



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103391956 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201280010514.4

(22)申请日 2012.02.21

(30)优先权数据

61/447,524 2011.02.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.08.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/025856 2012.02.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/118635 EN 2012.09.07

(73)专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72)发明人 贺明谦 J·R·马修斯

M·L·索伦森

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
31100

代理人 项丹

(51)Int.Cl.

C08G 61/12(2006.01)

C09D 165/00(2006.01)

B01J 13/00(2006.01)

(56)对比文件

US 4076921, 1978.02.28,

US 4463164, 1984.07.31,

CN 1343225 A, 2002.04.03,

US 2011/0017956 A1, 2011.01.27,

US 2005/0070685 A1, 2005.03.31,

CN 101668762 A, 2010.03.10,

TW 201002722 A1, 2010.01.16,

EP 2169007 A1, 2010.03.31,

DE 102006061966 A1, 2008.06.26,

He M et al. "Alkylsubstituted

Thienothiophene Semiconducting Materials:
Structure-Property Relationships".

《Journal of American Chemical Society》
.2009, 第131卷(第33期), 11930-11938.

He M et al. "Importance of C2 Symmetry
for the Device Performance of a Newly
Synthesized Family of Fused-Ring
Thiophenes".《Chemistry of Materials》
.2010, 第22卷(第9期), 2270-2279.

Mao H et al. "Self-assembly synthesis
of hollow, core-shell and solid soluble
oligo(3,4-ethylenedioxythiophene)s
microspheres in a mixed solvent".
《Materials Letters》.2007, 第62卷(第17期),
2543-2546.

审查员 郑丽君

权利要求书2页 说明书19页

(54)发明名称

用于分子量控制的溶剂混合物

(57)摘要

一种制造聚合物的方法,该方法包括:在足
够的温度下加热充足的时间,以使得由至少一种
可聚合单体和溶剂混合物构成的均相混合物聚
合,所述溶剂混合物至少由第一液体和第二液体
构成,所述第一液体对于产物聚合物是较强溶
剂,第二液体是较弱溶剂,在加热过程中,聚合物
产物从均相混合物沉淀,如本文所述。还揭示了
由所得到的窄的多分散性聚合物制备的半导体
制品和可印刷油墨,如本文所述。

1. 一种制备聚合物的方法,其包括:

在足够的温度下加热充足的时间,以使得由至少两种不同的单体和溶剂混合物构成的均相混合物聚合,以及在加热过程中,聚合物产物从均相混合物沉淀,其中,所述至少两种不同的单体包括取代或未取代的具有4个稠环的稠合噻吩核以及具有2个至4个相邻取代或未取代噻吩部分的低聚噻吩,所述溶剂混合物至少由第一液体和第二液体构成,所述第一液体包含具有5-12个碳原子的芳族或杂芳族化合物和/或萘烷,所述第二液体包含具有5-12个碳原子的烷基酯和/或丙酸C₁₋₁₀烷基酯和/或丁酸C₁₋₁₀烷基酯,并且所述第一液体对于产物聚合物的溶解度优于所述第二液体。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述加热包括所述至少两种不同的单体的逐步均相金属催化剂促进的偶联聚合。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述至少两种不同的单体包括有机金属化合物与有机卤化物的混合物。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述至少两种不同的单体包括二卤素取代的稠合噻吩核化合物和含二锡取代的非稠合低聚噻吩的化合物的混合物。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述至少两种不同的单体选自:二卤化杂芳基化合物、二金属化杂芳基化合物,或者它们的盐或其组合。

6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述产物聚合物在25℃下的第一液体中的溶解度是0.001-1重量%,产物聚合物在25℃下的第二液体中的溶解度小于0.001重量%。

7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,在第一液体和第二液体的沸点或接近第一液体和第二液体的沸点处完成所述加热。

8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,在80-120℃完成所述加热。

9. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述产物聚合物在20℃具有1至10mg/mL第一液体的溶解度,所述产物聚合物在20℃具有小于1mg/mL第二液体的溶解度。

10. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一液体包含沸点为100-250℃的化合物,所述第二液体包含沸点为100-250℃的化合物,两种液体都处于大气压。

11. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一液体包括苯、甲苯、二甲苯、二氯苯、氯苯、萘满、或其混合物中的至少一种,所述第二液体包括乙酸C₁₋₁₀烷基酯、具有4-10个环碳原子的环酯或其混合物中的至少一种。

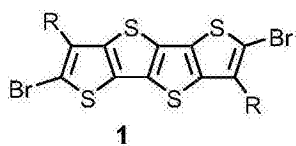
12. 如权利要求11所述的方法,其特征在于,所述二甲苯包括混合的二甲苯。

13. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一液体是甲苯或二甲苯,所述第二液体是乙酸丁酯,它们存在的体积比为1:2-2:1。

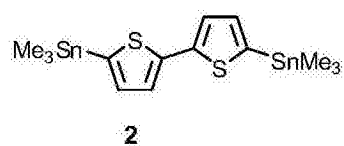
14. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述至少两种不同的单体和溶剂混合物具有恒定的体积比;所述第一液体和第二液体具有相同或相似的蒸气压;或者所述第一液体和第二液体形成共沸物;或其组合。

15. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述至少两种不同的单体中的至少一种包括:

如下化学式1、2的化合物



,



或其盐,或其混合物,其中当未取代时,R是氢,或者当取代时,R是C₁₇H₃₅烷基。

16.如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述产物聚合物的多分散性为1.1-2。

17.如权利要求1所述的方法,所述方法还包括催化剂、引发剂或其混合物。

用于分子量控制的溶剂混合物

[0001] 要求在先提交的美国申请的权益

[0002] 本申请根据35 U.S.C. § 119, 要求2011年2月28日提交的美国临时申请系列第61/447,524号的优先权, 本文以该申请为基础并将其全文通过引用结合于此。

[0003] 背景

[0004] 本发明一般地涉及聚合物, 包括半导体聚合物的制造方法。对于其他背景, 参见He, M. 等的共同拥有和转让的题为“稠合噻吩、制备稠合噻吩的方法及其应用(FUSED THIOPHENES, METHODS FOR MAKING FUSED THIOPHENES, AND USES THEREOF)”的美国专利第7,705,108号; He, M. 等于2010年5月17日提交的题为“制备有机半导体器件的方法(METHOD OF MAKING AN ORGANIC SEMICONDUCTOR DEVICE)”的美国专利申请第12/781291号以及He, M. 等于2010年5月27日提交的题为“聚合稠合噻吩半导体制剂(POLYMERIC FUSED THIOPHENE SEMICONDUCTOR FORMULATION)”的美国临时专利申请第6/1/649,079号。

发明内容

[0005] 本发明提供了制造具有窄的多分散性的聚合物, 包括半导体聚合物的溶剂介导法。

具体实施方式

[0006] 定义

[0007] 本文所用术语“沉淀聚合”或类似术语指的是一种聚合反应, 其中, 形成的聚合物在其自身单体或特定的单体-溶剂组合中变得越来越难溶, 并在其形成之后的由例如时间、温度和溶解度所决定的某一点迅速从溶液沉淀出来。沉淀聚合是非均相聚合过程, 刚开始时作为连续相中的均相体系, 其中单体和共反应物, 例如共聚单体、化学试剂或者类似组分, 如催化剂或引发剂完全溶解, 但是在引发之后, 随着聚合物链不断生长, 形成的聚合物变得越来越难溶并从溶液沉淀出来。在常规沉淀聚合中, 在沉淀之后, 可以通过将单体和引发剂吸附到聚合物颗粒中, 使得聚合继续下去(参见, 例如G. Odian的“聚合原理”第三版(Principles of Polymerization, 3rd ed), 约翰威利父子有限公司(John Wiley and Sons), 1991, 第302页以及Van Aert等“通过2,6-二甲基苯酚的沉淀聚合来控制分子量(Controlled molecular weight by the precipitation polymerization of 2,6-dimethylphenol)”, 高分子科学杂志-纯粹与应用化学(J. Macromolecular Sci. Pure and Applied Chemistry), (1995), A32(3), 515-23.))。在本发明的沉淀聚合方法中, 对于留在溶液中的单体可以继续聚合。但是, 对于已经从溶液中沉淀出来的聚合物, 聚合被有效地延迟或完全终止。因此, 本发明中沉淀的聚合物的分子量性质是相对不变的, 并且可以获得并保持相对恒定和一致的窄的多分散性性质。虽然不希望受到理论的限制, 随着产物聚合物分子量的增加, 其在溶剂混合物中的溶解度下降。对于给定的溶剂体系, 聚合物的分子量范围会使得其溶解度变差, 基本完全沉淀出来。然而在固体状态时, 相对于完全溶剂化物质的生长速率, 链的继续生长停止或者生长速率急剧降低。这具有允许较小(仍然溶剂化的)链

的分子量赶上已经沉淀的较大链的作用。这进而导致聚合物批料作为一个整体的较窄的多分散性。该较窄的多分散性具有可能在薄膜器件中产生更好封装结果的额外优点。更有序的封装导致较少的缺陷位点,这进而导致电子和空穴的较低俘获密度。因此,这种薄膜器件可以更高效地工作。

[0008] “液体”、“液体组分”、“溶剂”、“溶剂混合物”等类似术语指的是可选择用于所揭示方法的一种或多种所揭示有机流体及其混合物,可以包括例如,任意指定的强溶剂、中等强度溶剂、弱溶剂、非溶剂及其混合物或等价形式。

[0009] “强溶剂”、“第一溶剂”以及类似术语指的是对于产物聚合物来说较好至优异的溶剂,其中溶解能力的大小由产物聚合物在强溶剂中的溶解度表征。

[0010] “弱溶剂”、“第二溶剂”以及类似术语指的是对于产物聚合物来说较差的溶剂或者非溶剂,其中溶解能力的大小或缺乏溶解能力由产物聚合物在溶剂中的较低溶解度或无溶解度表征。

[0011] “FT_x”或类似缩写可指稠合噻吩化合物、其可聚合单体及其聚合物,其中x是整数,表示稠合噻吩环或者稠合成单个核单元的环单元的数目,例如FT2在核单元中具有两个稠合环,FT3在核单元中具有三个稠合环,FT4在核单元中具有四个稠合环,FT5在核单元中具有五个稠合环,以及类似的在核单元中有更多稠合环的更高级指称。

[0012] “烃”、“烃基”、“亚烃基(hydrocarbylene)”、“烃氧基”和类似术语通常指的是单价如-R或二价如-R-部分,可包括例如烷基烃,芳族或芳基烃,烷基取代的芳基烃,烷氧基取代的芳基烃,杂烷基烃,杂芳族或杂芳基烃,烷基取代的杂芳基烃,烷氧基取代的杂芳基烃,以及类似的烃部分,如文中所述。

[0013] “烷基”包括直链烷基、支化烷基和环烷基。“取代烷基”或“任选取代的烷基”是指烷基取代基,它包括例如直链烷基、支化烷基或环烷基,包含1-4个选自下面的任选取代基,例如:羟基(-OH)、卤素、氨基(-NH₂或-NR₂)、硝基(-NO₂)、酰基(-C(=O)R)、烷基磺酰基(-S(=O)₂R)、烷氧基(-OR)、(C₃₋₁₀)环烷基及类似的取代基,其中R是烃基、芳基、Het或类似部分,诸如具有1到约10个碳原子的单价烷基或二价亚烷基。例如,羟基取代的烷基可以是结构式为-CH₂-CH(OH)-CH₂-的2-羟基取代的亚丙基,烷氧基取代的烷基可以是结构式为-CH₂-CH₂-O-CH₃的2-甲氧基取代的乙基,氨基取代的烷基可以是结构式为-CH(NR₂)-CH₃的1-二烷基氨基取代的乙基,低聚-(氧化烯)、聚-(氧化烯)或聚-(环氧烷)取代的烷基的部分结构式可以为例如-(R-O)_x-,其中x可以是例如1到约50,1到约20,以及类似取代的氧化烯取代基,例如结构式为-(CR₅-CHR₅-O)_x-,其中R₅是氢或者取代或未取代的(C₁₋₈)烃基,例如烷基,x是1到约50的整数。

[0014] “芳基”包括一价或二价苯基基团,或者邻位稠合的双环碳环基团,它包含约9-20个环原子,其中至少一个环是芳环。芳基(Ar)可以包括取代的芳基,例如包含1-5个取代基的苯基,所述取代基是例如烷基、烷氧基、卤素和类似的取代基。

[0015] “Het”包括四元-(4)、五元-(5)、六元-(6)或七元-(7)的饱和或不饱和杂环,其中包含1、2、3或4个选自氧、硫、亚磺酰基、磺酰基、硒、碲和氮的杂原子,所述环任选与苯环稠合。Het还包括“杂芳基”,所述杂芳基包括通过含5或6个环原子的单环芳环上的环碳原子连接的基团,所述环原子由碳和1、2、3或4个各自选自非过氧化物的氧基、硫基和N(X)的杂原子组成,其中X不存在或者是H、O、(C₁₋₄)烷基、苯基或苄基,以及由所述基团衍生的约含8-10

个环原子的邻位耦合的双环杂环基团,特别是苯并衍生物或通过向该基团上稠合1,2-亚丙二基、1,3-亚丙二基或1,4-亚丁二基得到的衍生物。

[0016] 在一些实施方式中,卤代或卤化物包括氟代、氯代、溴代或碘代。烷基、烷氧基等包括直链和支化基团;但是当描述单独的基团,例如“丙基”的时候,仅仅表示直链基团,需要特别指出的时候才表示支化链异构体,例如“异丙基”。

[0017] 各种含烃(即烃基)部分的碳原子含量也可以用所述部分中碳原子数的上限和下限的前缀来表示,即用前缀C_{i-j}表示一个部分中包含整数“i”到整数“j”个碳原子,包括端值在内。因此,例如(C₁-C₈)烷基或C₁₋₈烷基表示包含1-8个碳原子的烷基,包括端值在内;(C₁-C₈)烷氧基或C₁₋₈烷氧基之类的烃氧基表示包含1-8个碳原子的烷基的烷氧基(-OR),包括端值在内。

[0018] 具体来说,C₁₋₈烷基可以是例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、3-戊基、己基、庚基或辛基;(C₃₋₁₂)环烷基可以是环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基,包括双环、三环或多环取代基,以及类似的取代基。类似地,更高的烷基,例如C₉₋₄₀烷基包括在具体烷基基团范围内。

[0019] 具体的“烃基”可以是例如(C₁₋₁₀)烃基(包括所有中间链长和数值)和(C₃₋₁₂)环烃基(包括所有中间数值和环大小)。

[0020] C₁₋₈烷氧基可以是例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、戊氧基、3-戊氧基、己氧基、1-甲基己氧基、庚氧基、辛氧基和类似的取代基。

[0021] -C(=O)(C₃₋₇)烷基-或-(C₃₋₇)烷酰基可以是例如乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、4-甲基戊酰基、己酰基或庚酰基。芳基(Ar)可以是例如苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、四氢萘基或茚满基。Het可以是例如吡咯烷基、哌啶基、吗啉基、硫代吗啉基或杂芳基。杂芳基可以是例如呋喃基、咪唑基、三唑基、三嗪基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、异噻唑基、吡唑基、吡咯基、吡嗪基、四唑基、吡啶基(或其N-氧化物)、噻吩基、嘧啶基(或其N-氧化物)、咪唑基、异噻唑基(或其N-氧化物)或噻唑基(或其N-氧化物)。

[0022] 本发明描述和图示的由各种原料或中间体形成和改良的化合物、低聚物、聚合物、复合物或类似的其他合适的条件是已知的。例如可以参见以下文献:Feiser和Feiser的《用于有机合成的试剂》(Reagents for Organic Synthesis),第1卷等,1967;March,J.《高等有机化学》(Advanced Organic Chemistry),约翰威利父子有限公司(John Wiley&Sons),第4版,1992;House,H.O.,《现代合成反应》(Modern Synthetic Reactions),第2版,本杰明出版社(W.A.Benjamin),纽约(New York),1972;以及Larock,R.C.,《综合有机转化》(Comprehensive Organic Transformations),第2版,1999,威利-VCH出版社(Wiley-VCH),纽约(New York)。本发明所述的制备方法中使用的原料是例如可以在商业上购得,已经在科学文献中报道,或者可以由容易获得的原料使用本领域已知的工艺制备。可能需要在所有或一部分以上所述的制备步骤或另外的制备步骤中任选地使用保护基团。所述保护基团及其引入和除去方法是本领域已知的。参见Greene,T.W.;Wutz,P.G.M.的《有机合成中的保护基团》(Protecting Groups In Organic Synthesis),第2版,1991,纽约(New York),约翰威利父子有限公司。

[0023] “单体”、“mer”、“聚合物源”或类似术语指的是可以(或者已经)与类似或不同结构的一种或多种其他单体共价结合或连接以形成目标聚合物的均相(均聚物)或非均相(例如

共聚物,三元共聚物和类似的杂聚物)链的化合物。本文所描述和图示或者参考文献所引入的合适单体可包括例如低分子量可聚合化合物,例如约50-200道尔顿,较高分子量的化合物,例如约200-10000道尔顿。可聚合化合物可以包括例如,二卤化芳基化合物、二卤化杂芳基化合物、二金属化芳基化合物、二金属化杂芳基化合物、不饱和低聚化合物、不饱和聚合化合物及其类似的单体和盐,或者它们的组合。

[0024] “包括”、“包含”或类似术语意为包括但不限于,即内含而非排它。

[0025] 实施方式中“主要由……组成”可以指例如本发明的起始组合物、中间体组合物或者最终组合物,以及制品、装置或任意设备,并且可包括权利要求中列出的组分或步骤,以及对本发明的组合物、制品、设备或制备和使用方法的基本性质和新颖性不造成实质性影响的其他组分或步骤,如所选的特定反应物、特定添加剂或成分、特定试剂、特定表面调节剂或表面条件,或者类似结构、材料或工艺变量。对本发明的组分或步骤的基本性质可能造成实质性影响,或者可能给本发明带来不利特性的项目包括例如在溶剂混合物中无溶解性或溶解性非常低的一种或多种起始材料,在加热的溶剂混合物中产物聚合物的中等溶解性至高溶解性,不必要地使得起始化合物、聚合物或者所得到的涂覆半导体制品或装置接触极高温度,以及类似的负面步骤。

[0026] 除非另外说明,否则,本文所用的不定冠词“一个”或“一种”及其相应的定冠词“该”表示至少一(个/种),或者一(个/种)或多(个/种)。

[0027] 可采用本领域普通技术人员熟知的缩写(例如,表示小时的“h”或“hr”,表示克的“g”或“gm”,表示毫升的“mL”,表示室温的“rt”,表示纳米的“nm”,表示沸点的“bp”,以及类似缩写)。

[0028] 组分、成分、添加剂和类似方面所公开的具体和优选数值及其范围仅用于说明,它们不排除其他限定数值或限定范围内的其他数值。本发明的制剂、组合物、装置、设备和方法可包括本文所述的任何数值或数值的任何组合、具体数值、更具体的数值和优选数值,包括中间值和范围。

[0029] 高度共轭的有机材料,如本发明的单体或聚合物组合物,正被开发用于各种应用,包括例如场效应晶体管(FET)、薄膜晶体管(TFT)、有机发光二极管(OLED)、电-光(EO)应用,用作导电材料、双光子混合材料、有机半导体和非线性光学(NLO)材料。高度共轭的有机材料可用于例如各种装置,如RFID标签、电致发光装置(如用于平板显示器)、光伏器件、传感器以及类似的装置或其组合。

[0030] 在合成过程中对生长的聚合物的分子量进行控制是合乎希望的,其中最终聚合物的重要性质取决于分子量。合成后的控制会是困难的、浪费的、耗时且昂贵的。通过从聚合溶液中沉淀来控制生长聚合物的分子量会是用于产生窄分子量分布的有用技术。

[0031] 在一些实施方式中,本发明提供了一种制造聚合物的方法,该方法包括采用用于聚合反应介质的溶剂混合物,其中至少一种溶剂对于目标聚合物产物是良好的溶剂或强溶剂,并且至少一种溶剂对于目标聚合物产物是差的溶剂或弱溶剂。强溶剂和弱溶剂的混合物还允许通过改变溶剂混合物组分和组分比例来控制聚合物分子量。

[0032] 在一些实施方式中,本发明还提供了使用所述方法来制备由至少一种稠合噻吩(FT)单体构成的聚合物。

[0033] 在一些实施方式中,本发明还提供了使用在溶剂体系共沸或者处于共沸的一些条

件下,在进行聚合反应的温度下具有相似蒸气压的溶剂,使得在反应温度下在液相中获得恒定或者近似恒定的溶剂比。此外,所述溶剂比可以与室温溶剂比相似或相同。

[0034] 在一些实施方式中,本发明提供了利用混合溶剂体系来制备包括稠合噻吩单体的聚合物的方法。在一些实施方式中,所揭示的方法提供了例如:以任意所需的比例来组合溶剂,从而提供在可实现界限内具有任意所需分子量的聚合物产物,直到可用单一最佳纯溶剂实现。通过将聚合物的分子量限制到较小值,增加了产物聚合物在工作溶剂中的溶解性。该溶解性增加的结果具有如下相应的优点:

[0035] 聚合物溶液能够获得更大的浓度范围。

[0036] 聚合物溶液可以具有更长的储存寿命(例如,在储存时较不容易沉淀)。

[0037] 聚合物溶液会具有更容易的可加工性。

[0038] 减少或消除了团聚以及由于过度团聚导致的相关缺陷。

[0039] 如今可以实现要求比过去具有更高的溶解性和可加工性的应用。

[0040] 在一些实施方式中,本发明提供了用于制造具有窄的多分散性性质的高度共轭的聚合物,例如康宁公司(Corning)的FT4以及类似聚合物的方法,所述聚合物适用于制备电子器件如薄膜晶体管(TFT)和OFET。

[0041] 在一些实施方式中,本发明还涉及前述聚合化合物在配制半导体油墨或者作为用于半导体油墨的制剂的一部分的应用。在制造半导体器件时,这些油墨可用于半导体制剂的例如滴铸、旋转浇铸、旋涂、狭缝式模头涂覆和类似的沉积方法,形成半导体层。在制造半导体器件如薄膜晶体管(TFT)器件时,这些油墨还可用于通过各种方法印刷半导体层,所述方法包括喷墨印刷、凹版印刷或类似的印刷方法。

[0042] 用于制造具有受控制的性质的聚合物的溶剂基或溶剂介导法的描述参见例如美国专利第4,076,921号(乙二醇丙烯酸酯聚合物和共聚物)、第7,060,781号(2,6-二甲基苯酚组合物)、第6,001,466号(包含交联树脂的阳离子细颗粒的涂料组合物)、第6,881,803号(用于生产烷基乙烯基醚和马来酸酐共聚物的方法)以及第7,282,554号(低分子量聚苯醚)。但是,前述文件中都没有涉及通过金属偶联聚合来制备聚合物,例如半导体聚合物的方法,例如基于稠合噻吩的聚合物,并且所述聚合物具有窄的多分散性性质。

[0043] 在一些实施方式中,本发明提供了通过所揭示的聚合方法制备的半导体制品以及所得到的半导体聚合物。

[0044] 在一些实施方式中,本发明提供了包含通过所揭示的方法制备的聚合物的油墨制剂。

[0045] 在一个具体的例子中,根据本发明制造具有窄的多分散性的有机半导体材料的方法可以包括稠合噻吩(例如具有FT2至FT5的核)的聚合物或共聚物,以及可任选的一种或多种非稠合芳基或杂芳基共聚单体及其混合物。

[0046] 在一些实施方式中,本发明提供了制备聚合物的方法,该方法包括:

[0047] 在足够的温度下加热充足的时间,以使得由至少一种可聚合单体和溶剂混合物构成的均相混合物聚合,所述溶剂混合物至少由第一液体和第二液体构成,所述第一液体对于产物聚合物是较强溶剂,第二液体是较弱溶剂,在加热过程中,聚合物产物从均相混合物沉淀。

[0048] 在一些实施方式中,所述均相混合物可以包含至少两种液体,在环境温度或室温

下,一种第一液体对于产物聚合物至少是强溶剂,一种第二液体对于产物聚合物至少是弱溶剂或非溶剂。所述至少一种可溶性可聚合单体和得到的不溶性聚合物在溶剂混合物中都是热稳定的。

[0049] 在一些实施方式中,所述加热可以是,例如所述至少一种单体的逐步均相金属催化剂促进的偶联聚合。

[0050] 在一些实施方式中,所述至少一种单体可以是,例如有机金属化合物与有机卤化物的混合物。

[0051] 在一些实施方式中,所述至少一种可聚合单体可以具有,例如二卤素取代的稠合噻吩核化合物和含二锡取代的非稠合噻吩的化合物的混合物。在一些实施方式中,所述至少一种单体可以是,例如选自:二卤化芳基化合物、二卤化杂芳基化合物、二金属化芳基化合物、二金属化杂芳基化合物以及它们的盐或其组合。

[0052] 在一些实施方式中,产物聚合物在约25℃下的第一溶剂中的溶解度可以是例如约0.001-1重量%,产物聚合物在约25℃下的第二溶剂中的溶解度可以小于约0.001重量%。

[0053] 在一些实施方式中,所述第一溶剂和第二溶剂可以具有例如近似匹配的蒸气压。

[0054] 在一些实施方式中,所述加热可以是例如在约80-120℃,约90-115℃,约95-110℃以及类似的温度下完成的,包括中间值和范围。

[0055] 在一些实施方式中,所述单体可以是二卤素取代的核化合物,包括例如,取代或非取代的FT2、FT3、FT4、FT5、FT6中的至少一种或者它们的混合物,所述二锡取代的化合物可以是例如,取代或非取代的噻吩、二噻吩、三噻吩、四噻吩中的至少一种或者它们的混合物。在一些实施方式中,可以在存在合适的催化剂(例如Pd(PPh₃)₄)、引发剂或其组合的情况下完成所述加热。

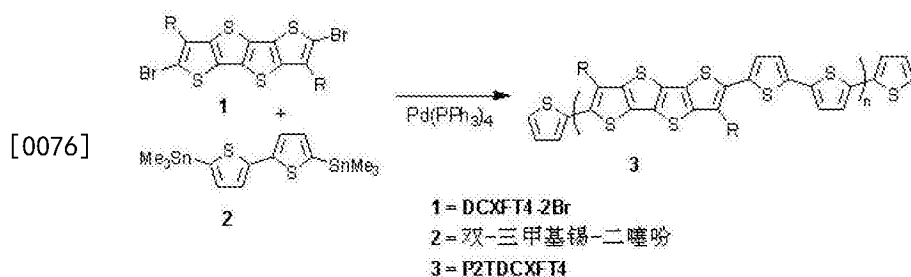
[0056] 在一些实施方式中,产物聚合物在约20℃可以具有例如约1-10mg/mL第一溶剂的溶解度,产物聚合物可以具有例如约0至小于约1mg产物聚合物/mL第二溶剂的溶解度。

[0057] 在一些实施方式中,所述第一溶剂可以是,例如,沸点约为100-250℃的化合物,所述第二溶剂可以是,例如,沸点约为100-250℃的化合物,两种溶剂都处于大气压。强第一溶剂和弱第二溶剂在1个大气压下的沸点差可以是例如小于约0-20℃,在1个大气压下小于约0-10℃,以及类似的沸点差,包括中间值和范围。

[0058] 在一些实施方式中,所述第一溶剂可以是,例如具有5-12个碳原子的芳族或杂芳族化合物,所述第二溶剂可以是,例如具有5-12个碳原子的烷基酯。所述第一溶剂可以是,例如苯、甲苯、二甲苯、混合的二甲苯、二氯苯、氯苯、萘满、萘烷以及类似的溶剂中的至少一种或者它们的混合物,所述第二溶剂可以是,例如乙酸(C₁₋₁₀)烷基酯、丙酸(C₁₋₁₀)烷基酯、丁酸(C₁₋₁₀)烷基酯、具有4-10个环碳原子的环酯,例如内酯,如戊内酯中的至少一种以及它们的混合物。在一些实施方式中,所述强第一溶剂可以是甲苯,所述弱第二溶剂可以是乙酸丁酯。

[0059] 在一些实施方式中,所述强第一溶剂可以是,例如甲苯,所述弱第二溶剂可以是,例如乙酸丁酯,存在的第一溶剂和第二溶剂的体积比可以是例如,约1:2-2:1,约1:4-9:1,约1:1-8:1以及类似的比例,包括中间值和范围。

[0060] 在一些实施方式中,所述至少一种可聚合单体可以是,例如由具有2个至约7个稠环的稠合噻吩、噻吩、低聚噻吩或其组合构成的取代或非取代的核。所述至少一种可聚合单



[0077] 方案1:聚合反应以形成P2TDCXFT4

[0078] 在一些实施方式中,本发明提供了不同且改进的条件来进行聚合物合成的方案1,其中可以控制分子量来获得较低的分子量目标值。可以在例如纯甲苯中完成聚合,其中,一旦聚合物产物获得某一分子量,例如约5000-50000,约10000-25000以及15000至约18000(包括中间值和范围,取决于条件和参数),所述聚合物产物就从溶液沉淀出来。这是随着分子量增加,聚合物的溶解性下降导致的。可以使用甚至更强的溶剂,例如二氯苯来获得更高的分子量。反应物和试剂优选都是在聚合反应温度下可溶的。

[0079] 在一些实施方式中,本发明提供了制造聚合物的方法,该方法包括选择易混溶的溶剂混合物,所述易混溶的溶剂混合物包含两种或更多种液体,其中一种液体可以对于目标产物聚合物是强溶剂(例如良好的溶剂至优秀的溶剂),一种液体可以对于目标产物聚合物是弱溶剂(例如差的溶剂至非溶剂)。可以根据本发明选择溶剂混合物,以实现例如受控的聚合物沉淀结果。相对于仅在甲苯中完成的现有合成过程,采用混合溶剂有意调节聚合物沉淀点,提供了一种控制或限制目标聚合物分子量分布的分子量上限的方式。为聚合物引入不同百分比的弱溶剂或非溶剂,例如乙酸丁酯,导致较低的沉淀点,并提供了具有较低分子量性质的聚合物产物。在一些实施方式中,选择乙酸丁酯作为差的溶剂,因为其具有与甲苯相当的沸点并且对于聚合物是弱溶剂。在一些实施方式中,优选在混合溶剂的沸点或者沸点附近进行聚合反应。混合溶剂沸点可用作溶剂蒸气压的合理引导。溶剂蒸气压在其沸点是1个大气压,液体的大气压沸点(或者正常沸点)是蒸气压等于环境大气压的温度。因此,在加热时,溶剂比仍然与起始混合物比相似,不会随着反应的进行发生明显变化,而如果选择具有与甲苯非常不同的沸腾特性的差溶剂(例如丙酮),则可能发生所述明显变化。虽然从原理上来说,对于聚合物可以使用强溶剂与弱溶剂或非溶剂的任意体系,但是控制程度会随着聚合物在各种溶剂中的溶解性以及溶剂自身之间的相容性关系而变化。

[0080] 虽然不希望受到理论的限制,但是也可以选择三重或者甚至更复杂的溶剂体系,从而提供聚合物合成和聚合物性质的进一步分子量控制。

[0081] 已经采用溶剂混合物制备了一系列P2TDC17FT4形式的聚合物。具体来说,不同体积比(例如,100:0、80:20、60:40、40:60)的甲苯和乙酸丁酯用于制备一系列聚合物。下表1显示了这些聚合物在1,2,4-三氯苯中,在160℃采用粘度计测量并相对于聚苯乙烯标准计算的GPC分子量数据。不应该依赖表1中给出的分子量绝对值,因为这些聚合物在GPC柱中相对于用于校准的标准物,例如聚苯乙烯的表现行为是不同的。但是,可以比较相同重复结构的聚合物之间的相对值,例如采用不同溶剂体系制造的P2TDC17FT4的批料。

[0082] 表1.

[0083] 在不同强:弱溶剂混合物中合成的聚合物的GPC数据

[0084]

用于 P2TDC17FT4 聚 合物制备的溶剂 体系	Mw	Mn	PDI (Mn/Mw)
100:0 v:v 甲苯：乙酸丁酯 (正对照)	18500	10500	1.7
80:20 v:v 甲苯：乙酸丁酯	16300	9600	1.7
60:40 v:v 甲苯：乙酸丁酯	13500	8600	1.6
40:60 v:v 甲苯：乙酸丁酯	5300	3600	1.5

[0085] 这组P2TDC17FT4用于比较产生的不同样品的性能。用于评估聚合物性能的标准包括：

[0086] 聚合物溶液作为油墨制剂的稳定性；以及

[0087] 由印刷油墨制造的器件的半导体性能(迁移率和阈值电压)。

[0088] 分别采用萘满、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯作为溶剂制备由聚合物溶液组成的油墨制剂，来评估聚合物油墨性能。聚合物油墨溶液的浓度为3mg/mL。所有的溶液都加热至约130℃，持续2小时，使得聚合物完全溶解，然后冷却至环境温度。然后通过干净的0.45微米过滤器，对各个聚合物油墨溶液分别单独地过滤出2mL的一部分。表2列出了聚合物油墨溶液在环境条件下(例如约20-25℃)老化(即保持)一周之后对其进行观察的结果。

[0089] 表2. 老化一周之后观察聚合物油墨

[0090]

用于 P2TDC17FT4 聚合物制备的 溶剂体系	萘满油墨 溶剂	邻二甲苯 油墨溶剂	间二甲苯 油墨溶剂	对二甲苯 油墨溶剂
100:0 v:v 甲苯:乙酸丁酯 (正对照)	暗红色-颗粒沉淀	暗红色-颗粒沉淀	暗红色-颗粒沉淀	暗红色-颗粒沉淀
80:20 v:v 甲苯:乙酸丁酯	暗红色-颗粒沉淀	暗紫色半透明	暗紫色半透明	暗紫色半透明
60:40 v:v 甲苯:乙酸丁酯	暗红色半透明	紫色半透明	紫色半透明	紫色半透明
40:60 v:v 甲苯:乙酸丁酯	橙色半透明	橙色半透明	橙色半透明	橙色半透明

[0091] 除了证实相比于甲苯,所有的三种二甲苯对于溶解聚合物都是优秀的溶剂之外,该实验还证实,对于测试的合成溶剂体系,由在溶剂混合物中合成的聚合物制得的聚合物油墨都比那些由在100%甲苯中合成的聚合物制得的聚合物油墨更为热稳定。还对旋涂在经HMDS处理的SiO₂/Si基材上的由这些聚合物溶液产生的膜进行检测。这些实验的观察结果总结于表3。

[0092] 表3. 旋转浇注聚合物膜的观察

[0093]

用于 P2TDC17FT4 聚合物制备的 溶剂体系	萘满作为形成聚 合物膜的溶剂	邻二甲苯作为 形成聚合 物膜的溶剂	间二甲苯作为 形成聚合 物膜的溶剂	对二甲苯作为 形成聚合 物膜的溶剂
100:0 v:v 甲苯: 乙酸丁 酯	观察到明显的团 聚颗粒	均匀的膜; 几乎没有观 察到颗粒	未检测	未检测
80:20 v:v 甲苯: 乙酸丁 酯	观察到明显的团 聚颗粒	均匀的膜; 没有观察到 颗粒	均匀的膜; 几乎没有观 察到颗粒	均匀的膜; 没有观察到 颗粒
60:40 v:v 甲苯: 乙酸丁 酯	均匀的膜; 几乎没有观察到 颗粒	均匀的膜; 没有观察到 颗粒	未检测	未检测
40:60 v:v 甲苯: 乙酸丁 酯	均匀的膜; 没有观察到颗粒	均匀的膜; 没有观察到 颗粒	未检测	未检测

[0094] 通过真空沉积金源和漏电极,并使用硅作为共栅极,300nm的二氧化硅作为介电层,在上文所述的膜上制造有机场效应晶体管(OFET),也称作薄膜晶体管(TFT)。每种膜测量40个器件。表4总结了每组40个器件的器件性能的平均结果。

[0095] 表4. 旋转浇注聚合物膜的平均器件性能

[0096]

用于 P2TDC17FT4 聚合物制备的 溶剂体系	油墨溶 剂	μ 最大1 (cm ² /Vs)	μ 最小2 (cm ² /Vs)	μ 平均3 (cm ² /Vs)	σ_{μ} 平均4 (cm ² /Vs)	Log(开/关)5	Vt6 (V)
100:0 v:v 甲苯: 乙酸丁 酯	萘满	0.085	0.065	0.081	0.0053	5-6	-8
	邻二甲 苯	0.073	0.065	0.072	0.003	5-6	-7
80:20 甲苯: 乙酸丁 酯	萘满	0.041	0.025	0.035	0.001	5-6	-8
	邻二甲 苯	0.043	0.03	0.037	0.002	5-6	-4

[0097]

	间二甲苯	0.051	0.032	0.041	0.003	5-6	-3
	对二甲苯	0.034	0.021	0.025	0.001	5-6	-5
60:40 甲苯:乙酸丁酯	蔡满	0.023	0.013	0.017	0.00085	4-5	-13
	邻二甲苯	0.025	0.015	0.02	0.0005	4-5	-7
60:40 甲苯:乙酸丁酯	蔡满	0.023	0.013	0.017	0.00085	4-5	-13
	邻二甲苯	0.025	0.015	0.02	0.0005	4-5	-7

[0098] 1. μ 最大是单个器件测得的最大迁移率,[0099] 2. μ 最小是单个器件测得的最小迁移率,[0100] 3. μ 平均是40个器件测得的平均迁移率,[0101] 4. $\sigma\mu$ 平均是 μ 平均测量值的标准偏差,

[0102] 5. Log(开/关)是开电流与关电流的比值的log10的对数log(I开/I关),以及

[0103] 6. V_t 是40个器件的平均阈值电压。

[0104] 结果显示,相比于由在100%甲苯中合成的聚合物制得的器件,由在甲苯:乙酸丁酯=80:20的混合物的溶剂组合中合成的聚合物制得的器件同时具有略低的平均迁移率、好得多的溶解性、油墨可加工性以及储存寿命。虽然迁移率较低,但是对于许多应用仍是可接受的水平。由甲苯:乙酸丁酯=60:40产生的聚合物的迁移率仅仅是少量的。由甲苯:乙酸丁酯=40:60(v:v)产生的聚合物的迁移率一般更低,可用性更差。

[0105] 由通过具有对于聚合物是强溶剂和弱溶剂的溶剂混合物合成的聚合物制得的聚合物油墨制剂提供了改善的储存寿命和可加工性,可加工性的提升伴随着小且目前可接受的迁移率的下降。

[0106] 替代的强溶剂和弱溶剂以及沸点分别见表1和表2。

[0107] 表1. 强溶剂

名称	B.P. (°C)
甲苯	110-111
氯苯	132
对二甲苯	138

[0108]

[0109]

间二甲苯	138-139
邻二甲苯	143-145
1,2-二氯苯	178-180
萘烷	189-191
萘满	207
双环己烷	227

[0110] 表2.弱溶剂

酯（乙酸酯）	
名称	B.P. (°C)
乙酸丙酯	102
乙酸丁酯	124-126
乙酸戊酯	142-149
乙酸己酯	168-170
在升高的温度下（例如大于约 150°C），聚合物在乙酸酯中的溶解性较高	

[0111]

酮	
名称	B.P. (°C)
2-甲基-3-戊酮	113
4-甲基-2-戊酮	117-118
2-甲基-2-戊酮	118
3-己酮	123
2,4-二甲基-3-戊酮	124
2-己酮	127
2-甲基-3-己酮	131-132
5-甲基-2-己酮	145

[0112]

4-庚酮	145
3-庚酮	146-149
2-庚酮	149-150
5-甲基-3-庚酮	157-162
2-甲基-3-庚酮	158-160
2,6-二甲基-4-庚酮	165-170
3-辛酮	167-168
2-辛酮	173
5-壬酮	186-187
3-壬酮	187-188
2-壬酮	193 (由192 @743 mm Hg计算)
3-癸酮	204-205
2-癸酮	211

醇	
名称	B.P. (°C)
3-戊醇	115
1-丁醇	116-118
2-戊醇	118
2-甲基-2-戊醇	120-122
3-甲基-3-戊醇	123
2-甲基-3-戊醇	128
3-甲基-2-戊醇	131-134

[0113]

4-甲基-2-戊醇	132
3-己醇	134-135
1-戊醇	136
2-己醇	136
2-甲基-2-己醇	141-142
2-甲基-3-己醇	141-143
2-甲基-1-戊醇	148
3-甲基-1-戊醇	151-152
1-己醇	156
2-庚醇	160-162
4-甲基-1-戊醇	160-165
5-甲基-1-己醇	167-168
6-甲基-2-庚醇	171-172
3-庚醇	172 (由 66 @ 20mmHg计算)
3-乙基-2,2-二甲基-3-戊醇	174
3-辛醇	174-176
4-辛醇	174-176
1-庚醇	176
2-辛醇	179-180

[0114]

2-乙基-1-己醇	183-186
2-壬醇	193-194
5-壬醇	195
1-辛醇	196
1-壬醇	215

[0115] 在一些实施方式中,所揭示的方法可用于其他单体或单体组合,例如含金属和卤素的单体,如在相同的单体中或者分开在各共聚单体中。在一些实施方式中,所揭示的方法可用于控制或改变目标聚合物的分子量性质。在一些实施方式中,单体与总溶剂体积的比例可以是例如,维持恒定,例如约10-20毫摩尔的总的单体:约300-500mL的溶剂混合物,或者类似的比。在一些实施方式中,可以改变强第一溶剂与弱第二溶剂的比例,以获得目标聚合物的分子量和多分散性性质的所需变化或改变。例如,如总结了实施例1-4的表1所示,降低强溶剂的量并增加弱第二溶剂的量(即降低强溶剂与弱溶剂组合的比值)倾向于近似成比例地降低Mn和Mw,这导致PDI略微但明显的下降。

[0116] 实施例

[0117] 工作实施例进一步描述了所述方法以及如何制备本发明的制品。

[0118] 聚合物合成的一般过程(预测)

[0119] 将隔膜安装到热盘的热电偶,并将油浴预加热至125℃。向装有磁力搅拌棒的1L的3颈圆底烧瓶中加入二溴稠合噻吩化合物(例如2,6-二溴-3,7-二-十七基噻吩基[3,2-b]噻吩基[2',3':4,5]噻吩基[2,3-d]噻吩,DC17FT4-2Br单体)(10g,11.3毫摩尔)、二锡-二噻吩共聚单体(例如5,5'-二(三甲基甲锡烷基)-2,2'-二噻吩)(5.54g,11.3毫摩尔)、甲苯(240mL)和乙酸丁酯(60mL)(4:1=v:v)。烧瓶的每个颈上安装冷凝器和两个隔膜。将冷凝器的顶部与氮气总管相连,并开始搅拌。氮气经由通过一个隔膜的针鼓泡通过混合物,持续5分钟。维持氮气鼓泡的同时,将一个隔膜去除足够长,以加入四(三苯基膦)钯(0)(650mg,0.562毫摩尔),然后关闭。热电偶浸入反应混合物中。氮气鼓泡持续5分钟或更长,然后去除针。然后将烧瓶浸入预加热的油浴中,设定热盘和热电偶将反应混合物温度调节至110℃,持续16小时。同时在110℃继续搅拌,称量2-三丁基锡噻吩(420mg,1.13毫摩尔)(封端剂)装入注射器中并通过一个隔膜加入。在大于3小时后,称量2-溴噻吩(230mg,1.98毫摩尔)装入注射器中,并通过一个隔膜加入。再经过3小时之后,从油浴取出反应混合物,并倒入甲醇(1L)和乙酰丙酮(1L)的搅拌混合物中。新形成的悬液在室温下搅拌16小时。从溶液过滤聚合物,然后再悬浮于甲醇(500mL)中。搅拌悬液的同时,加入盐酸(35%水溶液,20mL)。搅拌悬液加热至约40℃,持续3小时。从悬液过滤聚合物,然后用甲醇(100mL)冲洗。然后将粗制聚合物装载到索氏萃取器中,采用丙酮作为萃取溶剂索氏萃取24小时。然后交换溶剂为己烷,索氏萃取24小时。然后从索氏体取出索氏萃取器,通过重复注入和倒出丙酮进行冲洗(4倍索氏萃取器体积)。从索氏萃取器取出聚合物,真空干燥,得到作为红色固体的典型产物。

[0120] 通常,萃取过程通过去除较低分子量的聚合物材料,使得表观分子量略微增加,并

略微降低了表观多分散性(PDI)。

[0121] 随着聚合物反应进行,通常颜色为黄色的均相起始混合物变为暗紫-红色。一些证据表明反应混合物可能含有聚合物颗粒团聚体,它们能在处理过程中通过0.2微米过滤器。

[0122] 实施例1

[0123] 聚合物合成具有强溶剂:弱溶剂=80:20的比例。用强溶剂:弱溶剂=80:20的比例,根据上述一般过程来合成聚合物批料,其中改变如下,使用的确切量是DC17FT4-2Br (9.00g,10.15毫摩尔)、二锡-二噻吩(4.99g,10.15毫摩尔)、甲苯(216mL)、乙酸丁酯(54mL)、四三苯基膦钯(0)(585mg,5.06毫摩尔)、2-三丁基锡噻吩(378mg,1.02毫摩尔)、2-溴噻吩(213mg,1.27毫摩尔)。在该过程中,处理溶剂与聚合物的比例不同于上述一般过程。将反应混合物倒入甲醇(1800mL)和乙酰丙酮(1800mL)中。采用甲醇(1300mL)和盐酸(35%水溶液,54mL)实现酸洗步骤。该过程得到8.0g的聚合物(P2TDC17FT4),分离产率为88.4%(基于混合的起始单体)。

[0124] 实施例2

[0125] 聚合物合成具有强溶剂:弱溶剂=90:10的比例。用强溶剂:弱溶剂=90:10的比例,根据上述一般过程来合成聚合物批料,其中改变如下,使用的确切量是DC17FT4-2Br (1.00g,1.13毫摩尔)、二锡-二噻吩(554mg,1.13毫摩尔)、甲苯(27mL)、乙酸丁酯(3mL)、四三苯基膦钯(0)(65mg,0.562毫摩尔)、2-三丁基锡噻吩(42mg,0.113毫摩尔)、2-溴噻吩(24mg,0.143毫摩尔)。将反应混合物倒入甲醇(200mL)和乙酰丙酮(200mL)中。采用甲醇(150mL)和盐酸(35%水溶液,6mL)实现酸洗步骤。该过程得到920mg的聚合物(P2TDC17FT4),分离产率为91.5%(基于混合的起始单体)。

[0126] 实施例3

[0127] 聚合物合成具有强溶剂:弱溶剂=60:40的比例。用强溶剂:弱溶剂=60:40的比例,根据上述一般过程来合成聚合物批料,其中改变如下,使用的确切量是DC17FT4-2Br (1.00g,1.13毫摩尔)、二锡-二噻吩(554mg,1.13毫摩尔)、甲苯(18mL)、乙酸丁酯(12mL)、四三苯基膦钯(0)(65mg,0.562毫摩尔)、2-三丁基锡噻吩(42mg,0.113毫摩尔)、2-溴噻吩(24mg,0.143毫摩尔)。将反应混合物倒入甲醇(200mL)和乙酰丙酮(200mL)中。采用甲醇(150mL)和盐酸(35%水溶液,6mL)实现酸洗步骤。该过程得到860mg的聚合物(P2TDC17FT4),分离产率为85.5%(基于混合的起始单体)。

[0128] 实施例4

[0129] 聚合物合成具有强溶剂:弱溶剂=40:60的比例。用强溶剂:弱溶剂=40:60的比例,根据上述一般过程来合成聚合物批料,其中改变如下,使用的确切量是DC17FT4-2Br (1.00g,1.13毫摩尔)、二锡-二噻吩(554mg,1.13毫摩尔)、甲苯(12mL)、乙酸丁酯(18mL)、四三苯基膦钯(0)(65mg,0.562毫摩尔)、2-三丁基锡噻吩(42mg,0.113毫摩尔)、2-溴噻吩(24mg,0.143毫摩尔)。将反应混合物倒入甲醇(200mL)和乙酰丙酮(200mL)中。采用甲醇(150mL)和盐酸(35%水溶液,6mL)实现酸洗步骤。由于该聚合物可溶于热己烷,所以未用己烷进行索氏萃取。在用丙酮萃取24小时后,聚合物从索氏萃取器取出,并真空干燥,未进行进一步的处理。该过程得到820mg的聚合物(P2TDC17FT4),分离产率为81.5%(基于混合的起始单体)。

[0130] 比较例5

[0131] 聚合物合成具有强溶剂:弱溶剂=100:0的比例(100%甲苯)。用强溶剂:弱溶剂=100:0的比例,根据上述一般过程来合成聚合物批料,其中改变如下,使用的确切量是300mL的甲苯。

[0132] 该过程产生9.6g的聚合物(P2TDC17FT4),分离产率为95.6%(基于混合的起始单体)。

[0133] 比较例6

[0134] 聚合物合成具有强溶剂:弱溶剂=100:0的比例(100%氯苯)。用强溶剂:弱溶剂=100:0的比例,根据上述一般过程来合成聚合物批料,其中改变如下,使用的确切量是DC17FT4-2Br(1.00g,1.13毫摩尔)、二锡-二噻吩(554mg,1.13毫摩尔)、氯苯(30mL)、四三苯基磷钨(0)(65mg,0.562毫摩尔)、2-三丁基锡噻吩(42mg,0.113毫摩尔)、2-溴噻吩(24mg,0.143毫摩尔)。在该过程中,没有对内部反应温度进行直接控制。油浴温度控制为125℃。将反应混合物倒入甲醇(200mL)和乙酰丙酮(200mL)中。采用甲醇(150mL)和盐酸(35%水溶液,6mL)实现酸洗步骤。该过程得到900mg的聚合物(P2TDC17FT4),分离产率为89.6%(基于混合的起始单体)。

[0135] GPC(聚苯乙烯) M_w 20200, M_n 16900,PDI=1.2.

[0136] 已结合各种具体实施方式和技术对本发明进行了描述。但是,应当理解,可以在本发明的范围内做出许多变化和改进。