

·教学·

高分子物理教学与共轭高分子前沿研究的融合探索

李伟伟*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 高分子物理作为高分子专业的核心课程, 着重研究高分子独特的物理性能。在 高分子体系中, 共轭高分子是一类重要的半导体材料, 广泛应用于柔性电子领域, 成为整个高分子体系中的关键组成部分。然而, 传统高分子物理课程通常较少涵盖有关共轭高分子的相关内容。共轭高分子与传统高分子在性质上存在明显差异, 其典型特征是半刚性结构, 具备强 π - π 相互作用, 从而赋予其独特的物理性能。本文通过综合高分子物理的基本概念与共轭高分子的研究, 阐述了共轭高分子在单链、溶液、玻璃化温度、结晶以及力学性能等方面的研究成果, 并将其与传统高分子性能进行了对比。这些研究成果不仅有助于深化对高分子物理概念的理解, 同时激发学生对创新研究的兴趣, 实现科教融合。

关键词: 高分子物理; 共轭高分子; 持续长度; 玻璃化温度; 结晶

Integration Exploration of Polymer Physics Teaching and Cutting-edge Research on Conjugated Polymers

LI Wei-wei*

(College of Material Science and Engineering, State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Polymer physics, as a core course in polymer science, focuses on the study of the unique physical properties of polymers. Within the polymer system, conjugated polymers stand out as a significant category of semiconductor materials widely applied in the field of flexible electronics, serving as a crucial component throughout the entire polymer system. However, traditional polymer physics courses often lack coverage of relevant content related to conjugated polymers. Conjugated polymers exhibit distinct properties compared to traditional polymers, characterized by a semi-rigid structure and strong π - π interactions, endowing them with unique physical capabilities. This paper integrates fundamental concepts of polymer physics with research on conjugated polymers, providing a comprehensive exposition of research findings in areas such as single-chain behavior, solutions, glass transition temperatures, crystallization, and mechanical properties. A detailed comparison with the properties of traditional polymers is presented. These research outcomes not only contribute to a deeper understanding of polymer physics concepts but also stimulate students' interest in innovative research, thereby achieving the integration of science and education.

Keywords: Polymer physics; Conjugated polymers; Persistence length; Glass transition temperature; Crystallinity

引用: 李伟伟. 高分子物理教学与共轭高分子前沿研究的融合探索. 高分子通报, 2024, 37(7), 979-987

2024-01-04 收稿, 2024-03-15 录用, 2024-04-11 网络出版

基金项目: 北京市高等教学学会 2023 年面上项目

* 通信联系人: 李伟伟, E-mail: liweiwei@iccas.ac.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.24.005

Citation: Li, W. W. Integration exploration of polymer physics teaching and cutting-edge research on conjugated polymers. *Polym. Bull.* (in Chinese), **2024**, 37(7), 979–987

党的二十大报告明确指出,教育、科技、人才是全面建设社会主义现代化国家的基础性、战略性支撑,它们之间相互关联、相互推动,共同构筑起一个有机的发展体系。在过去三十年中,我国高等教育经历了由单纯注重教学向科教并重的转变。未来,科教并重将进一步演进为科教融合,这不仅是高等教育强国建设的必然选择,也是适应时代发展需求的迫切要求。

北京化工大学材料科学与工程学院的高分子材料与工程专业,作为重点专业学科,为我国高分子工业培养了大量专业人才。其中,高分子物理课程作为核心课程之一,更是被列为国家一流本科课程。借助《高分子物理(第二版)》(励杭泉,武德珍,张晟编著)为基础,该课程详尽涵盖了分子结构、单链、溶液态、聚集态、流体力学基础以及材料宏观力学性能等多方面内容。然而,由于课程的复杂性,学生在短时间内难以深入理解其中的各种概念。

为更好地培养学生的科学思维 and 创新能力,可以将科研知识融入高分子物理的教学中。通过引入前沿研究成果、实际案例以及科学发现的经典实例,我们期望学生能够更直观地理解高分子物理领域的复杂概念,并从中汲取科学探索的乐趣。这一实践也有助于拓宽学生的学科视野,提高他们对实际应用和创新研究的认识水平。

融入科研知识不仅有助于学生更好地理解课程内容,还能激发他们对科研的兴趣。在分子物理这个特定领域,这种融合不仅是对教学方法的创

新,更是对科教融合理念的有益实践。通过科教融合,我们期待为我国高分子工业培养更多具有国际竞争力的创新型人才做出贡献。这也是符合我国建设世界科技创新强国战略目标的重要一步。

《高分子物理》课程一般以传统高分子材料为例,涵盖塑料、橡胶、纤维以及液晶高分子等。然而,随着科学的迅猛发展,近年来涌现了许多新兴高分子研究领域,如超分子聚合物、生物大分子、自修复高分子、类玻璃高分子以及光电磁功能高分子等,特别是共轭高分子作为光电磁功能高分子的重要类型,备受瞩目。

共轭高分子是由单键和双键交替键接而成的碳链高分子,其具有重叠的p轨道形成离域 π 电子体系,展现出卓越的光电性能,广泛应用于柔性电子领域,包括有机场效应晶体管、有机发光二极管、有机太阳能电池以及有机光电探测器等。例如,基于共轭高分子的有机太阳能电池器件已经实现了接近20%的光电转换效率,制备成柔性器件之后,可以应用到室内光伏、半透明窗户以及电子皮肤等领域^[1]。如图1所示,共轭高分子具有高分子长链的特征,同时,其主链为半刚性高分子,表现出强 π - π 相互作用,使其具备一些绝缘高分子所不具备的独特性质。

在《高分子物理》教学中引入这些新兴高分子研究领域的内容,不仅能够拓展学生的知识面,还能使他们更好地理解材料的多样性和应用潜力。共轭高分子作为其中一个突出的例子,不仅具有卓越的科学研究价值,还在现代科技应用中

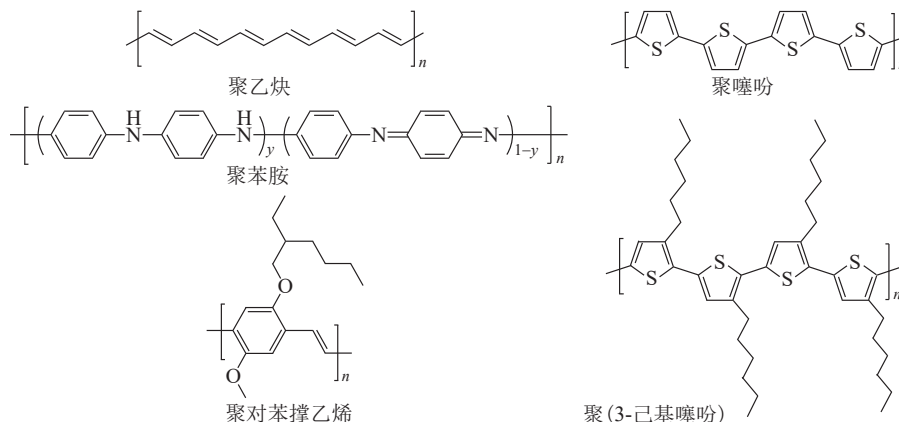


图1 几种典型共轭高分子的分子结构

Figure 1 Some typical conjugated polymers

发挥着重要作用。通过融入这些前沿内容, 高分子物理课程将更好地满足培养学生创新思维和科学研究能力的需求, 使他们更好地适应未来高科技社会的发展。这也符合科教融合的理念, 使教育更贴近科学研究的前沿, 为学生提供更为丰富的学科体验。

在本论文中, 我们将结合高分子物理中的一些概念, 详细阐述共轭高分子相关的研究, 包括单链、溶液、玻璃化温度、结晶以及力学性能等。通过这种方式, 我们致力于培养具有广泛视野和创新能力的分子科学人才贡献一份力量。

1 共轭高分子中的高分子物理问题

1.1 导电高分子发现历史与课程思政

2000年, 诺贝尔化学奖颁给了美国科学家艾伦·黑格、艾伦·马克迪尔米德以及日本科学家白川英树, 以表彰他们在导电聚合物领域的杰出发现。传统观念认为塑料是绝缘体, 但这三位科学家的研究揭示, 经过碘掺杂的聚乙炔电导率从 $4.4 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 大幅提升至 $30 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 实现了从绝缘体到导体的转变^[2]。这一突破性发现颠覆了传统认知, 拓展了有机电子学领域, 并在多个领域产生了深远影响。

白川英树在探索新合成方法制备聚乙炔的过程中, 在一次偶然实验中提高催化剂量至一千倍, 意外地发现所得聚乙炔呈现出亮银色金属光泽。与此同时, 美国科学家艾伦·黑格和艾伦·马克迪尔米德正深入研究无机聚合物硫化氮的电学性能。在一次学术研讨会上, 艾伦·马克迪尔米德邀请白川英树参与, 并得知聚乙炔表现出金属光泽。由此, 他们共同在宾夕法尼亚大学展开合作, 物理学家艾伦·黑格负责聚乙炔的电学性能分析。最终, 他们发现了掺杂聚乙炔是导体, 推动了有机光电领域的发展。

这个思政案例不仅拓展了学生的知识视野, 启发了他们的思维, 使他们深刻理解科学发现的偶然性和必然性, 以及科学研究的基本过程。同时, 也使学生认识到共轭高分子材料作为高分子的一个重要分支, 在科学研究中的重要性。这种教学手段既注重学科知识的传授, 又将科学精神和思想道德教育有机融合, 使学生更全面地理解和应用所学知识。

1.2 共轭高分子中的持续长度

在单链高分子的研究中, Kuhn长度和持续长度是两个重要概念, 理解起来具有一定的挑战性。共轭高分子可作为理解这两种长度概念的优秀范例。单链高分子完全伸直的长度称为伸直长度 L (contour length), 等于重复单元的长度和聚合度的乘积。由于碳-碳键的构象转变, 高分子往往呈现卷曲状态, 其末端距小于伸直长度。在处理高分子卷曲链时, 最简单且常用的模型是理想链中的自由连接链模型。该模型忽略远程相互作用和原子体积, 并假设碳-碳键之间的旋转是自由的。然而, 真实的高分子链无法忽视近程和远程相互作用, 碳-碳键的键长、键角以及构象转变都受到一定的限制。为了解决这一问题, Kuhn提出了等效理想链的概念。他假设每个重复单元的长度为Kuhn长度 b , 聚合度为 N , 高分子链由这些Kuhn单元构成自由连接链, 伸直长度 $L=Nb$ (图2)。Kuhn长度, 也被称为链段长度, 是这一理论的核心要素。值得注意的是, Kuhn单元的定义是基于自由连接链的。当链的刚性非常大, 链段长度过长, 链段数无法满足高斯统计的要求时, Kuhn单元的定义就不再适用。

持续长度表示为高分子链保持记忆的长度, 在数学上可以通过求连续各个单体在特定方向的投影之和得到。对于柔性链, Kuhn长度和持续长度都适用。如图2所示, 线形聚乙烯和聚苯乙烯的Kuhn长度大致是持续长度的两倍。

然而, 柔性链模型和Kuhn长度在处理半刚性和刚性高分子 (如生物大分子、聚电解质和共轭高分子) 时存在一定困难。因此, 研究者提出了蠕虫状链模型, 通过数学推导可以得到持续长度。以聚(3-己基噻吩)为例, 蠕虫状链模型得到的持续长度为3 nm, 与小角中子衍射得到的数值极为接近 (图2)^[3]。这些结果表明, 半刚性高分子的持续长度明显大于柔性高分子, 而刚性分子如DNA的持续长度可达45 nm。因此, Kuhn长度主要用于衡量柔性高分子的刚柔性, 而持续长度则适用于柔性、半刚性和刚性高分子。近年来, 对于持续长度的理论和实验研究在研究领域受到越来越多的关注。

1.3 共轭高分子的溶液研究

在单链高分子溶液的研究中, 溶度参数(δ)和Flory-Huggins相互作用参数(χ)是决定高分子溶解和双

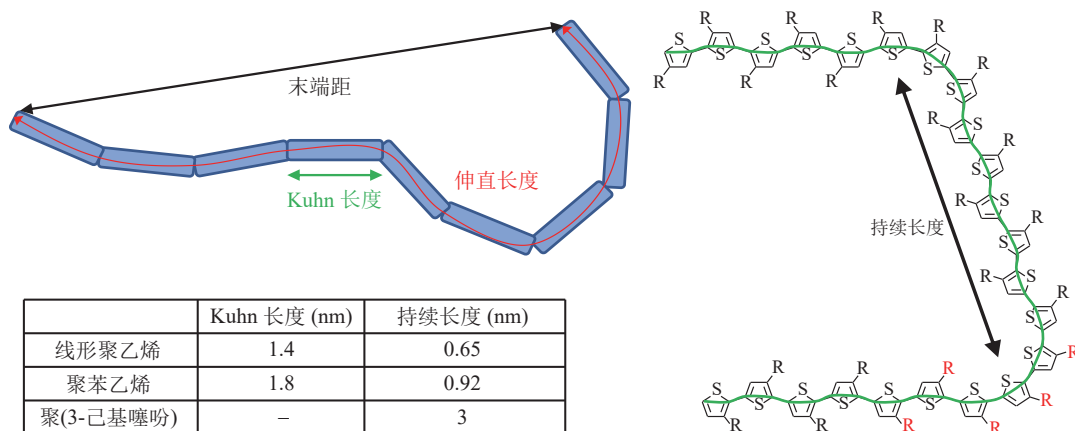


图 2 Kuhn 长度和持续长度的示意图, 以及三种高分子的 Kuhn 长度和持续长度

Figure 2 Schematic diagram of Kuhn length and persistence length, as well as the kuhn length and persistence length of three types of polymers

相体系相分离的关键因素。通常情况下, 如果高分子与溶剂的 χ 值相近, 高分子将更容易溶解。 χ 的数值受 δ 和温度的影响, Hilderand将 δ 定义为内聚能密度的平方根, 并与分子的气化能相关。内聚能涉及分子间相互作用, 早期研究仅考虑色散力, 而忽略了其他相互作用力。Hansen将内聚能扩展为三种作用力, 分别为色散力、诱导力和氢键, 形成了Hansen溶解度参数。这三个分量(图3a, δ_D 、 δ_P 和 δ_H)构成了一个三维空间, 即为 δ 的值, 可用

于衡量两种体系的相容性。

由于高分子无法气化, 研究者通常采用三维空间体系来较精确地获取高分子的 δ 。例如, 将高分子溶解于已知溶度参数的溶剂中, 通过一定规则判定溶解、部分溶解或不溶解, 然后将这些溶剂置于三维坐标中, 从而推导出高分子溶度参数的三个分量。这一方法也被用于共轭高分子的溶解和相分离研究。以共轭高分子PM6为例, 它是一种重要的光电高分子材料(图3b), 由于具有大

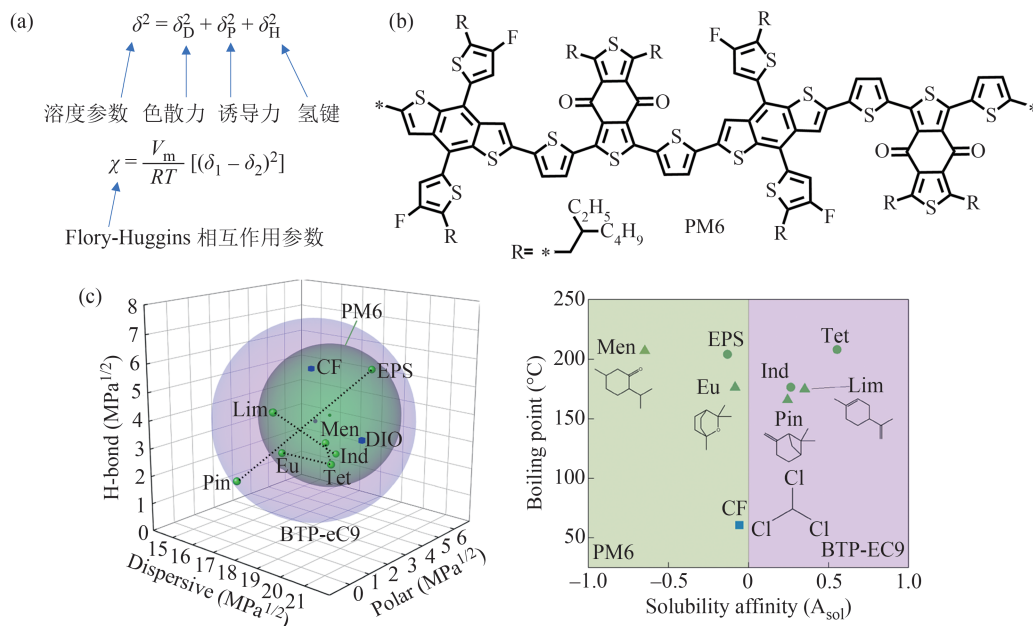


图 3 (a)溶度参数和 Flory-Huggins 相互作用参数的表达式; (b)共轭高分子 PM6 的化学结构; (c)采用溶度参数三维坐标筛选可以溶解 PM6 的非卤素非芳香性溶剂^[4] (2022 Springer Nature Publishing Group 版权许可)

Figure 3 (a) Solubility parameters and Flory-Huggins parameters; (b) The chemical structure of the conjugated polymer PM6; (c) 3D coordination of solubility parameter to select solvents to dissolve PM6 (Reproduced with permission from Ref. [4]; Copyright 2022 Springer Nature Publishing Group)

的共轭结构,其溶解性较差,一般只能在含卤素(氯仿)和芳香(氯苯)溶剂中溶解。然而,这些溶剂对环境 and 人体健康有较大危害。为寻找非卤素、非芳香溶剂,研究者首先获得了PM6的溶度参数,然后将大量非卤素非芳香溶剂的溶度参数放置于三维坐标中(图3c),从而发现了一系列茚烯类溶剂可以溶解PM6,解决了共轭高分子薄膜制备中溶剂选择的问题^[4]。这一实例有助于理解分子间相互作用、溶度参数和溶解之间的关系,加深学生对相关概念的理解。

1.4 共轭高分子的玻璃化温度

玻璃化温度(T_g)是高分子物理中的一个核心概念,指的是高分子材料从玻璃态到橡胶态转变的温度。在这一温度之上,高分子链段开始具备运动能力,这一变化对高分子的各项性能表现具有直接影响。高分子的 T_g 与链的柔性,即构象变化的能力,存在着密切的关联。例如,聚乙烯的

T_g 为 $-68\text{ }^{\circ}\text{C}$,而聚丙烯的则为 $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。当侧基被替换为苯或咪唑时,由于构象转变能力的减弱,其 T_g 提升至 100 或 $208\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

有趣的是,尽管共轭高分子具有刚性的主链结构,其 T_g 可以达到室温甚至更低。以聚(3-己基噻吩)(P3HT)为例,采用差示扫描量热仪(DSC)测试方法,其 T_g 在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右(图4a)^[5]。低 T_g 的原因包括主链噻吩单元的构象变化以及烷基侧链提供的自由体积。共轭高分子的刚性导致大部分 T_g 难以通过DSC测试获得,因此文献中提出了许多其他方法来研究共轭高分子的 T_g 。例如,采用动态机械热分析(DMTA)的方法,将聚噻吩制备成长方形,在一定频率下改变温度,扫描得到损耗模量(G'')与温度的关系,从而获得 T_g (即 α 转变)(图4b)^[6]。由于DMTA的精度高于DSC,同时可以获取低温下烷基侧链单元的运动转变。

与传统高分子不同,共轭高分子在紫外-可见

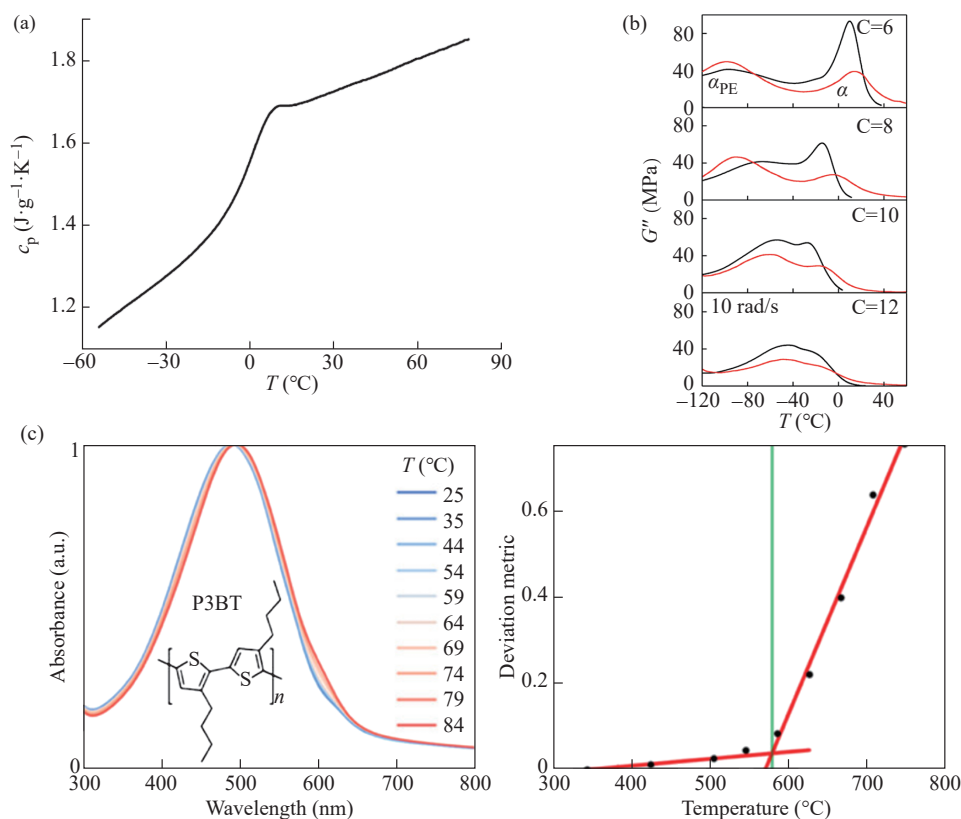


图4 共轭高分子的玻璃化温度:(a) DSC方法测定P3HT的玻璃化温度^[5](2004 Springer Nature Publishing Group 版权许可);(b) DMTA方法测试不同侧链长度的聚噻吩的玻璃化温度^[6](2010 American Chemical Society 版权许可);(c)吸收光谱法^[7](2017 American Chemical Society 版权许可)

Figure 4 Glass transition temperature of conjugated polymers. (a) DSC measurement for P3HT (Reprinted with permission from Ref. [5]; Copyright 2004 Springer Nature Publishing Group); (b) DMTA method tests for the glass transition temperature of polythiophene with different side chain lengths (Reprinted with permission from Ref. [6]; Copyright 2010 American Chemical Society); (c) Absorption spectra method (Reprinted with permission from Ref. [7]; Copyright 2017 American Chemical Society)

光区域表现出吸收特性。在玻璃化转变的过程中, 高分子链的运动状态发生改变, 进一步引起聚集态的结构变化, 这些细微的变化能够反映在光谱上。通过精准监测这些吸收变化, 我们可以建立吸收与温度之间的关联, 从而确定共轭高分子的玻璃化温度(图4c)^[7]。值得指出的是, 高分子的分子量影响玻璃化温度, 但是共轭高分子的分子量对玻璃化温度的影响, 缺乏系统研究。此外, 大量文献研究已深入探讨了共轭高分子的 T_g 与其聚集态结构、热稳定性之间的关系^[8]。通常, 当环境温度超过 T_g 时, 高分子链开始运动, 进而促进了聚集的增强, 这对于提升共轭高分子的电荷传输性能是有益的。然而, 过度的聚集, 尤其是在长时间的高温环境下, 造成共轭高分子薄膜中最优形貌被破坏, 从而大幅降低光电器件的性能。

1.5 共轭高分子的结晶

随着温度的升高, 高分子会经历从晶态到液态的相转变过程, 其中结晶与熔融是高分子相转

变的关键研究内容。在传统观念中, 分子间的非共价键作用力愈强, 结晶越容易发生。然而, 在 高分子中, 非共价键相互作用力与结晶度之间并没有直接的联系。这是因为高分子晶体的晶胞由几个重复单元以锯齿状或螺旋状排列, 而这些单元之间通过共价键连接, 受到共价键的限制, 制约了晶体的生长。在结晶过程中, 如果高分子链足够柔软, 结构单元将有足够的时间来调整构象, 以适应晶格。因此, 高分子的柔性有助于提高结晶性, 而聚乙烯的高结晶度就是一个典型例子。

相反地, 共轭高分子具有较强的刚性。在晶体生长过程中, 刚性结构难以有序排列到晶格中, 导致结晶困难, 结晶度较低。这与传统观念相悖, 通常认为“共轭高分子由于刚性强, 具有强 π - π 相互作用, 因此易于结晶”, 但这一观点并不正确。共轭高分子的低结晶度为我们提供了一个理解高分子结晶过程的范例。当然, 聚噻吩仍然可以制备出单晶或结晶度较高的结构。如图5所示, 聚

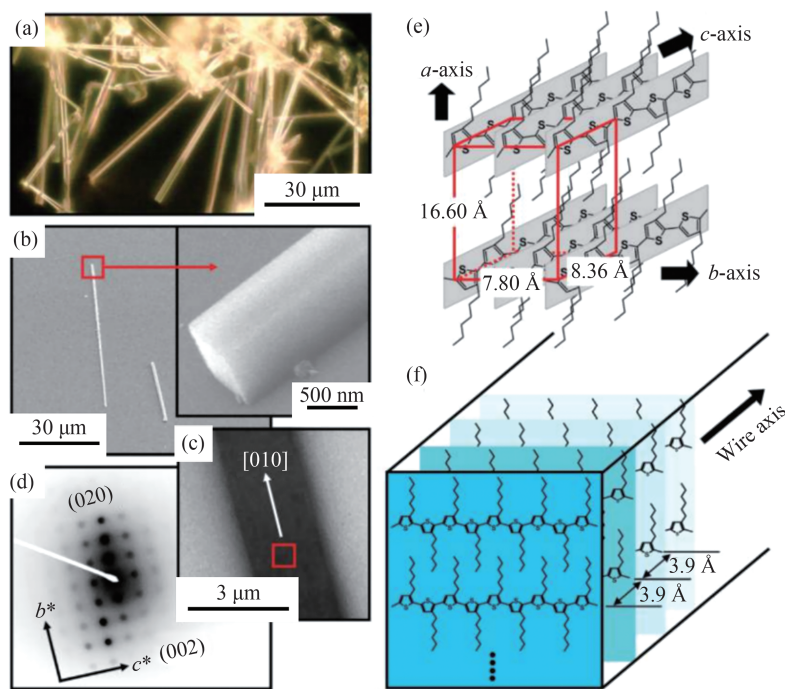


图5 聚噻吩的单晶纳米线形貌、电子衍射图以及晶体结构解析示意图:(a) P3HT 单晶纳米线的偏光显微镜图;(b) P3HT 生长在硅表面的扫描电镜图;(c) P3HT 纳米线的透射电镜图;(d) P3HT 纳米线的选区电子衍射谱图;(e) P3HT 分子以及晶体结构示意图;(f) P3HT 链组装成单晶纳米线的示意图^[9] (2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 版权许可)

Figure 5 Single-crystal P3HT, the diffraction patterns and the crystal structures: (a) polarized optical microscopy image of single-crystal P3HT microwires; (b) scanning electron microscopy images of P3HT wires formed on a silicon substrate; (c) transmission electron microscopy image of P3HT microwires; (d) selected-area electron diffraction pattern of P3HT microwires; (e) molecular and crystallographic structures of P3HT; (f) schematic representation of the hierarchical self-assembly of P3HT chains into single-crystal microwires (Reprinted with permission from Ref. [9]; Copyright 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

噻吩能够生长单晶,也能够形成纳米线。晶体结构解析显示,在聚噻吩的晶体中,存在主链与主链之间的烷基链堆积以及 π - π 堆积^[9]。值得一提的是,几乎没有其他共轭高分子能够形成单晶的报道。

1.6 共轭高分子的力学性能

在材料高分子的力学性能方面,涵盖了应力-应变曲线、断裂特性、银纹等内容,这些方面在共轭高分子研究中具有重要意义,尤其是对于柔性电子器件至关重要。由于柔性器件经常涉及弯曲、拉伸和扭曲等动态过程,因此共轭高分子的力学性能对于保障柔性器件的力学稳定性至关重要。共轭高分子通常属于刚性材料,大多表现为脆性断裂,即在屈服之前发生断裂。许多研究致力于提高共轭高分子的力学性能,特别是断裂伸长率^[10]。

为了改善这一问题,采取了多种方法,例如改变共轭高分子的分子结构、降低结晶度以及引入额外的柔性高分子增韧等策略。图6展示了一种有效的方法,即通过延长共轭高分子PM6的

柔性侧链,使其从脆性断裂转变为韧性断裂。更进一步地,将OD-PM6的分子量从38.8 kDa提高到178.3 kDa,其断裂伸长率从50%显著提高到180%以上^[11]。这表明通过调整分子结构和分子量,可以有效提升共轭高分子的力学性能,为柔性电子器件的应用提供了可行的途径。

增韧作为一种提升高分子物理性能的有效策略,通常涉及将小分子或高分子增塑剂融入高分子基质中,以实现性能的优化。对于共轭高分子,也可以通过引入柔性高分子,以改善力学性能。然而,由于柔性高分子与共轭高分子在结构上的显著差异,两者之间的相容性往往较差,这在拉伸过程中可能导致裂纹的形成,进而降低力学性能。为解决这一问题,研究者致力于提升柔性与共轭高分子之间的相容性,以期实现力学性能的提升。在一项研究中,研究者发现聚氯乙烯(PVC)与含羰基的共轭高分子PM6之间存在一种独特的非共价键相互作用(图7a)^[12]。这一发现源于含羰

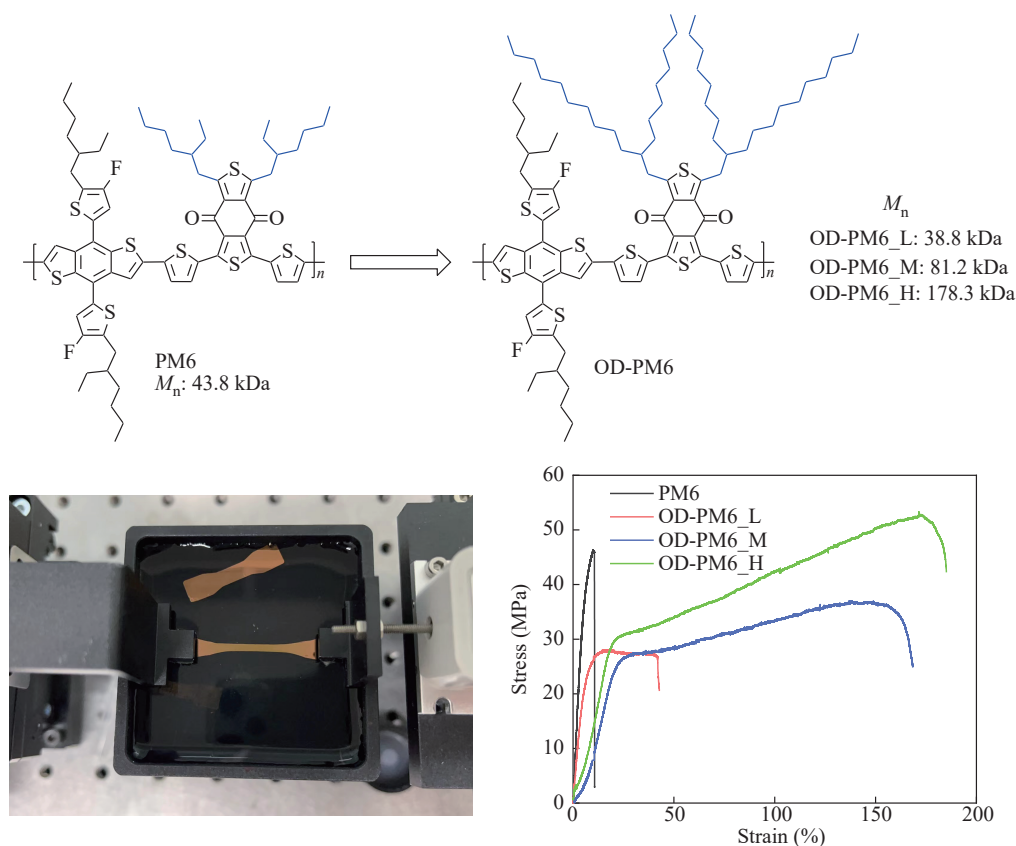


图6 共轭高分子的力学性能。不同侧链、不同分子量的共轭高分子,共轭高分子薄膜拉伸示意图以及典型的应力-应变曲线^[11] (2022 American Chemical Society 版权许可)

Figure 6 The mechanical properties of conjugated polymers. PM6 with different side units and molecular weight, the image of mechanical test and the stress-strain curves of these polymers (Reprinted with permission from Ref. [11]; Copyright 2022 American Chemical Society)

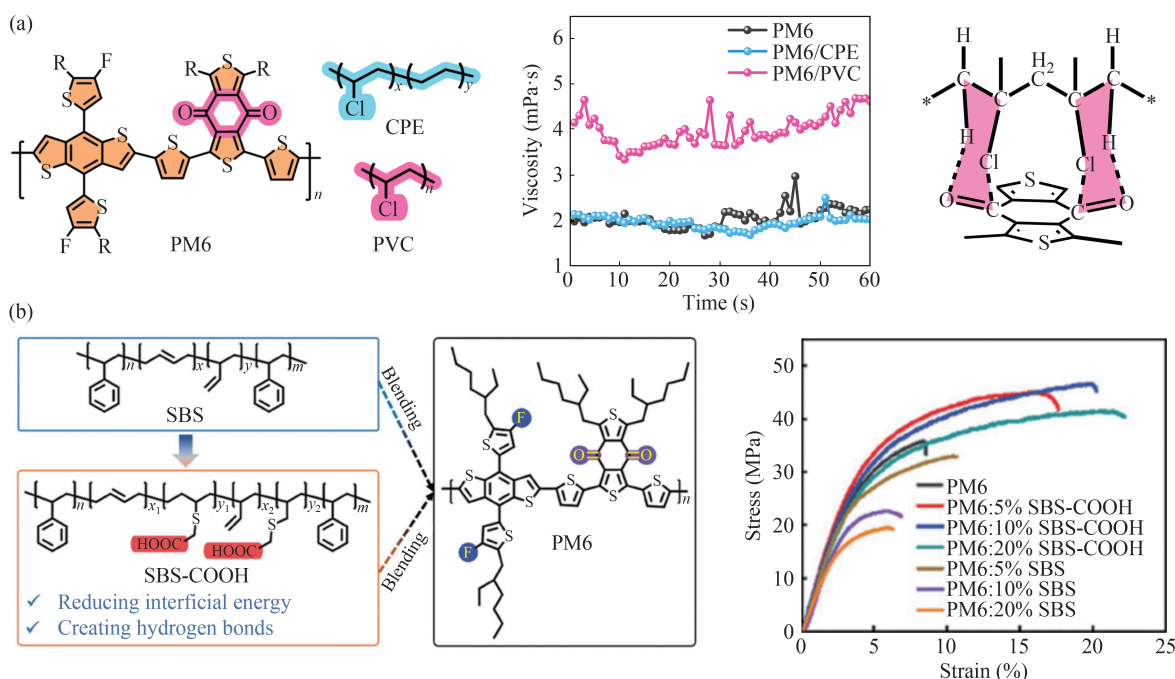


图7 柔性高分子加入到共轭高分子中改善力学性能。(a) CPE 或者 PVC 加入到 PM6 的氯苯溶液中黏度的变化,以及 PVC 与 PM6 的非共价键相互作用力示意图^[12] (2023 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 版权许可);(b)羧基修饰的热塑弹性体 SBS-COOH 提升 PM6 薄膜的力学性能^[13] (2024 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 版权许可)

Figure 7 Adding flexible polymers into conjugated polymers to improve the mechanical properties. (a) The addition of CPE or PVC into PM6 solution to change the viscosity and the illustration of non-covalent interactions between PVC and PM6 (Reprinted with permission from Ref. [12]; Copyright 2023 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim). (b) Carboxylating elastomer SBS-COOH to improve the miscibility with PM6 and hence enhance the crack-onset strain of thin films (Reprinted with permission from Ref. [13]; Copyright 2024 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

基的分子常被用作增塑剂,添加到聚氯乙烯中以降低其熔点。研究发现,当PVC被添加到PM6的氯苯溶液中时,溶液的黏度得到了显著提升,而氯化聚乙烯(CPE)的加入则对溶液黏度没有影响。此外,PVC的加入还显著提高了PM6薄膜的断裂伸长率,从原始的10.12%提升至19.35%。深入研究后发现,PVC与PM6之间形成了类似六元环的非共价键相互作用,这一相互作用显著改善了柔性高分子与共轭高分子之间的相容性。另一个例子是,研究者选择热塑弹性体SBS与共轭高分子PM6进行复合(图7b)^[13]。为提高SBS与PM6的相容性,研究者通过点击反应将羧基(—COOH)引入SBS中。羧基与PM6上的羰基形成了非共价键相互作用,从而改善了两者的相容性。拉伸测试结果显示,虽然SBS的加入并未改善PM6薄膜的拉伸性能,但SBS-COOH的加入却使PM6薄膜的断裂伸长率提升至21.48%。这些研究为改善高分子材料的力学性能提供了新的思路和策略。

2 结语

本论文系统地探讨了高分子物理领域中共轭高分子的多个方面,包括单链特性、溶液行为、玻璃化转变、结晶、力学性能等。通过对这些关键概念的深入剖析,我们对共轭高分子的结构与性能有了更为全面的认识。

在单链部分,我们通过共轭高分子的例子,说明了它们在衡量高分子链刚柔性上的重要性,为持续长度的理论和实验研究提供了新的视角。在分子溶液方面,我们详细阐述了溶解度和Flory-Huggins相互作用参数对于共轭高分子溶解性的关键作用。在玻璃化转变和相转变方面,我们探讨了共轭高分子的特殊性质。与传统观念不同,共轭高分子由于其刚性结构,在晶体生长过程中难以排列入晶格,导致结晶度相对较低。这一点对于理解高分子的结晶过程提供了新的思路。在力学性能方面,共轭高分子通常表现为脆性断

裂, 但通过调整分子结构、降低结晶度以及引入柔性高分子增韧等手段, 成功地将其从脆性断裂转变为韧性断裂, 为柔性电子器件提供了更稳定的力学性能。

共轭高分子的高分子物理研究内容, 可以融入到高分子物理课堂教学中, 加深学生对概念的理解, 同时引导学生理解科学研究的过程, 激发学生对科学研究的兴趣。

参考文献

- 1 Liu, C. H.; Xiao, C. Y.; Xie, C. C.; Li, W. W. Flexible organic solar cells: materials, large-area fabrication techniques and potential applications. *Nano Energy*, **2021**, 89, 106399.
- 2 Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**(16), 578–580.
- 3 McCulloch, B.; Ho, V.; Hoar frost, M.; Stanley, C.; Do, C.; Heller, W. T.; Segalman, R. A. Polymer chain shape of poly(3-alkylthiophenes) in solution using small-angle neutron scattering. *Macromolecules*, **2013**, 46(5), 1899–1907.
- 4 Corzo, D.; Rosas-Villalva, D.; Amruth, C.; Tostado-Blázquez, G.; Alexandre, E. B.; Hernandez, L. H.; Han, J. H.; Xu, H.; Babics, M.; De Wolf, S.; Baran, D. High-performing organic electronics using terpene green solvents from renewable feedstocks. *Nat. Energy*, **2023**, 8, 62–73.
- 5 Hugger, S.; Thomann, R.; Heinzl, T.; Thurn-Albrecht, T. Semicrystalline morphology in thin films of poly(3-hexylthiophene). *Colloid Polym. Sci.*, **2004**, 282(8), 932–938.
- 6 Pankaj, S.; Beiner, M. Confined dynamics and crystallization in self-assembled alkyl nanodomains. *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114(47), 15459–15465.
- 7 Root, S. E.; Alkhadra, M. A.; Rodriguez, D.; Printz, A. D.; Lipomi, D. J. Measuring the glass transition temperature of conjugated polymer films with ultraviolet-visible spectroscopy. *Chem. Mater.*, **2017**, 29(7), 2646–2654.
- 8 Müller, C. On the glass transition of polymer semiconductors and its impact on polymer solar cell stability. *Chem. Mater.*, **2015**, 27(8), 2740–2754.
- 9 Kim, D.; Han, J.; Park, Y.; Jang, Y.; Cho, J.; Hwang, M.; Cho, K. Single-crystal polythiophene microwires grown by self-assembly. *Adv. Mater.*, **2006**, 18(6), 719–723.
- 10 Root, S. E.; Savagatrup, S.; Printz, A. D.; Rodriguez, D.; Lipomi, D. J. Mechanical properties of organic semiconductors for stretchable, highly flexible, and mechanically robust electronics. *Chem. Rev.*, **2017**, 117(9), 6467–6499.
- 11 Liu, C. H.; Xiao, C. Y.; Wang, J.; Liu, B. Q.; Hao, Y. D.; Guo, J. Y.; Song, J. L.; Tang, Z.; Sun, Y. M.; Li, W. W. Revisiting conjugated polymers with long-branched alkyl chains: high molecular weight, excellent mechanical properties, and low voltage losses. *Macromolecules*, **2022**, 55(14), 5964–5974.
- 12 Guan, C.; Xiao, C. Y.; Liu, X.; Hu, Z. J.; Wang, R. Y.; Wang, C.; Xie, C. C.; Cai, Z. Q.; Li, W. W. Non-covalent interactions between polyvinyl chloride and conjugated polymers enable excellent mechanical properties and high stability in organic solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(44), e202312357.
- 13 Zhang, J. J.; Chen, Q. M.; Li, M. D.; Zhang, G. C.; Zhang, Z.; Deng, X. M.; Xue, J. W.; Zhao, C. W.; Xiao, C. Y.; Ma, W.; Li, W. W. Carboxylating elastomer via thiol-ene click reaction to improve miscibility with conjugated polymers for mechanically robust organic solar cells with efficiency of 19%. *Adv. Mater.*, **2024**, e2312805.