谱。

电化学测试由教师首先系统讲解CHI650E电化学工作站的基本构成与三电极工作原理, 梳理从电极准备、参数设置到数据采集的完整测试流程, 并重点强调操作安全及常见误差来源等注意事项。随后, 学生独立完成聚合物的循环伏安测试。具体步骤如下: 配制 Bu_4NPF_6 -乙腈的电解液(0.1 mol/L); 组装三电极体系, 以铂碳电极为工作电极, 铂丝为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 用二茂铁作为内标(其氧化还原电位 $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ 相对于SCE为0.39 V); 将聚合物的氯仿溶液滴涂到铂碳电极表面, 待氯仿完全挥发后, 电极表面形成均匀的聚合物薄膜; 室温下, 以50 mV/s的扫描速率对聚合物薄膜进行循环伏安测试。

接触角测试由教师首先系统讲解CSCDIC-200S接触角测量仪的基本原理与操作步骤, 并进行现场演示。随后, 学生在指导下独立完成对聚合物薄膜表面 H_2O 和 CH_2I_2 的接触角测试。具体步骤如下: 确保待测薄膜样品表面洁净、平整且干燥; 使用微量注射器吸取2 μ L的测试液体(H_2O 和 CH_2I_2), 在样品表面上方缓慢形成并释放一个悬垂液滴, 使其平稳沉积于表面; 仪器的高速相机从侧面捕捉液滴的清晰轮廓图像; 通过图像分析软

件自动识别气、液、固三相接触点, 并采用 Young-Laplace 方程拟合整个液滴轮廓在接触点处做切线, 从而精确计算出接触角度数。

3 结果与讨论

3.1 聚合过程

在溶液缩合聚合过程中, 体系的聚合黏度扮演着双重角色: 它既是反应进程的“指示器”, 亦能直接影响反应速率与最终产物性能。对初次参与聚合实验的学生而言, 如何通过体系黏度的变化判断反应进程, 并据此获得预期的高分子产物, 是一项具有挑战性的任务。为此, 要求各实验小组在反应过程中按一定时间间隔对体系状态进行拍照记录, 如图4所示。尽管聚合单体M2和M3的化学结构不同而导致两聚合体系颜色存在差异, 但仍均可观察到颜色由“浅”到“深”的明显渐变过程。这种颜色变化可在一定程度上辅助学生间接判断反应进行的程度。指导学生待观察到反应液在瓶壁内侧出现明显“挂壁”现象时, 即可终止聚合反应。所得粗产物PBDT-BTA和PBDT-BDD的外观颜色与形貌特征如图4(f)和图4(l)所示。

3.2 热稳定性

利用TGA研究聚合物PBDT-BTA和PBDT-BDD的热稳定性。如图5所示, PBDT-BTA与PBDT-BDD的热分解温度 T_d (5%质量损失)分别为322.5与327.3 °C, 表明二者均具备良好的热稳定性, 适用于光电器件的加工与应用^[12]。与PBDT-BTA相比, PBDT-BDD的 T_d 略高约4.8 °C, 说明其热稳定性稍优于PBDT-BTA。这一差异可

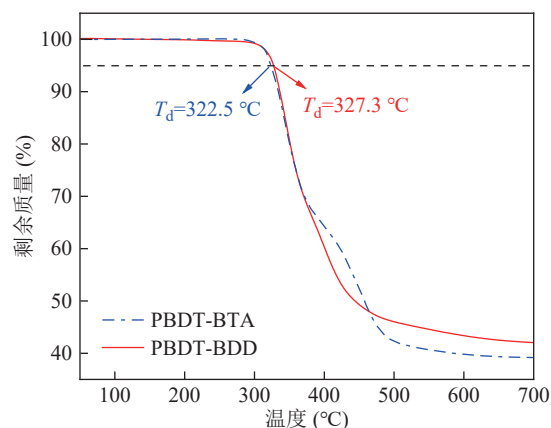


图5 聚合物PBDT-BTA和PBDT-BDD在氮气氛围下的热失重曲线

Figure 5 TGA curves of polymer PBDT-BTA and PBDT-BDD under N_2 atmosphere

能与BDD单体单元较强的电子离域性和分子刚性有关, 有助于增强聚合物主链的稳定性^[13]。

3.3 吸收光谱

聚合物PBDT-BTA和PBDT-BDD在稀氯仿溶液及薄膜状态下的紫外-可见吸收光谱如图6所示。在氯仿溶液中, PBDT-BTA的最大吸收峰位于565 nm处, 而PBDT-BDD则位于549 nm处。该长波区域的吸收主要源于BDT给体单元与拉电子单元(BTA或BDD)之间的分子内电荷转移。与溶液相比, 2种聚合物在薄膜状态下的吸收光谱均发生较为明显红移, 表明聚合物在固态下分子链间相互作用增强, 形成更有序的堆积结构^[13]。其中, PBDT-BTA薄膜的最大吸收峰位于574 nm处, 相较于溶液状态红移约9 nm; 而PBDT-BDD薄膜的最大吸收峰出现在606 nm处, 红移达57 nm,

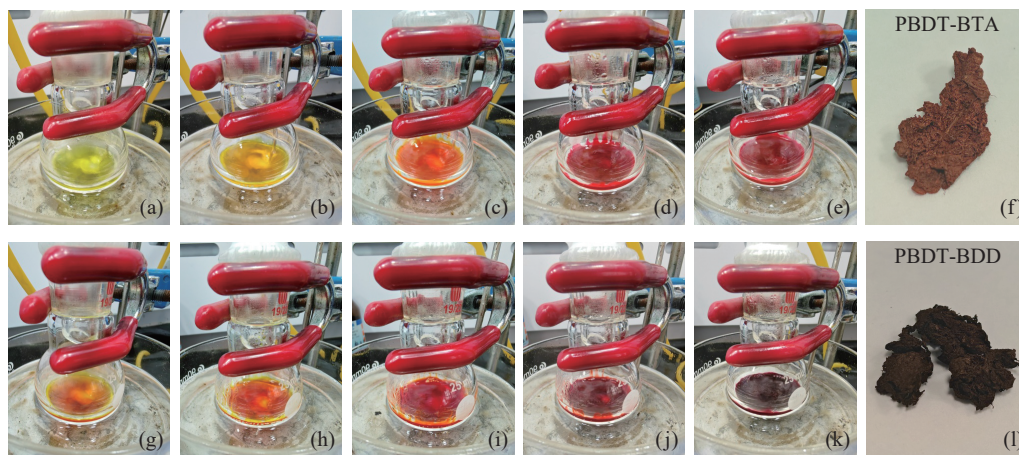


图4 聚合物PBDT-BTA (a~f)和PBDT-BDD (g~l)的合成过程及外观形貌

Figure 4 Synthesis process and morphology of polymer PBDT-BTA (a~f) and PBDT-BDD (g~l)

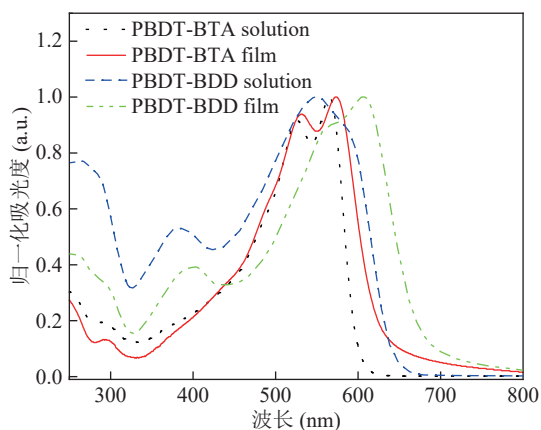


图6 聚合物PBDT-BTA和PBDT-BDD在氯仿溶液和薄膜时的紫外-可见吸收光谱

Figure 6 UV-Vis absorption spectra of polymer PBDT-BTA and PBDT-BDD in chloroform solution and thin film

表现出更显著的固态堆积效应。根据薄膜吸收边的起始位置(PBDT-BTA: 624 nm; PBDT-BDD: 670 nm), 计算得到二者的光学带隙(E_g^{opt})分别为1.99和1.85 eV。

通过2种聚合物紫外-可见吸收光谱的比对, 学生可直观看到化学结构(如受体单元从BTA变为BDD)对材料光吸收特性、固态堆积行为及光学带隙的显著调控作用, 从而深化对“结构决定性能”这一材料设计原则的理解。

3.4 电化学性质

如图7所示, 聚合物PBDT-BTA和PBDT-BDD的氧化起始电位分别为0.76和0.83 V。聚合物的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)能级通过式(1)计算得到:

$$E_{\text{HOMO}} = -e \left(E_{\text{ox}} + 4.8 - E_{1/2(\text{Fc}/\text{Fc}^+)} \right) \quad (1)$$

$$E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_g^{\text{opt}}$$

其中, E_{HOMO} 是聚合物的HOMO能级, E_{LUMO} 是聚合物的LUMO能级, E_{ox} 是起始氧化电位, E_g^{opt} 为聚合物的光学带隙。PBDT-BTA相应的HOMO和LUMO能级分别为-5.17和-3.18 eV; PBDT-BDD相应的HOMO和LUMO能级则分别为-5.24和-3.39 eV。

通过对比目标聚合物PBDT-BTA和PBDT-BDD的HOMO和LUMO能级, 学生能更直观地感受到在聚合物骨架中引入不同的杂环受体单元, 可实现对聚合物体系能级的微调。

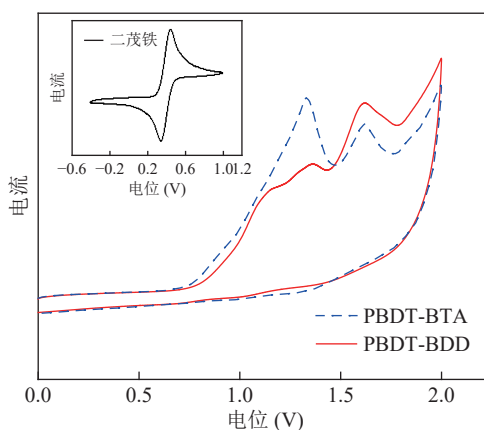


图7 聚合物PBDT-BTA和PBDT-BDD的循环伏安曲线

Figure 7 Cyclic voltammetry curves of polymer PBDT-BTA and PBDT-BDD

3.5 接触角

目标聚合物PBDT-BTA与PBDT-BDD膜表面的 H_2O 接触角及 CH_2I_2 接触角如图8所示。通过测试数据分析, PBDT-BTA与PBDT-BDD的 H_2O 接触角分别为103.5°和108.8°, 均大于90°, 表明两者均具有典型的疏水表面特征^[14]。较高的 H_2O 接触角通常对应于较低表面能与较高非极性组分含量, 显示出材料对极性水分子的亲和力较弱。相比之下, PBDT-BDD的 H_2O 接触角较PBDT-BTA高出约5.3°, 说明其疏水性更强。在 CH_2I_2 接触角方面, PBDT-BTA与PBDT-BDD分别为51.9°和59.6°, 两者相差约7.7°, 且均显著低于各自的 H_2O 接触角, 说明这2种聚合物表面对非极性液体均表现出更好的润湿性。



图8 聚合物PBDT-BTA和PBDT-BDD薄膜表面 H_2O 和 CH_2I_2 的接触角图像

Figure 8 Contact angle images of H_2O and CH_2I_2 on the surface of polymer PBDT-BTA and PBDT-BDD film

综合来看, PBDT-BDD具有更低的表面能与更显著的疏水性, 而PBDT-BTA则对非极性介质显示出相对较高的亲和能力。这一差异反映出2种

聚合物在表面化学组成或形貌上的区别。通过接触角的图像与数据对比,学生得以从视觉与数值两方面,生动体会到聚合物“结构-性能”之间的微妙关系,进一步深化对材料结构设计的理解。

4 教学效果

实验项目的开展取得显著教学成效,主要体现在以下三个方面:

(1) 知识整合与深化。实验有效串联了高分子化学中的聚合单体、缩合聚合、官能团、聚合黏度等理论知识点,以及材料分析方法中的热重分析、紫外-可见吸收、电化学等表征技术,使学生通过实践完成了从理论到应用的知识闭环。通过理论联系实际,学生得以更深入地理解聚合物结构与材料性能之间的内在联系。在实验项目实施过程中,学生表现出浓厚的兴趣,能够主动与教师和同学交流实验中观察到的现象;教师通过批阅实验报告,及时发现学生在实验过程中存在的问题并给予针对性指导,从而帮助学生构建起更为系统完整的知识体系。

(2) 综合实验技能提升。通过2种目标聚合物的合成与性能对比,学生系统训练了无水无氧操作、聚合反应控制、产物分离纯化等关键实验技能,并掌握了针对高分子材料的基本表征流程。相关教学成效已逐步体现在学生的科研实践中。例如,以参与实验项目的部分本科生成员为核心组建的大学生创新创业训练计划团队,所申报项目近期获评为国家级大创项目。同时,所有参与实验项目的学生在其后续本科毕业设计过程中,整体上均表现出更加扎实的实验操作能力。

(3) 科学思维培养。通过引导分析“聚合物结构不同→聚合物性能差异”这一主线,重点培养学生基于实验数据的“结构-性能”关联分析能力,这是高分子材料研究的核心科学思维。此外,实验过程中,不仅小组内成员分工协作,各小组之间还通过数据共享高效完成了对照实验。这种合作模式不仅有效提升了学生的团队协作意识,而且还锻炼了他们横向比较数据、归纳总结规律的能力。

上述教学成效清晰地展示了实验项目在巩固多门课程知识、提升综合实践能力与培养科研思维方面的具体价值,从而明确其教学属性与应用意义,亦为高分子学科的实验教学改革提供了有益借鉴。

5 结语

将有机太阳能电池领域主流的聚合物给体材料设计合成及其表征技术,转化为高分子化学综合教学实验项目。通过引入有机合成方法学中的对比研究策略,指导学生合成2种具有不同芳香杂环结构的BDT基聚合物,并引导学生深入理解化学结构差异对聚合反应过程及最终材料性能的影响,激发其对高分子功能材料的学习兴趣与科研探索热情。实验完整覆盖“合成-提纯-测试-分析”的全流程,实现了教学实验与前沿科研实践的有效融合。实验所用原料与试剂均为商业化学品,易于获取;聚合物合成路线清晰、操作简便高效,反应条件温和可控。此外,涉及的热重分析、紫外-可见吸收光谱、接触角等表征所需仪器,均为高校化学实验室常规配置,便于在教学中广泛开展。实验项目适合作为高分子化学及相关专业高年级本科生的综合实验课程内容,有助于培养学生的系统性科研思维与综合实践能力。

参考文献

- 1 蒋晓林,汪航,马雪晴,王逸凡,路皓,刘亚辉,薄志山. 利用苯并二噻吩基聚合物给体和三芳胺基非稠环电子受体构筑简单高效有机太阳能电池. *高分子学报*, **2024**, 55(10), 1280-1289.
- 2 van Tran, V.; Jeong, G.; Wi, E.; Lee, D.; Chang, M. Design and fabrication of ultrathin nanoporous donor-acceptor copolymer-based organic field-effect transistors for enhanced VOC sensing performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(17), 21270-21283.
- 3 Liu, H. Y.; Zhang, M.; Jiang, M. H.; Han, S. T.; Wong, W. Y. Memristive behavior of ferrocene-functionalized polymer for artificial nociceptor application. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 503, 158077.
- 4 Tang, D. S.; Yu, Y. J.; Zhang, J. B.; Dong, X. Y.; Liu, C. Y.; Xiao, H. H. Self-sacrificially degradable pseudo-semiconducting polymer nanoparticles that integrate NIR-II fluorescence bioimaging, photodynamic immunotherapy, and photo-activated chemotherapy. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(34), 2203820.
- 5 Yao, H. F.; Ye, L.; Zhang, H.; Li, S. S.; Zhang, S. Q.; Hou, J. H. Molecular design of benzodithiophene-based organic photovoltaic materials. *Chem. Rev.*, **2016**, 116(12), 7397-7457.
- 6 Zhou, D.; Wang, Y. Y.; Yang, S.; Quan, J. W.; Deng, J. W.; Wang, J. R.; Li, Y. B.; Tong, Y. F.; Wang, Q.; Chen,

- L. Recent advances of benzodithiophene-based donor materials for organic solar cells. *Small*, **2024**, 20(8), 2306854.
- 7 刘艳丽, 陈建芳, 黄先威, 刘拥君, 邱建霞. 浅谈实验教学在分子材料工程专业本科教学中的地位. *高分子通报*, **2015**, (11), 83–85.
- 8 路平, 李兴建. 基于科研思维培养为导向的高分子化学综合实验教学设计: 以“胺固化环氧树脂基形状记忆高分子的网络结构调控与性能”为例. *高分子通报*, **2025**, 38(3), 515–524.
- 9 白啸, 胡昌松, 王重斌, 公培伟, 郭丽华. 连续浸泡法制备高力学强度明胶水凝胶综合实验设计. *化学教育(中英文)*, **2025**, 46(2), 70–75.
- 10 邱云峰, 李信哲, 丁凤鸣, 马卓, 王义铭, 于淼, 刘绍琴, 王友善. 医用硅胶多功能抗菌涂层的实验设计和教学应用. *实验技术与管理*, **2025**, 42(6), 218–225.
- 11 胡洋, 鲁盼, 范国宁, 龚钊, 杨卓鸿. 蓖麻油基紫外光固化膜制备与性能综合实验设计. *实验室研究与探索*, **2025**, 44(4), 37–41.
- 12 Qiu, B. B.; Chen, S. S.; Li, H. N.; Luo, Z. H.; Yao, J.; Sun, C. K.; Li, X. J.; Xue, L. W.; Zhang, Z. G.; Yang, C.; Li, Y. F. A simple approach to prepare chlorinated polymer donors with low-lying HOMO level for high performance polymer solar cells. *Chem. Mater.*, **2019**, 31(17), 6558–6567.
- 13 Qian, D. P.; Ye, L.; Zhang, M. J.; Liang, Y. R.; Li, L. J.; Huang, Y.; Guo, X.; Zhang, S. Q.; Tan, Z. A.; Hou, J. H. Design, application, and morphology study of a new photovoltaic polymer with strong aggregation in solution state. *Macromolecules*, **2012**, 45(24), 9611–9617.
- 14 Wang, J. J.; Bi, F. Z.; Du, L.; Shang, C. Y.; Liu, S. Z.; Du, Z. K.; Yu, D. H.; Bao, X. C. Cyanoesterthiophene based low-cost polymer donors for high efficiency organic solar cells. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(19), 2313850.