



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105209552 B

(45)授权公告日 2018.09.11

(21)申请号 201480028390.1

(22)申请日 2014.03.17

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105209552 A

(43)申请公布日 2015.12.30

(30)优先权数据
61/799,670 2013.03.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.11.16

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/030772 2014.03.17

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/145920 EN 2014.09.18

(73)专利权人 加州理工学院

地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 J·A·科恩菲尔德 明-新·魏
西蒙·琼斯 维伦德拉·萨罗西亚

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理
有限公司 11262

代理人 胡秋玲 郑霞

(51)Int.Cl.

C08L 101/02(2006.01)

C08L 51/00(2006.01)

C08F 290/00(2006.01)

C08F 265/00(2006.01)

C08G 83/00(2006.01)

审查员 郑琼娟

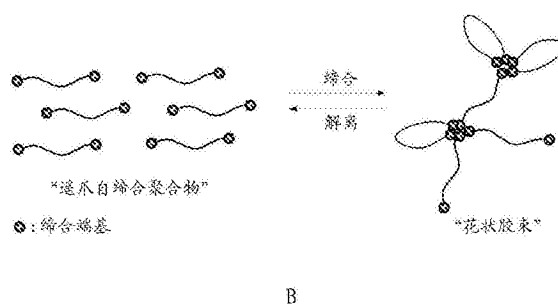
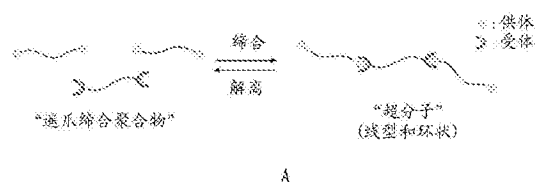
权利要求书1页 说明书61页 附图37页

(54)发明名称

缩合聚合物以及相关的组合物、方法和体系

(57)摘要

本文描述能够控制非极性组合物的一种或更多种物理和/或化学性质的缩合聚合物以及相关的组合物、方法和体系。



1. 一种控制非极性组合物中的物理和/或化学性质的方法,包括:

提供具有等于或小于5的介电常数的主体组合物;

提供可溶于所述主体组合物中的至少一种缔合聚合物,

其中所述至少一种缔合聚合物包括线型、支化或超支化的聚合物主链,所述主链具有至少两个末端和存在于所述主链的所述至少两个末端中的两个或更多个末端处的官能团,并且

其中所述线型、支化或超支化的聚合物主链大体上可溶于非极性组合物中,并且所述官能团能够与另一个官能团以 $0.1 < \log_{10} k < 18$ 的缔合常数 k 进行缔合相互作用;

确定所述至少一种缔合聚合物的重叠浓度 c^* ,其中

$$c^* = \frac{3M_w}{4\pi(R_g^2)^{3/2} N_A},$$

其中 M_w 是重均分子量, R_g 是回转半径,且 N_A 是阿伏伽德罗常数;

确定所述至少一种缔合聚合物在所述主体组合物中的浓度 c ,所述浓度 c 取决于待控制的物理和/或化学性质在从 $0.05c^*$ 至 $10c^*$ 之间选择;和

将所述主体组合物和此处描述的所述至少一种缔合聚合物以所选择的浓度 c 组合。

2. 如权利要求1所述的方法,其中所述浓度 c 在 $0.1c^*$ 和 $10c^*$ 之间。

3. 如权利要求1所述的方法,其中所述浓度 c 在 $0.5c^*$ 至 $2c^*$ 之间并且所述物理和/或化学性质是雾控制。

4. 如权利要求1所述的方法,其中所述浓度 c 大于或等于 $0.1c^*$ 且小于 c^* 并且所述物理和/或化学性质是燃料效率。

5. 如权利要求1或4所述的方法,其中所述浓度 c 在 $0.1c^*$ 和 $0.5c^*$ 之间并且所述物理和/或化学性质是燃料效率。

6. 如权利要求1所述的方法,其中所述浓度 c 在 $0.05c^*$ 和 c^* 之间并且所述物理和/或化学性质是减阻和/或提高的润滑。

7. 如权利要求1所述的方法,其中所述浓度 c 在 $0.1c^*$ 和 c^* 之间并且所述物理和/或化学性质是减阻和/或提高的润滑。

8. 如权利要求1所述的方法,其中所述浓度 c 大于 c^* 且小于或等于 $10c^*$ 并且所述物理和/或化学性质是将液体转化成凝胶。

9. 如权利要求1所述的方法,其中所述浓度 c 在 $2c^*$ 至 $10c^*$ 之间并且所述物理和/或化学性质是将液体转化成凝胶。

缔合聚合物以及相关的组合物、方法和体系

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求案卷号为P1173-USP的于2013年3月15日提交的题为“Associative Polymers and related Compositions Methods and Systems”的临时申请61/799,670的优先权,该申请的内容通过引用并入本文。

[0003] 领域

[0004] 本公开内容涉及缔合聚合物以及相关的组合物、方法和体系。特别地,本公开内容涉及适合于与非极性组合物的物理和/或化学性质的控制相关地使用的缔合聚合物。

[0005] 背景

[0006] 若干非极性组合物在本领域中是已知的,对于它们而言,相关的物理和/或化学性质的控制是期望的。例如,在可以用于燃烧和能量产生的烃组合物中,对性质例如雾、阻力和燃烧的控制可以是合意的。

[0007] 此外,在适合于用作油墨、杀虫剂或燃料的非极性液体烃组合物中,对性质例如雾和液滴破裂的控制可以是合意的。

[0008] 然而,尽管开发出若干方法,但那些性质的控制仍具有挑战。

[0009] 概述

[0010] 本文提供在若干实施方案中可以用作非极性组合物中的添加剂的缔合聚合物,以及相关的组合物、方法和体系。特别地,在若干实施方案中描述的本文中的缔合聚合物允许控制组合物的物理和/或化学性质,例如减阻、雾控制、润滑、燃料效率、燃烧排放、铺展和/或粘弹性性质。

[0011] 根据第一方面,描述线型或支化的缔合聚合物,其包含具有至少两个末端的线型、支化或超支化的聚合物主链以及在主链的至少两个末端中的两个或更多个末端处呈现的官能团。在缔合聚合物中,线型或支化的主链大体上可溶于非极性组合物中,并且官能团能够与另一个官能团以 $0.1 < \log_{10} k < 18$ 的缔合常数(k)进行缔合相互作用,使得每个缔合相互作用的强度小于原子之间且特别是主链原子之间的共价键的强度。在某些实施方案中,线型或支化的缔合聚合物具有等于或小于约2,000,000g/mol的总重均分子量 M_w ,和/或等于或高于约100,000g/mol的 M_w 。在某些实施方案中,另一个官能团可以存在于相同的缔合聚合物的至少两个末端的至少一个末端处。在某些实施方案中,另一个官能团存在于不同的缔合聚合物的至少一个末端处。

[0012] 根据第二方面,描述改性的非极性组合物,该改性的非极性组合物包含具有等于或小于约5的介电常数的主体组合物和本文描述的可溶于主体组合物中的至少一种缔合聚合物。特别地,在改性的非极性组合物中,本文描述的至少一种缔合聚合物可以以相对于用于至少一种缔合聚合物相对于主体组合物的重叠浓度 c^* 的从约 $0.1c^*$ 至约 $10c^*$ 的浓度被包含在主体非极性组合物中。

[0013] 根据第三方面,描述控制非极性组合物中的物理和/或化学性质的方法。该方法包括提供具有等于或小于约5的介电常数的主体组合物;提供本文描述的可溶于该主体组合物中的至少一种缔合聚合物;确定用于至少一种缔合聚合物相对于主体组合物的重叠浓度

c^* ; 确定至少一种缔合聚合物在主体组合物中的浓度 c , 该浓度 c 取决于待控制的物理和/或化学性质在从约 $0.1c^*$ 至约 $10c^*$ 之间选择; 和将主体组合物和本文描述的至少一种缔合聚合物以所选择的浓度 c 组合。

[0014] 根据第四方面, 描述提供缔合聚合物的方法。该方法包括: 提供大体上可溶于非极性组合物中并且具有至少两个末端的线型、支化或超支化的聚合物主链; 和在线型、支化或超支化的主链的至少两个末端中的两个或更多个末端处附接能够与另一个官能团以在 $0.1 < \log_{10} k < 18$ 的范围内的缔合常数(k)进行缔合相互作用的官能团, 使得每个缔合相互作用的强度小于在主链原子之间的共价键的强度。

[0015] 根据第五方面, 描述用于控制非极性组合物中的物理和/或化学性质的体系, 该体系包含在本文描述的至少一种缔合聚合物和具有等于或小于5的介电常数的至少一种主体组合物之间的至少两种。

[0016] 本文描述的缔合聚合物以及相关的材料组合物、方法和体系可以与其中期望控制非极性组合物中的物理和/或化学性质的应用相关地使用。示例性应用包括燃料、油墨、油漆、切削液、润滑剂、杀虫剂和除草剂以及人造血液、粘着的加工助剂、个人护理产品(例如, 按摩油或其他非含水组合物)和由技术人员辨别的另外的应用。另外的应用包括工业工艺, 其中非极性组合物且特别是液体非极性组合物中的流阻的减少、雾控制、润滑和/或粘弹性性质的控制是期望的。

[0017] 本公开内容的一个或更多个实施方案的细节在以下的附图和描述中陈述。其他特征、目标和优点根据描述和附图且根据权利要求将是明显的。

[0018] 附图简述

[0019] 并入且构成本说明书的一部分的附图示出本公开内容的一个或更多个实施方案, 并且连同详细描述和示例用于解释本公开内容的原理和实施方式。

[0020] 图1示出根据本文描述的实施方案的缔合聚合物的超分子结构的示意图。特别地, 图1A示出遥爪供体/受体相互作用的示意图。图1B示出遥爪自缔合相互作用的示意图。

[0021] 图2示出本文描述的缔合聚合物中的末端对末端的缔合的示意图。图2A描述示例性供体受体缔合, 图2B描述示例性自缔合。

[0022] 图3示出根据本文描述的实施方案的示例性缔合聚合物。在图3的图示中, x 和 y 可以独立地在 ≥ 1 的任何整数之间选择。 x 和 y 的总数可以在1,000至10,000之间。

[0023] 图4示出根据本文描述的实施方案的示例性官能团和相关的示例性缔合相互作用。

[0024] 图5示出本文描述的缔合聚合物的示例性架构。特别地, 在图5的图示中, a 、 b 、 c 、 d 、 n 和 e 独立地是 ≥ 1 的整数。

[0025] 图6示出本文描述的缔合聚合物和示例性链或主链部分的示例性嵌段架构。特别地, 在图6的图示中, a 、 b 、 c 、 d 、 n 、 x 和 y 独立地是 ≥ 1 的整数。

[0026] 图7示出根据本文描述的实施方案的提供本公开内容的缔合聚合物的方法的示意图。

[0027] 图8示出根据本文描述的实施方案的适合于使用链转移剂来提供本公开内容的缔合聚合物的反应的示意图。

[0028] 图9示出根据本文描述的实施方案的适于在图8中所示的反应中使用的示例性链

转移剂,并且特别地,具有内部烯烃的链转移剂基于苄基醚树枝块(benzyl ether dendron)。

[0029] 图10示出根据本文描述的实施方案使用链转移剂产生本文描述的缩合聚合物的示例性方法的示意图。

[0030] 图11示出图示430K二-TE PB(二-TE PB在本文中也称为八叔丁基酯PB)及其水解反应(在THF中)的所得聚合物的GPC踪迹的图。特别地,图11示出图示具有430,000g/mol(M_w)的主链长度和各自具有4个叔丁基酯基团的端基(在下文中表示TE基团;聚合物在下文中表示为430K二-TE PB)的遥爪1,4-PB及其水解反应(在THF中)的所得聚合物的GPC踪迹的图。所得的具有4个酸基团的端基和聚合物在下文中分别表示TA基团和430K二-TA PB(二-TA PB在本文中也称为八酸PB)。

[0031] 图12示出图示在本文中也称为二-TE PB和(430K二-TA-PB)的430K二-TE PB和430K二TA PB的1wt%的Jet-A溶液的与剪切速率成函数的粘度的图。

[0032] 图13示出图示430K八氯PB和对应的八叔胺PB的GPC踪迹的图。特别地,图13示出图示具有430,000g/mol的主链长度和各自具有4个氯基团的端基的遥爪1,4-PB以及对应的叔胺终止的聚合物(在下文中,具有4个叔胺的端基表示为TB基团,并且对应的聚合物表示为430K二-TB PB)的GPC踪迹的图。

[0033] 图14示出图示在本文中也称为430K二-TE PB、二-TA PB、二-TB PB和1:1w/w-二-TA PB/二-TB PB混合物的430K二-TE PB、二-TA PB、二-TA PB和1:1w/w的二-TA PB/二-TB PB混合物的1wt%的Jet-A溶液的与剪切速率成函数的粘度的图。

[0034] 图15示出根据本公开内容的示例性烃组合物的性质。特别地,面板A示出示例性组合物在-30℃下保持稳定持续数月,并且面板B示出脱水操作与在未处理的主体(左)中一样在该组合物(右)中快速且完全地发生。

[0035] 图16示出图示在代表性的 θ 溶剂(环己烷)和在代表性的良溶剂(甲苯)中示例性主链聚合物(聚苯乙烯)的回转半径作为其重均分子量(M_w ,以g/mol计)的函数的图。特别地,图16示出主链聚合物的作为其重均分子量(M_w ,以g/mol计)的函数的回转半径 R_g 之间的示例性关系。

[0036] 图17示出在当聚合物浓度等于重叠浓度 c^* 的情况下,本公开内容的常规线型聚合物之间的示例性相互作用的示意图。虚线代表单个聚合物的半径(官能团未示出)。特别地,图17的示意图以示例性方式示出:聚合物分子可以在以其重叠浓度 c^* 被提供时遍布整个溶液。

[0037] 图18和图19示出根据本文描述的实施方案的用于适于制备缩合聚合物的示例性CTA的示例性合成反应。

[0038] 图20和图21示出根据本文描述的实施方案的将节点连接到链和将节点连接到FG的示例性共价连接。

[0039] 图22示出根据本文描述的某些实施方案的羧基终止的遥爪1,4-PB的自缩合行为的示意图。

[0040] 图23示出测试聚合物在1-氯十二烷(CDD)和四氢化萘(TL)中的1wt%溶液的比粘度的图。图23A示出末端官能度 $N=1,2,4,8$ 对具有 $M_w \sim 220,000$ g/mol的聚合物的影响(表3.1)。由于材料在CDD和TL两者中的不溶性,数据对于八羧基端基($N=8$)是不可用的。图23B

示出在 $M_w=76,230$ 和 $430,000\text{g/mol}$ 下的 $N=4$ 的结果。图基于不同标度。

[0041] 图24示出链端官能团的数目(N)对具有 $M_w\sim 230,000\text{g/mol}$ 的遥爪缩合聚合物的溶液的比粘度的浓度依赖性的影响。图24A示出在1-氯十二烷(CDD)中的影响。图24B示出在四氢化萘(TL)中的影响。图基于不同标度。

[0042] 图25示出作为 M_w :从左到右为 $76,000\text{g/mol}$ 、 $230,000\text{g/mol}$ 和 $430,000\text{g/mol}$ 的函数的具有非缩合和缩合的链端($N=4$)的遥爪1,4-PB溶液的比粘度的浓度依赖性。每种聚合物的叔丁基酯形式的重叠浓度由浓度轴上的标记来指示,对于四氢化萘(TL)是圆形和正方形,并且对于1-氯十二烷(CDD)是三角形;对于在CDD中的76K二-TE, $c^*=1.4\text{wt}\%$ (范围之外)。实线指示对于二-TE的从 $0.2\text{wt}\%$ 至 $1.5c^*$ 的线性回归;虚线相当于实线向二-TA数据的线性部分竖直地偏移;红色用于TL并且蓝色用于CDD。

[0043] 图26示出描绘CDD溶液和TL溶液的剪切变稀行为的图。图26A示出作为 M_w : (a) $76,000\text{g/mol}$ 、(b) $M_w=230,000\text{g/mol}$ 和(c) $430,000\text{g/mol}$ 的函数的二-TA 1,4-PB以三种浓度($0.4\text{wt}\%$ 、 $0.7\text{wt}\%$ 和 $1.0\text{wt}\%$)的CDD溶液。图26B示出作为 M_w : (a) $76,000\text{g/mol}$ 、(b) $M_w=230,000\text{g/mol}$ 和(c) $430,000\text{g/mol}$ 的函数的二-TA 1,4-PB以三种浓度($0.4\text{wt}\%$ 、 $0.7\text{wt}\%$ 和 $1.0\text{wt}\%$)的TL溶液。

[0044] 图27示出具有含有端基的 $10,000\text{g/mol}$ 的1,4-PB主链的遥爪聚合物的 CDCl_3 溶液的放大的 ^1H NMR (500MHz) 光谱。图27A示出THY(胸腺嘧啶)光谱。图27B示出DAAP(二乙酰氨基吡啶)。图27C示出具有1:2的质量比的两种聚合物的混合物的光谱,该质量比代表约1:2的化学计量比。聚合物在溶液中的浓度为约 $1\text{wt}\%$ 。

[0045] 图28示出遥爪聚合物的 CDCl_3 溶液的放大的 ^1H NMR (500MHz) 光谱。图28A示出具有CA(氰酸)端基的 $M_w=50,000\text{g/mol}$ 的1,4-PB的光谱,图28B示出具有HR(Hamilton受体)端基的 $M_w=24,000\text{g/mol}$ 的1,4-PB的光谱。图28C示出具有1:1.4的质量比的两种聚合物的混合物,该质量比代表约1:2的CA:HR的化学计量比。聚合物在溶液中的浓度为约 $1\text{wt}\%$ 。

[0046] 图29示出遥爪聚合物的 CDCl_3 溶液的放大的 ^1H NMR (500MHz) 光谱。图29A示出具有TB端基的 $M_w=22,000\text{g/mol}$ 的1,4-PB的光谱。图29B示出具有TB端基的 $M_w=22,000\text{g/mol}$ 的1,4-PB和具有TA端基的 $M_w=22,000\text{g/mol}$ 的1,4-PB的两种聚合物以1:1的质量比的混合物的光谱。聚合物在溶液中的浓度为约 $1\text{wt}\%$ 。

[0047] 图30示出遥爪聚合物的 CDCl_3 溶液的放大的 ^1H NMR (500MHz) 光谱。图30A示出具有THY端基的 $M_w=288,000\text{g/mol}$ 的1,4-PB的光谱。图30B示出具有DAAP端基的 $M_w=219,000\text{g/mol}$ 的1,4-PB的光谱。图30C示出具有1:2的质量比的两种聚合物的混合物的光谱。聚合物在溶液中的浓度为约 $1\text{wt}\%$ 。

[0048] 图31示出遥爪聚合物的 CDCl_3 溶液的放大的 ^1H NMR (500MHz) 光谱。图31A示出具有CA端基的 $M_w=200,000\text{g/mol}$ 的1,4-PB的光谱。图31B示出具有HR端基的 $M_w=240,000\text{g/mol}$ 的1,4-PB的光谱。图31C示出具有1:2的质量比的两种聚合物的混合物的光谱。聚合物在溶液中的浓度为约 $1\text{wt}\%$ 。

[0049] 图32示出遥爪聚合物的 CDCl_3 溶液的放大的 ^1H NMR (500MHz) 光谱。图32A示出具有TB端基的 $M_w=250,000\text{g/mol}$ 的1,4-PB的光谱。图32B示出具有TB端基的 $M_w=250,000\text{g/mol}$ 的1,4-PB和具有TA端基的 $M_w=230,000\text{g/mol}$ 的1,4-PB的两种聚合物以1:1的质量比混合物的光谱。聚合物在溶液中的浓度为约 $1\text{wt}\%$ 。

[0050] 图33示出230K二-TE 1,4-PB、230K二-TA 1,4-PB、250K二-TB 1,4-PB、以及230K二-TA 1,4-PB和250K二-TB 1,4-PB的1:1 (w/w) 混合物的1wt%的CDD溶液在剪切速率1-3000s⁻¹下的比粘度(25℃)的标绘图。

[0051] 图34示出230K二-DE 1,4-PB、230K二-DA 1,4-PB、250K二-DB 1,4-PB、以及230K二-DA 1,4-PB和250K二-DB 1,4-PB的1:1 (w/w) 混合物的1wt%的CDD溶液在剪切速率1-3000s⁻¹下的比粘度(25℃)的标绘图。

[0052] 图35示出430K二-TE 1,4-PB、430K二-TA 1,4-PB、430K二-TB 1,4-PB、以及430K二-TA 1,4-PB和430K二-TB 1,4-PB的1:1 (w/w) 混合物的1wt%的Jet-A溶液在剪切速率1-3000s⁻¹下的比粘度(25℃)的标绘图。

[0053] 图36示出230K二-TE 1,4-PB、230K二-TA 1,4-PB和230K二-TA 1,4-PB的LAH还原得到的聚合物的GPC-LS (THF, 35℃) 踪迹。

[0054] 图37示出经由作为用于影响无VCH的COD的纯度的基准反应的COD的两阶段ROMP合成二-TE 1,4-PB的示意图。

[0055] 图38示出使用流变仪的非缔合聚合物以不同的浓度在适当的主体中的粘度的标绘图,其中,在c*下,在粘度相对于聚合物浓度的标绘图中观察到线性偏差。线性回归关于来自稀释方案和浓缩方案的数据来进行,并且两种线性拟合的交叉代表重叠浓度,c*。

[0056] 图39示出在控制组合物中的减阻中测试本文描述的缔合聚合物的实验装置的图像(见,例如,实施例13)。

[0057] 图40示出c*和M_w之间的示例性关系的标绘图,这可以被概括用于基于缔合聚合物相对于c*的期望浓度来选择在如本文描述的缔合聚合物中的主链的期望M_w。

[0058] 图41示出叔丁基酯终止的遥爪1,4-PB的两阶段合成的示意图。步骤(a):50-100当量的COD,1/30当量的第二代Grubbs催化剂,无水二氯甲烷(DCM),40℃,30-60分钟。步骤(b):用于目标M_w<300,000g/mol的1000-2000当量的COD,无水二氯甲烷(DCM),40℃,16小时;用于目标M_w>400,000g/mol的10000当量的COD,无水二氯甲烷(DCM),40℃,<10分钟。

[0059] 图42示出叔丁基酯聚合物端基的TFA水解的示意图。

[0060] 图43示出288K二-THY 1,4-PB、219K二-DAAP 1,4-PB、以及288K二-THY 1,4-PB和219K二-DAAP 1,4-PB的1:2 (w/w) 混合物的1wt%的1-氯十二烷(CDD)和十二烷溶液的比粘度(25℃)的图。

[0061] 图44示出240K二-HR 1,4-PB、200K二-CA 1,4-PB、以及240K二-HR 1,4-PB和200K二-CA 1,4-PB的1:2和2:1 (w/w) 混合物的1wt%的1-氯十二烷(CDD)和Jet-A溶液的比粘度(25℃)的图。

[0062] 图45示出经由两阶段的后聚合末端官能化反应合成二-DB 1,4-PB和二-TB 1,4-PB的示意图。

[0063] 图46示出双树枝状的叔丁基酯终止的链转移剂(CTA)的合成的示意图。图46A示出在每侧上只具有一个叔丁基酯的CTA(化合物3)的合成。

[0064] 图46B示出在每侧上只具有一个叔丁基酯的CTA(化合物10)的合成,且条件是:(a) 2.2当量的2或2', K₂CO₃, N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 80℃, 5小时;(b) 4当量的LiAlH₄, THF, 室温, 过夜;(c) 6当量的2或2', 6当量的PPh₃, 6当量的DIAD, THF, 0℃然后40℃, 过夜;(d) 8当量的LiAlH₄, THF, 室温, 过夜;(e) 12当量的3, 12当量的PPh₃, 12当量的DIAD, THF, 0℃然后40℃,

过夜。

具体实施方式

[0065] 描述基于若干实施方案允许控制非极性组合物的物理和/或化学性质的缔合聚合物和相关的材料、组合物、方法和体系。

[0066] 在本公开内容的意义上，“化学和/或物理性质”包括可测量的性质，其值描述物理体系的状态和可以只通过改变物质的化学特性来建立的任何质量。

[0067] 在本公开内容的意义上，术语“非极性组合物”指示具有等于或小于5的介电常数的组合物，该组合物可以包括不同化学性质的组合物。特别地，非极性组合物可以包括烃组合物、氟碳化合物组合物或硅酮组合物。烃组合物是其中主要组分由一种或更多种烃形成的组合物。氟碳化合物组合物是其中主要组分由一种或更多种氟碳化合物形成的组合物。硅酮组合物是其中主要组分由一种或更多种硅酮形成的组合物。

[0068] 在本文描述的实施方案中，提供缔合聚合物，所述缔合聚合物可以被添加到非极性组合物中以控制如本公开内容所示的组合物的至少一种物理和/或化学性质。特别地，可以由本文描述的缔合聚合物控制的化学和/或物理性质包括非极性组合物的减阻、雾控制、润滑、燃料效率和/或粘弹性性质。

[0069] 特别地，如本文使用的术语“减阻”是指减少对导管（例如管道）或管线中的流体的湍流中的流动的阻力，从而允许流体更有效地流动。技术人员将认识到，减阻可以被明确地描述为包括例如减少以高雷诺数的摩擦因子、减少实现给定的体积流动速率所需要的压降或减少流体阻力。特别地，减阻可以通过对于技术人员可确定的方法来测量，例如测量通过导管的流体的流动速率，和/或通过测量流过导管的流体的压力的变化。

[0070] 特别地，如本文使用的术语“雾控制”是指流体雾的性质的控制。特别地，可以被控制的性质可以包括包含流体雾的流体的液滴的大小和/或大小的分布。在某些实施方案中，控制液滴的大小和/或大小的分布可以控制流体的雾的可燃性（例如，以在发生事故的情况下通过燃料雾减少火焰的传播）。在其他实施方案中，控制液滴的大小和/或大小的分布可以增强流体在意图的表面上的沉积（例如，以减少通过远离它被应用于的土地的对流浪费的杀虫剂）。特别地，雾控制可以通过技术人员确定的技术来测量，例如当流体被转变成雾时，测量液滴的大小和大小分布。

[0071] 特别地，如本文所使用的术语“润滑”是指减少在通过如本文描述的非极性组合物分开的两个表面之间的磨损和/或运动的抑制。特别地，在某些实施方案中，可以控制非极性组合物的润滑性质，以当非极性组合物作为润滑剂被引入两个表面之间时，改善表面相对于彼此的耐磨性和/或运动（例如，改善滚珠轴承结构中的滚珠轴承的耐磨性和/或运动，或改善在引擎中的活塞的耐磨性和/或运动）。特别地，流体的润滑可以通过技术人员确定的技术来测量，例如流变学测量（例如，当使流体在它们之间的两个表面滑过彼此时，测量摩擦系数）。

[0072] 特别地，如本文所使用的术语“燃料效率”是指热效率，在该热效率下，燃料的势能被转换成动能和/或通过燃料进行的在化学转变中的功（例如，燃料在引擎中的燃烧）。特别地，燃料效率可以由技术人员确定的技术来测量，例如测量通过燃料的化学转变所做的功的量（例如，当燃烧给定体积的燃料时，测量引擎可以提供的行驶的英里数）。

[0073] 特别地,如本文所使用的术语“粘弹性性质”是指其中非极性组合物对外部应力例如变形的反应的方式,其中非极性流体呈现出粘性响应(例如,在非极性组合物已经被施加的应力扭曲后,产生该非极性组合物的永久应变)和弹性响应(在施加应力期间使非极性组合物变形,并且在除去应力后恢复到原始形状)的组合。特别地,粘弹性性质可以由技术人员确定的方法来测量,例如流变学测量(例如,测量非极性组合物的储存模量和损耗模量)。

[0074] 在缔合聚合物中,线型或支化的主链大体上可溶于非极性组合物中。本文中关于聚合物和非极性组合物所使用的术语“大体上可溶的”指示聚合物主链溶解在非极性液体中的能力。因此,当聚合物主链和非极性组合物具有相似的Hildebrand溶解度参数(δ)时,如本文描述的缔合聚合物的主链可以大体上可溶于非极性组合物中,该Hildebrand溶解度参数(δ)是内聚能密度的平方根:

$$[0075] \quad \delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}}$$

[0076] 其中 ΔH_v 等于蒸发热, R 是理想气体常数, T 是温度,且 V_m 是摩尔体积。特别地,聚合物和非极性组合物之间的相似的溶解度参数可以在它们的溶解度参数之间的差的绝对值小于约 $1(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 时被发现(另见本文的表3-5)。技术人员将认识到,可以验证主链溶解于非极性组合物中的能力,例如,通过将一定量的待用作缔合聚合物的主链的均聚物或共聚物放置在如本文描述的主体液体中,并且在技术人员确定的温度和搅动的适当条件下观察它是否溶解。

[0077] 在某些实施方案中,当溶解度参数的差引起约0.5或更小的Flory-Huggins相互作用参数(χ)时,如本文描述的缔合聚合物的主链可以大体上可溶于非极性组合物中。特别地, χ 可以通过以下的经验关系确定:

$$[0078] \quad \chi = \chi_s + \chi_H \approx 0.34 + \frac{V_0}{RT}(\delta_1 - \delta_2)^2$$

[0079] 其中 χ_s 是缔合聚合物和非极性组合物之间的相互作用的熵部分(一般被分配为0.34的经验值,这对于技术人员将是明显的), χ_H 是相互作用的焓部分, v_0 是非极性组合物的摩尔体积, δ_1 是聚合物的溶解度参数,且 δ_2 是主体的溶解度参数。另外的示例性经验溶解度参数是技术人员确定的(见,例如,[参考文献1],以及本领域技术人员已知或确定的其他可用的参考文献)。根据本公开内容的缔合聚合物的主链与示例性非极性组合物的示例性溶解度确定被报道在实施例12中。类似地,技术人员可以通过应用使用用于特定非极性组合物的特定溶解度参数的相同计算来确定其他缔合聚合物主链是否将大体上可溶于其他非极性组合物。

[0080] 在本文描述的实施方案中,缔合聚合物是具有非极性主链和在非极性主链的末端处并且特别地在非极性主链的两个或更多个末端处呈现的官能团的聚合物。

[0081] 在缔合聚合物中,能够与彼此缔合的官能团和/或待被添加至相同的非极性组合物的其他缔合聚合物中的对应的官能团可以以 $0.1 < \log_{10} k < 18$ 的缔合常数(k)缔合,使得每个缔合相互作用的强度小于主链原子之间的共价键的强度。

[0082] 如本文所使用的术语“官能团”指示分子结构内的特定的原子基团,该特定的原子基团负责该结构的特征性物理和/或化学反应,并且特别是该结构的物理和/或化学缔合相互作用。如本文所使用,术语“对应的官能团”或“互补官能团”是指可以与另一个官能团反

应、并且特别是物理地或化学地缔合的官能团。因此，彼此可以反应、并且特别是物理地或化学地缔合的官能团可以被称为对应的官能团。在本文描述的某些实施方案中，待被添加至相同的非极性组合物的聚合物的官能端基在本公开内容的意义上是对应的官能团。

[0083] 特别地，示例性官能团可以包括诸如羧酸、胺和醇的基团，并且还包括分子诸如，例如二乙酰氨基吡啶、胸腺嘧啶、Hamilton受体（见，例如[参考文献2]）、三聚氰酸和技术人员确定的其他分子。特别地，示例性官能团中的某些可以形成互补官能团的对，例如，羧酸与其他羧酸、羧酸与胺、醇与胺、醇与羧酸、二乙酰氨基吡啶与胸腺嘧啶、Hamilton受体与三聚氰酸、以及技术人员确定的其他的互补官能团的对（见，例如，图4）。

[0084] 特别地，在某些实施方案中，如本文描述的官能团可以通过将其他官能团在如本文描述的多个适当末端处安装到缔合聚合物的主链上来合成，并且根据技术人员确定的方法转变（见，例如[参考文献3]）。特别地，在那些实施方案中的某些中，安装可以在缔合聚合物的至少两个末端中进行。更特别地，在聚合物的末端处的安装可以通过将官能团安装在聚合物主链的末端单体上或安装在从末端单体的大约1个至100个单体的范围内的内部单体上来进行。

[0085] 特别地，在某些实施方案中，本文描述的缔合聚合物的至少两个末端识别缔合聚合物的线型、支化或超支化的聚合物主链中的至少两个位置，该至少两个位置由具有至少2,000个主链键的内部跨度或具有不小于100,000g/mol的重均摩尔质量的在官能团之间的内部跨度分开。在本文描述的实施方案中，进行安装，使得官能团呈现在聚合物上。

[0086] 如本文所使用的关于化合物或官能团的术语“呈现”和“呈现的”指示进行附接以保持如被附接的化合物或官能团的化学反应性。如本文所使用的术语“附接”或“附接的”是指通过键、连接物、力或连系物连接或联合，以便将两个或更多个部件保持在一起，这涵盖直接附接或间接附接，其中，例如，第一分子直接结合到第二分子或材料，或一个或更多个中间分子被布置在第一分子和第二分子或材料之间。

[0087] 特别地，在聚合物主链的“末端处”呈现的基团可包括附接到聚合物的末端单体或附接到从聚合物的末端单体的小于100个单体的单体的基团。

[0088] 在各种实施方案中，本文描述的缔合聚合物的官能端基能够以供体/受体缔合和/或以自身-对-自身的缔合来缔合（图1和图2）。在供体/受体缔合中，供体和受体可以是化学计量的（例如，相等数目的供体和受体官能团）或非化学计量的（例如，比受体基团更多的供体基团，或反之亦然）。

[0089] 在各种实施方案中，自缔合聚合物、主链可以是线型或支化的，并且遵循官能端基的缔合，自缔合聚合物可以形成各种超分子架构（见实施例1）。特别地，在某些实施方案中，主链长度可以使得对于单独的链，主链具有250,000g/mol以及更多的重均分子量。

[0090] 更特别地，在各种实施方案中，主链可以是在缔合官能端基之间提供大量柔性重复单元的非极性的线型、支化或超支化的聚合物或共聚物（例如，被取代的或未被取代的聚二烯例如聚（丁二烯）（PB）和聚（异戊二烯）、以及被取代的或未被取代的聚烯烃例如聚异丁烯（PIB）和乙烯-丁烯共聚物、聚（降冰片烯）、聚（辛烯）、聚苯乙烯（PS）、聚（硅氧烷）、具有烷基侧链的聚丙烯酸酯、聚酯和/或聚氨基甲酸酯）。在某些实施方案中，缔合聚合物的重均摩尔质量（ M_w ）可以等于或小于约2,000,000g/mol，并且特别地可以在约100,000g/mol和约1,000,000g/mol之间。

[0091] 特别地,在某些实施方案中,可以选择主链和官能端基以具有缔合聚合物中的大于约1000:1的碳原子与杂原子的比率。例如,在某些实施方案中,技术人员可以确保杂原子含量如此低(例如,大于10,000:1)以致不影响燃烧(例如,通过燃烧含有某些缔合聚合物的燃料组合物所产生的排放)。在某些实施方案中,缔合聚合物可以包含如在图6中示意性地示出的在主链内并且因此在不限于聚合物主链的一个或多个末端处的官能团的位置中的官能团,同时仍保持大于约1000:1的碳原子与杂原子的比率。

[0092] 在特定实施方案中,本文描述的缔合聚合物可以具有式[[FG-链]-[节点]]_n(I)的结构单元和任选地式[[节点]-[链]]_m(II)的结构单元

[0093] 其中:

[0094] FG是官能团,所述官能团可以包括一个或多个缔合部分,使得该官能团能够以在 $0.1 < \log_{10} k < 18$ 的范围内的缔合常数(k)彼此进行缔合相互作用,使得每个缔合相互作用的强度小于主链原子之间的共价键的强度;

[0095] 链是大体上可溶于非极性组合物中的非极性聚合物,该聚合物具有式:

[0096] $R_1-[A]_n-R_2$ (III)

[0097] 其中:

[0098] A是化学部分,并且特别地是有机部分;

[0099] R_1 和 R_2 独立地选自任何基于碳的基团或有机基团;且

[0100] n是 ≥ 1 的整数;

[0101] 节点是连接至少一个第一链的 R_1 和 R_2 中的一种与至少一个第二链的 R_1 和 R_2 中的一种的共价连接部分;

[0102] 并且其中:

[0103] 聚合物的不同结构单元的FG、链和节点可以相同或不同。

[0104] 在本文描述的某些实施方案中,FG指示能够与另一种合适的官能团进行缔合相互作用的官能团,因此,在缔合官能团之间的相互作用的缔合常数(k)在 $0.1 < \log_{10} k < 18$ 的范围内,并且特别地在 $4 < \log_{10} k < 14$ 的范围内,使得每个单独的相互作用的强度小于主链原子之间的共价键的强度。特别地,在某些实施方案中,如本文所描述,可以选择FG以具有适合于缔合聚合物在非极性组合物中的相对于 c^* 的给定浓度的缔合常数。例如,技术人员将认识到,如果缔合聚合物的浓度高(例如,大于 $3c^*$),较低的 $\log_{10} k$ 值(例如,约4至约6)可以是合适的,较高的 $\log_{10} k$ 值(例如,约6至约14)也可以这样。此外,技术人员将认识到,如果缔合聚合物的浓度低(例如,小于 $0.5c^*$),较高的 $\log_{10} k$ 值(例如,约6至约14)可以是合适的。

[0105] 示例性FG包括可以通过以下缔合的FG:同核氢键结合(例如,羧酸、醇)、异核氢键供体-受体配对(例如,羧酸-胺)、路易斯类型的酸-碱配对(例如,过渡金属中心-电子对供体配体例如钪(II)和吡啶、或铁和四乙酸、或技术人员确定的作为参与金属-配体相互作用或金属-螯合物相互作用的部分的其他)、带电物质之间的静电相互作用(例如,四烷基铵-四烷基硼酸盐)、 π 酸/ π 碱或四极相互作用(例如,芳烃-全氟芳烃)、电荷转移络合物形成(例如,卟啉-硝基芳烃)、以及这些相互作用的组合(例如,蛋白质、生物素-抗生物素蛋白)。多于一种类型的FG可以存在于给定的聚合物结构中。

[0106] 在某些实施方案中,FG可以选自二乙酰氨基吡啶基团、胸腺嘧啶基团、Hamilton受体基团(见,例如[参考文献2])、三聚氰酸基团、羧酸基团、伯胺基团、仲胺基团或叔胺基团、

伯醇基团、仲醇基团或叔醇基团以及技术人员确定的其他基团。

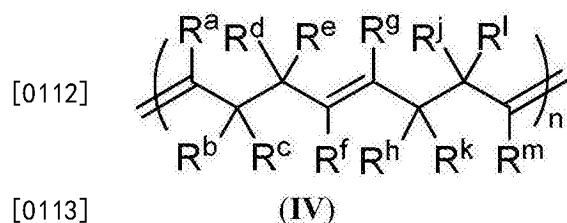
[0107] 在式(I)和式(II)的结构单元中,链可以是大体上可溶于具有等于或小于5的介电常数的液体主体中的聚合物主链。此类链可以包括例如聚二烯例如聚(丁二烯)、聚(异戊二烯);聚烯烃例如聚异丁烯、聚乙烯、聚丙烯和技术人员确定的其他 α 烯烃的聚合物;聚(苯乙烯)、聚(丙烯腈)、聚(乙酸乙烯酯)、聚(硅氧烷)、它们的被取代的衍生物;以及这些物质的共聚物。

[0108] 在式(I)和式(II)的结构单元中,节点可以是在一个或更多个、并且特别是在两个或更多个[FG-链]单元之间的连接单元,使得总分子结构大体上被FG物质终止(例如,多个链末端具有从链末端的少于100个重复单元的FG)。在某些实施方案中,最简单的此类聚合物是线型遥爪;两个[FG-链]单元,其中它们的链在节点处被末端-对-末端地连接:[FG-链]-节点-[链-FG]或FG-链-FG。也可以使用可选择的支化的、超支化的、星形、刷状、部分交联的或其他多臂聚合物结构,条件是末端和/或聚合物链的其他区域根据本公开内容被官能化。特别地,技术人员将从本公开内容的阅读中理解到,根据本公开内容的术语“官能化的”可以理解为意指官能团可以在聚合物链或其他聚合物结构的末端处,或在聚合物链内的不同区域处(见,例如,图5-6)。

[0109] 特别地,在某些情况下,节点可以包括一个或更多个FG单元,使得某种缔合官能度存在于内部聚合物结构中。节点通过任何共价结合基团例如有机基团、硅氧烷基团和由技术人员确定的另外的基团形成。特别地,节点可以通过合适的共价键连接两个或更多个链,并且更特别地形成支化聚合物,其中节点可以连接两个到10个链- $\{ \text{节点} \} \{ \text{链} \}$ -(II)(见,例如,图5)。多于一种类型的节点可以存在于给定的聚合物结构中。

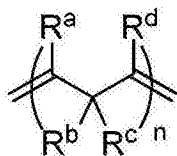
[0110] 特别地,在某些实施方案中,链可以具有式 $R_1[A]_nR_2$ (III),其中A是适于用作单体的化学部分,并且n可以是等于或大于200、并且特别地等于或大于800的整数。在某些实施方案中,特定的A可以是二烯、烯烃、苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯、二氯二甲基硅烷、四氟乙烯、酸、酯、酰胺、胺、缩水甘油醚、异氰酸酯以及由技术人员确定的另外的单体。特别地,技术人员将认识到,用作单体的特定部分可以产生适于与特定类型的非极性组合物组合的聚合物主链。例如,苯乙烯单体、烯烃单体、并且特别是二烯单体可以形成用于非常非极性组合物(例如,具有1.5-2.5的介电常数的组合物)的聚合物;酰胺、酯、环氧基和氨基甲酸乙酯可以形成用于具有稍微较大的介电常数(例如,在2.5-5的范围内)的非极性组合物的聚合物;并且氟碳化合物单体和硅酮单体可以形成用于氟介质的聚合物。技术人员将理解,另外的类型的单体将适于其他类型的非极性组合物。

[0111] 在某些实施方案中,式(III)中的A可以是式(IV)的部分:

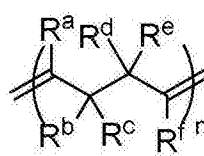


[0114] 其中 R^a - R^m 独立地选自氢、 C_1 - C_{12} 被取代的或未被取代的烷基、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基和芳基,并且n在20-20,000的范围内,并且特别地在从1000-10,000的范围内。

[0115] 在某些实施方案中,式(III)中的A可以是式(V)–(VIII)的部分:

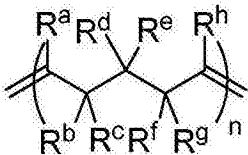


(V)

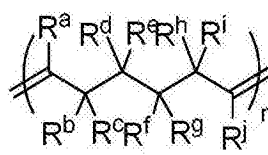


(VI)

[0116]



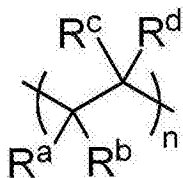
(VII)



(VIII)

[0117] 其中 R^a – R^i 独立地选自由氢、 C_1 – C_{12} 被取代的或未被取代的烷基、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基和芳基组成的组,并且 n 为1000–20,000。

[0118] 在某些实施方案中,式(III)中的A可以是式(IX)的部分:

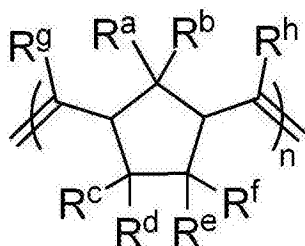


[0119]

(IX)

[0120] 其中 R^a – R^d 独立地选自由氢、 C_1 – C_{12} 被取代的或未被取代的烷基、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基和芳基组成的组,并且 n 为1000–40,000。

[0121] 在某些实施方案中,式(III)中的A可以是式(X)的部分:

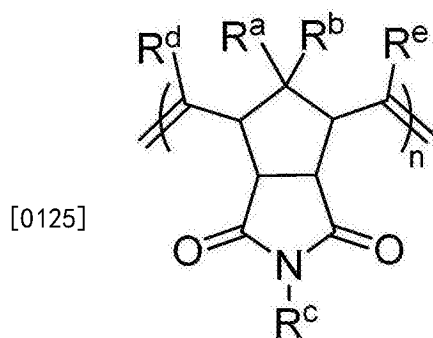


[0122]

(X)

[0123] 其中 R^a – R^h 独立地选自由氢、 C_1 – C_{12} 被取代的或未被取代的烷基、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基和芳基组成的组,并且 n 为1000–20,000。

[0124] 在某些实施方案中,式(III)中的A可以是式(XI)的部分:



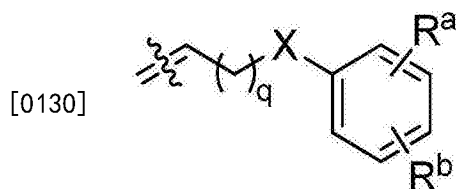
(XI)

[0126] 其中 R^a - R^e 独立地选自由氢、 C_1 - C_{12} 被取代的或未被取代的烷基、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基和芳基组成的组,并且 n 为1000-20,000。

[0127] 在式(III)的节点的实施方案中, R_1 和 R_2 可以是独立地选择的并且能够形成共价键的化学部分。在某些实施方案中,节点可以包括官能团例如全部由技术人员确定的芳烃、全氟芳烃、含氧基团、含氮基团和含磷和硫的基团。特别地,适于节点的官能团可以包括羧酸、胺、三芳基磷、叠氮化物、乙炔、磺酰叠氮、硫代酸和醛。特别地,例如,在形成在节点和链之间并且可能在节点和官能团之间的共价连接中,可以选择第一化学部分和第二对应的化学部分以包括以下结合配偶体(binding partner):羧酸基团和胺基团、磺酰叠氮和硫代酸、以及醛和伯胺。另外的化学部分可以由技术人员在阅读本公开内容后确定。也参考实施例11的示例性节点。

[0128] 在某些实施方案中, R_1 和/或 R_2 可以独立地是被取代的或未被取代的次甲基或亚甲基。

[0129] 在某些实施方案中,其中A是式(IV)-(VIII)、(X)或(XI)的部分, R_1 和/或 R_2 可以是式(XII)的部分:



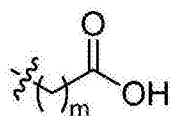
(XII)

[0132] 其中:

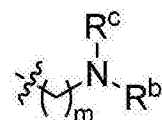
[0133] q 是1至18;

[0134] X 选自由 CH_2 、O和S组成的组;且

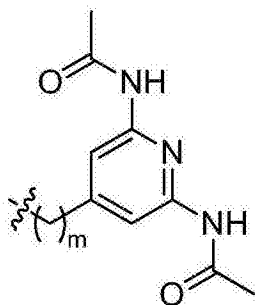
[0135] R^a 和 R^b 独立地是氢和/或式XIII-XVIII的部分:



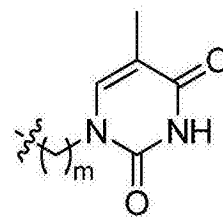
(XIII)



(XIV)

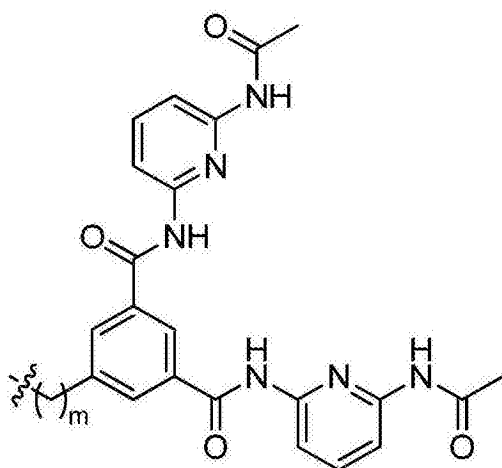


(XV)

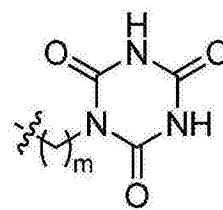


(XVI)

[0136]



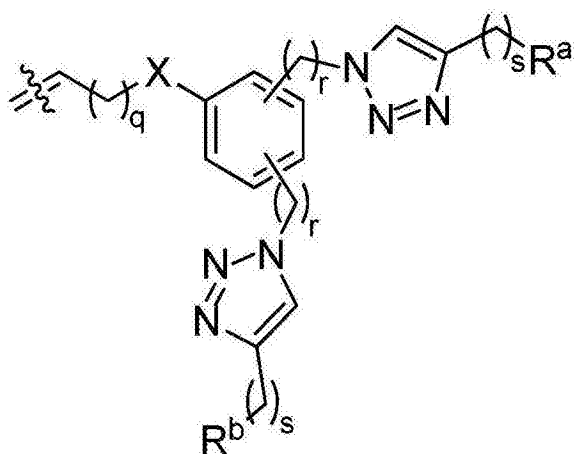
(XVII)



(XVIII)

[0137] 条件是R^a和/或R^b中的至少一种不是氢。[0138] 在某些实施方案中,其中A是式(IV)-(VIII)、(X)或(XI)的部分,R₁和/或R₂可以是式(XX)的部分:

[0139]

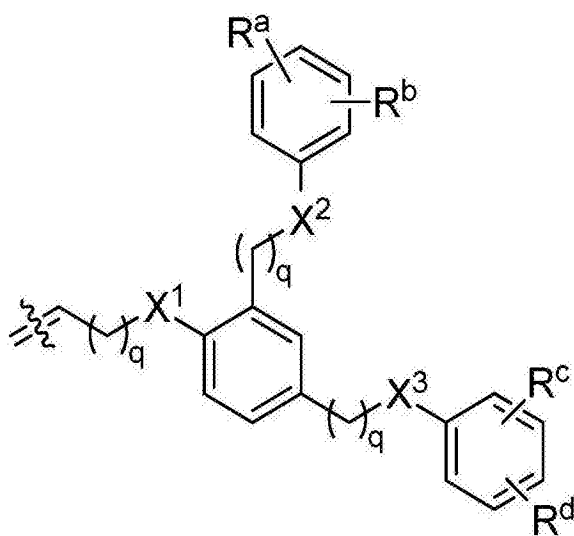


(XX)

[0140] 其中：

[0141] q 是1至18；[0142] X 选自由 CH_2 、 O 和 S 组成的组；且[0143] R^a 和 R^b 独立地是如本文描述的式 (XIII) – (XVIII) 的部分。[0144] 在某些其他实施方案中，其中A是式 (IV) – (VIII)、(X) 或 (XI) 的部分， R_1 和/或 R_2 可以是式 (XX) 的部分：

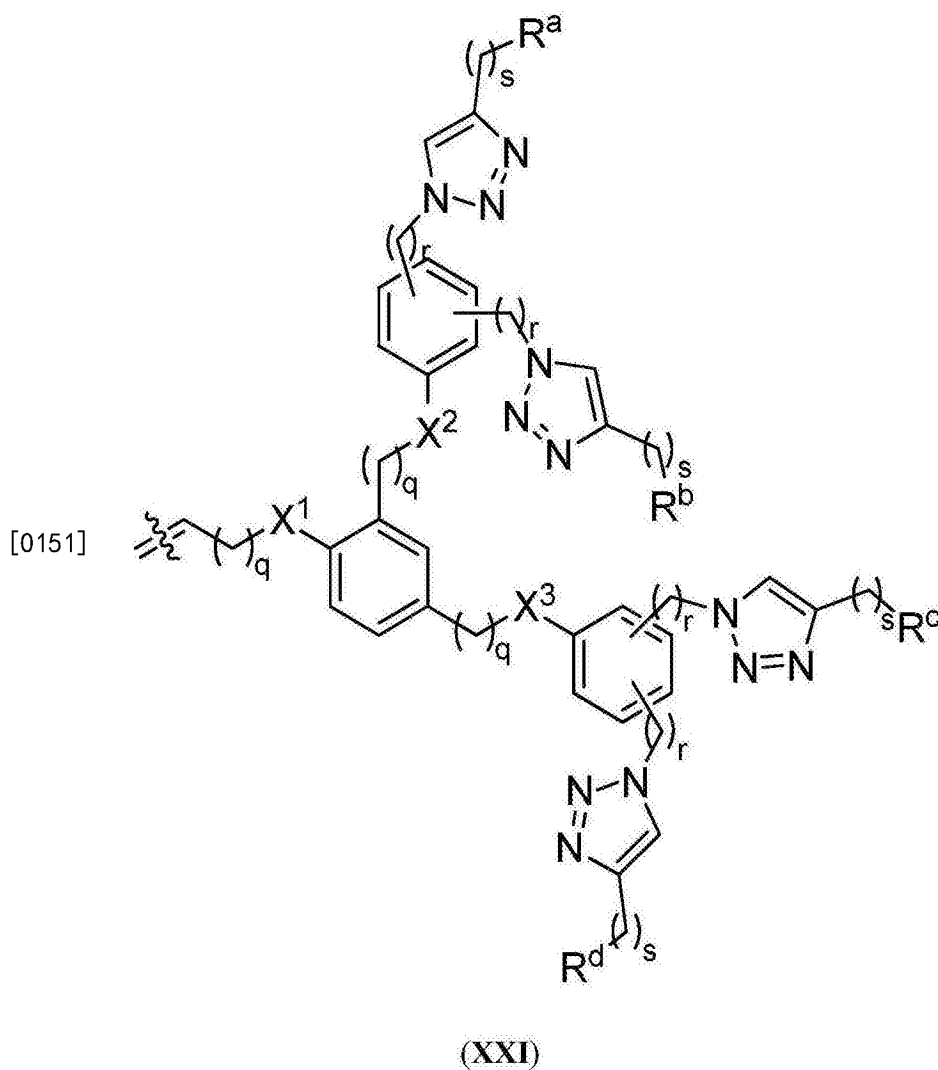
[0145]



(XX)

[0146] 其中：

[0147] q 是1至18；[0148] X^1 、 X^2 和 X^3 独立地选自由 CH_2 、 O 和 S 组成的组；且[0149] R^a – R^d 独立地是氢和/或如本文描述的式 (XIII) – (XVIII) 的部分；条件是 R^a 、 R^d 、 R^c 和/或 R^b 中的至少一种不是氢。[0150] 在某些其他实施方案中，其中A是式 (IV) – (VIII)、(X) 或 (XI) 的部分， R_1 和/或 R_2 可以是式 (XXI) 的部分：



[0152] 其中：

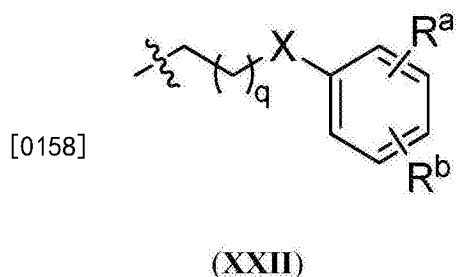
[0153] q、r和s独立地是1至18；

[0154] X¹、X²和X³独立地选自由CH₂、O和S组成的组；且

[0155] R^a-R^d独立地是氢和/或如本文描述的式(XIII)-(XVIII)的部分；条件是R^a、R^b、R^c和/或R^d中的至少一种不是氢。

[0156] 在某些实施方案中，节点还可以呈现用于与FG结合的另外的基团，该FG可以根据某些实施方案在节点处被引入。在某些实施方案中，节点包括有机部分，在某些实施方案中，节点包括非有机部分，例如[Si-O]和由技术人员确定的另外的部分。

[0157] 在某些实施方案中，其中A是式(IX)的部分，R₁和/或R₂可以是式(XXII)的部分：



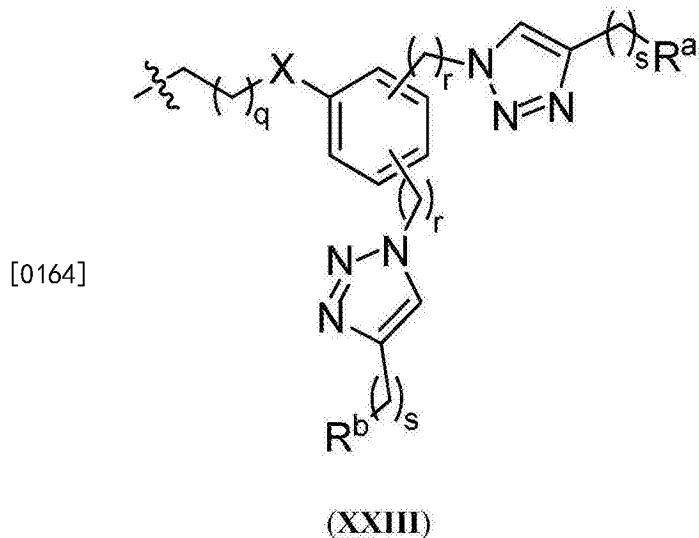
[0159] 其中：

[0160] q是1至18;

[0161] X选自由CH₂、O和S组成的组;且

[0162] R^a和R^b独立地是H和/或如本文描述的式(XIII)–(XVIII)的部分;条件是R^a和/或R^b中的至少一种不是H。

[0163] 在某些实施方案中,其中A是式(IX)的部分,R₁和/或R₂可以是式(XXIII)的部分:



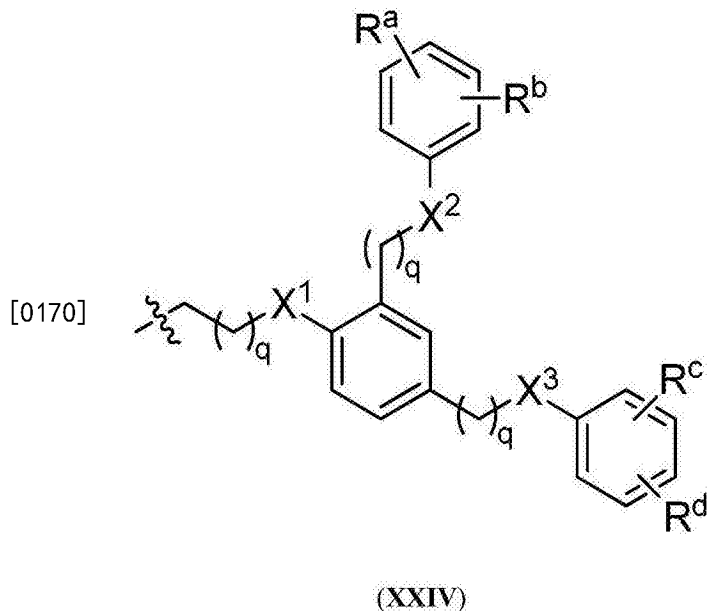
[0165] 其中:

[0166] q是1至18;

[0167] X选自由CH₂、O和S组成的组;且

[0168] R^a和R^b独立地是如本文描述的式(XIII)–(XVIII)的部分。

[0169] 在某些其他实施方案中,其中A是式(IX)的部分,R₁和/或R₂可以是式(XXIV)的部分:



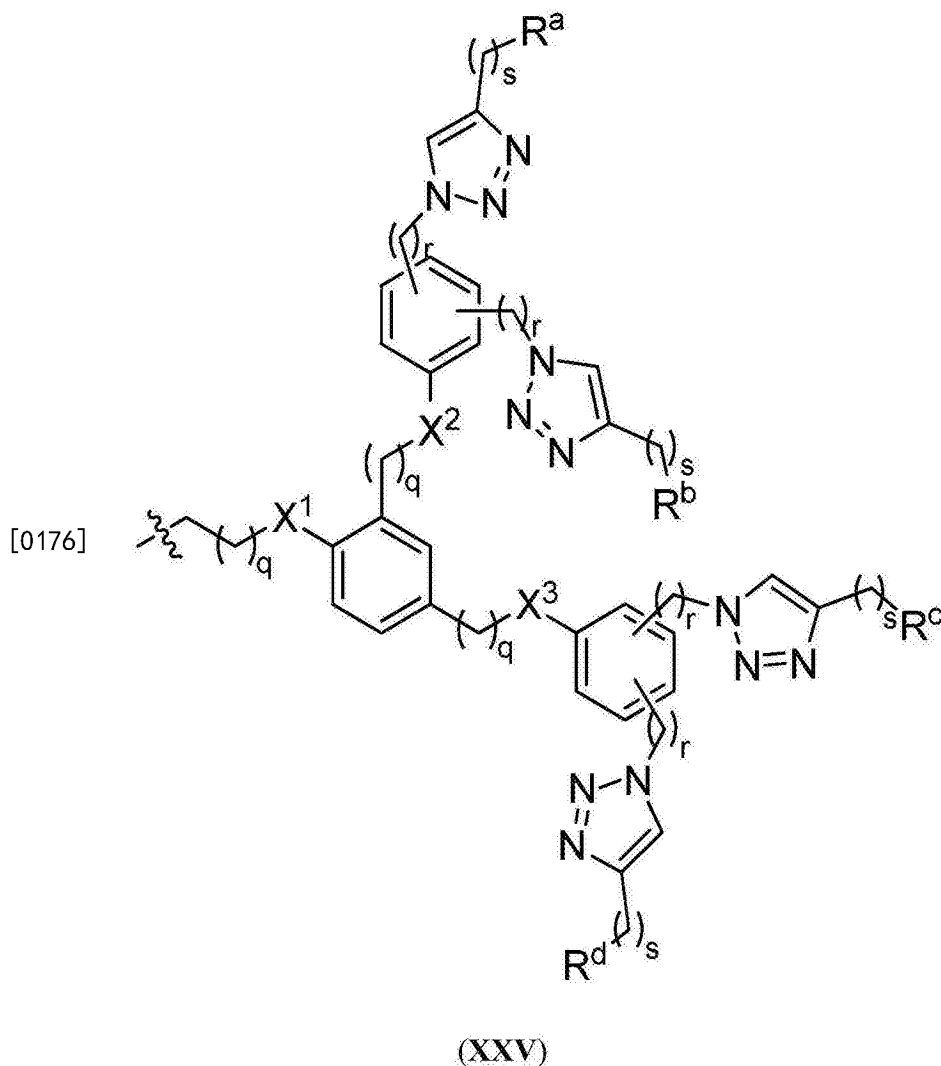
[0171] 其中:

[0172] q是1至18;

[0173] X¹、X²和X³独立地选自由CH₂、O和S组成的组;且

[0174] R^a - R^d 独立地是H和/或如本文描述的式(XIII)-(XVIII)的部分;条件是 R^a 、 R^b 、 R^c 和/或 R^d 中的至少一种不是H。

[0175] 在某些其他实施方案中,其中A是式(IX)的部分, R_1 和/或 R_2 可以是式(XXV)的部分:



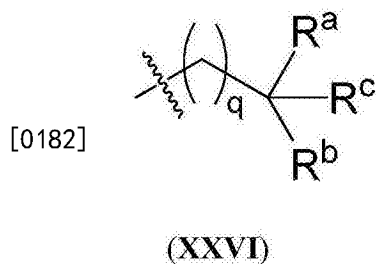
[0177] 其中:

[0178] q 、 r 和 s 独立地是1至18;

[0179] X^1 、 X^2 和 X^3 独立地选自自由 CH_2 、O和S组成的组;且

[0180] R^a - R^d 独立地是H和/或如本文描述的式(XIII)-(XVIII)的部分;条件是 R^a 、 R^b 、 R^c 和/或 R^d 中的至少一种不是H。

[0181] 在某些其他实施方案中,其中A是式(IX)的部分, R_1 和/或 R_2 可以是式(XXVI)的部分:



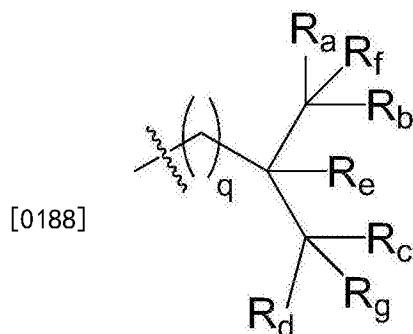
[0183] 其中：

[0184] q 是1-18；

[0185] R^a - R^b 独立地是H和/或如本文描述的式 (XIII) - (XVIII) 的部分；且

[0186] R^c 是氢或 C_1 - C_{12} 被取代的或未被取代的烷基；条件是 R^a 、 R^b 和/或 R^c 中的至少一种不是H。

[0187] 在某些其他实施方案中，其中A是式 (IX) 的部分， R_1 和/或 R_2 可以是式 (XXVII) 的部分：



(XXVII)

[0189] 其中：

[0190] q 是1-18；

[0191] R^a - R^d 独立地是H和/或如本文描述的式 (XIII) - (XVIII) 的部分；且

[0192] R^f - R^g 独立地是氢或 C_1 - C_{12} 被取代的或未被取代的烷基；条件是 R^a 、 R^b 、 R^c 和/或 R^d 中的至少一种不是H。

[0193] 特别地，在某些实施方案中，[链-节点]节段具有等于或大于10,000g/mol的平均摩尔质量。在某些实施方案中，在FG之间的[链-节点] $_m$ 的跨度具有>50,000g/mol的平均摩尔质量(特别是当分散于主体组合物中时，尽管期望“疏溶剂的”FG)。在某些实施方案中，分子的最大跨度可以等于或小于500,000g/mol(例如，当期望对剪切降解的阻力时)。在某些实施方案中，表示为重均分子量的分子的最大跨度可以等于或小于1,000,000g/mol。

[0194] 在某些实施方案中，本文描述的缔合聚合物可以是遥爪聚合物。

[0195] 在某些实施方案中，本文描述的缔合聚合物具有 $M_w < 2,000,000$ g/mol的并且特别地可以在100,000g/mol和1,000,000g/mol之间的总聚合物分子量。在某些实施方案中，节点之间的最大跨度小于500,000g/mol，特别是当缔合聚合物为支化聚合物时。在某些实施方案中，本文描述的缔合聚合物可以具有含有以小于1个杂原子每1000个碳存在的杂原子(即，除C或H之外)的原子组成。在某些实施方案中，杂原子主要处于与官能团相联系。

[0196] 在某些实施方案中，本文描述的缔合聚合物可以具有显著的不饱和水平(例如，具有小于1.8的H与C的比率)，这可以改善低温液体行为。然而，全饱和的链也可以被认为是有效的且被包括在本公开内容的范围内。

[0197] 在本文描述的各种实施方案中，本公开内容的缔合聚合物遵循具有 $0.1 < \log_{10} k < 18$ 的缔合常数(k)的FG的相互作用可以相互作用以形成超分子结构。

[0198] 特别地，在超分子结构的实施方案中，FG缔合可以归因于例如在缔合聚合物之间的能够使离散数目的分子亚单元或组分被组装的可逆的非共价相互作用，且通常单独的相

互作用强度小于共价键的强度。示例性相互作用包括,例如自缔合氢键(H-键)、供体-受体H-键、布朗斯特(Brønsted)或路易斯酸-碱相互作用、静电相互作用、 π 酸/ π 碱或四极相互作用、电荷转移络合物形成或其他超分子相互作用。

[0199] 在本文描述的各种实施方案中,本公开内容的缔合聚合物可以与非极性组合物相关地使用以控制组合物的物理和/或化学性质。特别地,在某些实施方案中,非极性组合物包括本文描述的主体组合物和至少一种缔合聚合物。

[0200] 如本文所使用,术语“主体”和“主体组合物”是指其中试图控制物理和/或化学性质的非极性组合物中的主要组分。特别地,主体或主体组合物可以是单种物质例如像己烷或苯的溶剂,或主体或主体组合物可以是作为混合物的物质,例如汽油、柴油、橄榄油或煤油。主体或主体组合物还可以是诸如油漆或油墨的混合物。

[0201] 特别地,在本文描述的非极性组合物中,一系列主体可以具有小于5的介电常数,其中具有小于2.5的介电常数的主体特别良好地适合于本文描述的应用,正如技术人员在阅读本公开内容后将会理解。具有上文提到的介电常数的非极性组合物涵盖与应用有关的宽范围的液体,该液体包括燃料(例如,汽油、煤油、喷气燃料和由技术人员确定的另外的燃料)、食物和药物(例如,橄榄油、亚麻籽油、蓖麻油和由技术人员确定的另外的食物)、用作清洁流体的溶剂(例如,松脂、甲苯和由技术人员确定的另外的溶剂)以及粘合剂制剂(例如,蒔烯和由技术人员确定的另外的制剂)。

[0202] 在本公开内容的非极性组合物的实施方案中,给定主体的介电常数将随着温度而变化,这可以由本领域的技术人员来考虑。

[0203] 具有小于5的介电常数的示例性非极性组合物、并且特别是主体液体在下表(表1A)中示出。该表还提供可以被认为是不利于本文描述的改性的非极性组合物的示例性主体(见表1B)。

[0204] 表1A

条目	流体	温度/℃	介电常数 ε
示例性有利的主体			
1	苯	20	2.3
2	二硫化碳		2.64
3	四氯化碳	20	2.23
4	蓖麻油	15.6	4.7
5	氯仿	20	4.8
[0205] 6	棉籽油		3.1
7	枯烯	20	2.4
8	癸烷	20	2
9	十二烷	20	2
10	醚	20	4.3
11	氟制冷剂 R-12	25	2
12	氟制冷剂 R-22	25	2
13	呋喃	25	3
[0206] 表1A			

条目	流体	温度/℃	介电常数 ε
示例性有利的主体			
14	汽油	21.1	2
15	庚烷	20	1.9
16	己烷	-90	2
17	喷气燃料	21.1	1.7
18	煤油	21.1	1.8
19	亚油酸	0	2.6-2.9
20	亚麻籽油		3.2-2.5
21	萘	20	2.5
22	辛烷	20	2
23	橄榄油	20	3.1
24	棕榈酸	71.1	2.3
25	戊烷	20	1.8
26	苯酚	10	4.3
27	蒎烯	20	2.7
28	苯乙烯	25	2.4
29	萜品烯	21.1	2.7
30	甲苯		2.0-2.4
31	松脂(木)	20	2.2
32	真空(通过限定)		1
32.1	环己烷		2.0
32.2	液体甲烷	-280	1.7
32.3	液体丁烷	-1	1.4
32.4	重油		3
32.5	石油		2.1

[0207]

[0208]

表1A

条目	流体	温度/℃	介电常数 ϵ
[0209] 示例性有利的主体			

32.6	液体沥青		2.5–3.2
------	------	--	---------

[0210] 表1B

条目	流体	温度/℃	介电常数 ϵ
示例性不利的主体			

33	丙酮	25	20.7
----	----	----	------

34	醇, 乙基(乙醇)	25	24.3
----	-----------	----	------

35	醇, 甲基(甲醇)	20	35.1
----	-----------	----	------

36	醇, 丙基	20	21.8
----	-------	----	------

37	氨(水)	20	15.5
----	------	----	------

38	苯胺	20	7.3
----	----	----	-----

[0211] 39	甲酚	17.2	10.6
-----------	----	------	------

40	乙胺	21.1	6.3
----	----	------	-----

41	乙二醇	20	37
----	-----	----	----

42	糠醛	20	42
----	----	----	----

43	甘油(Glycerine)		47.68
----	---------------	--	-------

44	甘油(Glycerol)	25	42.5
----	--------------	----	------

45	乙醇	25	13.3
----	----	----	------

46	肼	20	52
----	---	----	----

47	吡啶	20	12
----	----	----	----

[0212] 特别地,在某些实施方案中,具有等于或小于约5的介电常数的主体组合物是戊烷、己烷、环己烷、苯、甲苯、氯仿和乙醚。在可以用于燃料应用的某些实施方案中,主体组合物还可以具有小于5的介电常数,包括液化石油气、液体甲烷、丁烷、汽油、煤油、喷气燃料和柴油燃料。

[0213] 在实施方案中,本文描述的聚合物介电常数还可以提供它们与在上文指示的范围内的选择的非极性组合物的相容性的指示。例如参照下表(表2)中提供的示例性列表。

[0214] 表2

[0215]

塑料材料	介电常数 -ε-
乙缩醛	3.7-3.9
丙烯酸	2.1-3.9
ABS*	2.9-3.4
聚丁二烯	约 2
聚碳酸酯	2.9-3.8
聚酯, TP	3.0-4.5
聚丙烯	2.3-2.9
聚砒	2.7-3.8
聚二甲基硅氧烷(硅酮橡胶)	3.0-3.2
聚苯硫醚	2.9-4.5
聚丙烯酸酯	2.6-3.1
*ABS 是丙烯腈丁二烯橡胶	

[0216] 特别地,在某些实施方案中,对于被确定具有在本文公开的阈值内的介电常数的给定主体,选择大体上可溶于根据本公开内容的主体中的本文描述的至少一种缔合聚合物。

[0217] 特别地,用于给定主体的适当的缔合聚合物可以关于本公开内容由技术人员确定。例如,大体上可溶于主体组合物中的主链可以通过比较聚合物主链和主体组合物的溶解度参数(δ)以及通过根据本文描述的计算从溶解度参数确定Flory-Huggins相互作用参数(χ)来确定。在示例性实施方案中,一种或更多种聚合物-溶剂对可以具有用于一种或更多种氟碳化合物液体中的硅酮主链。

[0218] 特别地,在提交本公开内容时,提供溶解度参数的示例性参考文献为网址 www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Aldrich/General_Information/polymer_solutions.Par.0001.File.tmp/polymer_solutions.pdf (见表3-5)。更特别地,技术人员将知道,Sigma-Aldrich和其他化学公司提供示出用于各种非极性组合物和聚合物的示例性溶解度参数值的示例性表。技术人员还可以参考来源例如聚合物手册(Polymer Handbook)以找到溶解度参数值[参考文献1]。

[0219] 表3

[0220] 表II:用于塑化剂和溶剂的溶解度参数(字母顺序)

[0221]

溶剂	δ (cal/cm ³) F	氢键结 合强度 ³	溶剂	δ (cal/cm ³) 1/2	氢键结 合强度 ³
丙酮	9.9	m	癸二酸二辛酯	8.6	m
乙腈	11.9	p	1,4-二氧六环	10.0	m
乙酸戊酯	8.5	m	二(丙二醇)	10.0	s
苯胺	10.3	s	二(丙二醇)单甲醚	9.3	m
苯	9.2	p	邻苯二甲酸二丙酯	9.7	m
乙酸丁酯	8.3	m	乙酸乙酯	9.1	m
丁醇	11.4	s	乙基戊基酮	8.2	m
丁酸丁酯	8.1	m	正丁酸乙酯	8.5	m
二硫化碳	10.0	p	碳酸乙烯酯	14.7	m
四氯化碳	8.6	p	二氯化乙烯	9.8	p
氯苯	9.5	p	乙二醇	14.6	s
氯仿	9.3	p	乙二醇二乙酸酯	10.0	m
甲酚	10.2	s	乙二醇二乙醚	8.3	m
环己醇	11.4	s	乙二醇二甲醚	8.6	m
二戊醚	7.3	m	乙二醇单丁醚(丁 基溶纤剂 [®])	9.5	m
邻苯二甲酸二 戊酯	9.1	m	乙二醇单乙醚(溶 纤剂 [®])	10.5	m
二苳醚	9.4	m	糠醇	12.5	s
邻苯二甲酸二 丁酯	9.3	m	甘油	16.5	s
癸二酸二丁酯	9.2	m	己烷	7.3	p
1,2-二氯苯	10.0	p	异丙醇	8.8	m
碳酸二乙酯	8.8	m	甲醇	14.5	s
二(乙二醇)	12.1	s	甲基戊基酮	8.5	m
二(乙二醇)单 丁基醚(丁基 卡必醇 [®])	9.5	m	二氯甲烷	9.7	p
二(乙二醇)单 乙基醚(卡必 醇 [®])	10.2	m	甲基乙基酮	9.3	m
乙醚	7.4	m	甲基异丁基酮	8.4	m
二乙基酮	8.8	m	乙酸丙酯	8.8	m

[0222]

邻苯二甲酸二乙酯	10.0	m	1,2-亚丙基碳酸酯	13.3	m
邻苯二甲酸二正己酯	8.9	m	丙二醇	12.6	s
邻苯二甲酸二异癸酯	7.2	m	丙二醇甲醚	10.1	m
N,N-二甲基乙酰胺	10.8	m	吡啶	10.7	s
二甲醚	8.8	m	1,1,2,2-四氯乙烷	9.7	p
N,N-二甲基甲酰胺	12.1	m	四氯乙烯(全氯乙烯)	9.3	p
邻苯二甲酸二甲酯	10.7	m	四氢呋喃	9.1	m
二甲基硅氧烷	4.9-5.9	p	甲苯	8.9	p
二甲亚砷	12.0	m	水	23.4	s
己二酸二辛酯	8.7	m			
邻苯二甲酸二辛酯	7.9	m			

[0223] ²“聚合物手册”,编辑.Brandrup,J.; Immergut,E.H.; Grulke,E.A.,第4版,John Wiley,New York,1999,VII/675-711.Aldrich Catalog Number Z41,247-3。

[0224] ³氢键结合:p=弱;m=中等;s=强

[0225] 表4

[0226] 用于塑化剂和溶剂的溶解度参数(δ) (增大的 δ 值顺序)

[0227]

溶剂	δ (cal/cm ³) ^{1/2}	氢键结合强度 ⁴	溶剂	δ (cal/cm ³) ^{1/2}	氢键结合强度 ⁴
二甲基硅氧烷	4.9-5.9	p	二(乙二醇)单丁基醚 (丁基卡必醇®)	9.5	m
邻苯二甲酸二异癸酯	7.2	m	氯苯	9.5	p
己烷	7.3	p	二氯甲烷	9.7	p
二戊醚	7.3	m	邻苯二甲酸二丙酯	9.7	m
乙醚	7.4	m	1,1,2,2-四氯乙烷	9.7	p
邻苯二甲酸二辛酯	7.9	m	二氯化乙烯	9.8	p
丁酸丁酯	8.1	m	丙酮	9.9	m
乙基戊基酮	8.2	m	1,2-二氯苯	10.0	p
乙二醇二乙醚	8.3	m	邻苯二甲酸二乙酯	10.0	m
乙酸丁酯	8.3	m	乙二醇二乙酸酯	10.0	m
甲基异丁基酮	8.4	m	二(丙二醇)	10.0	s

[0228]

甲基戊基酮	8.5	m	二硫化碳	10.0	p
乙酸戊酯	8.5	m	1,4-二氧六环	10.0	m
正丁酸乙酯	8.5	m	丙二醇甲醚	10.1	m
乙二醇二甲醚	8.6	m	二(乙二醇)单乙醚(卡必醇 [®])	10.2	m
四氯化碳	8.6	p	甲酚	10.2	s
癸二酸二辛酯	8.6	m	苯胺	10.3	s
己二酸二辛酯	8.7	m	乙二醇单乙醚(溶纤剂 [®])	10.5	m
异丙醇	8.8	m	吡啶	10.7	s
碳酸二乙酯	8.8	m	邻苯二甲酸二甲酯	10.7	m
乙酸丙酯	8.8	m	<i>N,N</i> -二甲基乙酰胺	10.8	m
二乙基酮	8.8	m	环己醇	11.4	s
二甲醚	8.8	m	丁醇	11.4	s
甲苯	8.9	p	乙腈	11.9	p
邻苯二甲酸二正己酯	8.9	m	二甲亚砷	12.0	m
乙酸乙酯	9.1	m	二(乙二醇)	12.1	s
邻苯二甲酸二戊酯	9.1	m	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	12.1	m
四氢呋喃	9.1	m	糠醇	12.5	s
癸二酸二丁酯	9.2	m	丙二醇	12.6	s
苯	9.2	p	1,2-亚丙基碳酸酯	13.3	m
四氯乙烯(全氯乙烯)	9.3	p	甲醇	14.5	s
二(丙二醇)单甲醚	9.3	m	乙二醇	14.6	s
氯仿	9.3	p	碳酸乙烯酯	14.7	m
邻苯二甲酸二丁酯	9.3	m	甘油	16.5	s
甲基乙基酮	9.3	m	水	23.4	s
二苄基醚	9.4	m			
乙二醇单丁醚(丁基溶纤剂 [®])	9.5	m			

[0229] ⁴氢键结合:p=弱;m=中等;s=强

[0230] 卡必醇和溶纤剂是Union Carbide Corp.的注册商标。

[0231] 表5

[0232] 用于均聚物的溶解度参数⁵

[0233]

重复单元	$\delta(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$	重复单元	$\delta(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$
------	---------------------------------	------	---------------------------------

[0234]

字母顺序		增大的 δ 值顺序	
丙烯腈	12.5	四氟乙烯	6.2
丙烯酸丁酯	9.0	甲基丙烯酸异丁酯	7.2
甲基丙烯酸丁酯	8.8	二甲基硅氧烷	7.5
纤维素	15.6	氧化丙烯	7.5
乙酸纤维素(56% AC 基团)	27.8	异丁烯	7.8
硝酸纤维素(11.8% N)	14.8	甲基丙烯酸十八烷基酯	7.8
氯丁二烯	9.4	乙烯	8.0
二甲基硅氧烷	7.5	1,4-顺-异戊二烯	8.0
丙烯酸乙酯	9.5	甲基丙烯酸异冰片酯	8.1
乙烯	8.0	异戊二烯, 天然橡胶	8.2
对苯二甲酸乙二酯	10.7	甲基丙烯酸月桂酯	8.2
甲基丙烯酸乙酯	9.0	丙烯酸异冰片酯	8.2
甲醛(氧亚甲基)	9.9	甲基丙烯酸辛酯	8.4
己二酰己二胺(尼龙 6/6)	13.6	甲基丙烯酸正己酯	8.6
甲基丙烯酸正己酯	8.6	苯乙烯	8.7
丙烯酸异冰片酯	8.2	甲基丙烯酸丙酯	8.8
1,4-顺-异戊二烯	8.0	甲基丙烯酸丁酯	8.8
异戊二烯, 天然橡胶	8.2	甲基丙烯酸乙酯	9.0
异丁烯	7.8	丙烯酸丁酯	9.0
甲基丙烯酸异冰片酯	8.1	丙烯酸丙酯	9.0
甲基丙烯酸异丁酯	7.2	丙烯	9.3
甲基丙烯酸月桂酯	8.2	氯丁二烯	9.4
甲基丙烯腈	10.7	四氢呋喃	9.4
丙烯酸甲酯	10.0	甲基丙烯酸甲酯	9.5
甲基丙烯酸甲酯	9.5	丙烯酸乙酯	9.5
甲基丙烯酸辛酯	8.4	氯乙烯	9.5
丙烯酸丙酯	9.0	甲醛(氧亚甲基)	9.9
丙烯	9.3	丙烯酸甲酯	10.0
氧化丙烯	7.5	乙酸乙烯酯	10.0
甲基丙烯酸丙酯	8.8	甲基丙烯腈	10.7
甲基丙烯酸十八烷基酯	7.8	对苯二甲酸乙二酯	10.7
苯乙烯	8.7	偏二氯乙烯	12.2

[0235]

四氟乙烯	6.2	丙烯腈	12.5
四氢呋喃	9.4	乙烯醇	12.6
乙酸乙烯酯	10.0	己二酰己二胺(尼龙 6/6)	13.6
乙烯醇	12.6	硝酸纤维素(11.8% N)	14.8
氯乙烯	9.5	纤维素	15.6
偏二氯乙烯	12.2	乙酸纤维素(56% Ac 基团)	27.8

[0236] ⁵所报道的值用于重复单元的均聚物。报道的 δ 值随测定方法和测试条件而变化。在该表中给出平均值。

[0237] 特别地,在某些实施方案中,缔合聚合物可以根据待控制的非极性组合物的特定的物理和/或化学性质来选择。特别地,在某些实施方案中,化学和/或物理性质可以通过控制一种或更多种缔合聚合物在主体组合物中的相对于一种或更多种缔合聚合物在主体组合物中的重叠浓度 c^* 的浓度来控制。因此,一种或更多种缔合聚合物可以以重叠浓度(c^*)的分数的整数倍数的浓度被包含在主体中。

[0238] 如本文所使用,术语“重叠浓度”或“ c^* ”是指溶解于主体中的缔合聚合物的非缔合形式的分子(例如,从感兴趣的主链的文献资源获得,或从本文描述的使用感兴趣的改性为使官能团钝化以防止缔合的聚合物的实验方法获得,例如通过使羧酸酯化获得)开始彼此重叠的浓度,与当它们将在更稀释的溶液时被分开相反。特别地,特定聚合物在特定主体中的 c^* 可以通过技术人员确定的方法和计算来确定(见,例如[参考文献4]和实施例23)。

[0239] 特别地,可以选择主链的链长度,使得主链足够长以确保小浓度的聚合物使用链长度和本文描述的缔合聚合物的 c^* 之间的关系将足以产生期望的效果。例如,在低于按重量计1%的浓度下有效的聚合物可以通过选择给出小于或大约等于按重量计1%的 c^* 的主链长度来获得。特别地,链长度(例如,表示为重均分子量)和 c^* 之间的关系可以由技术人员确定的参考文献来确定,或通过如本文描述的计算来确定。

[0240] 特别地,对于非缔合聚合物链,重叠浓度通过下式给出:

$$[0241] \quad c^* = \frac{3M_w}{4\pi(R_g^2)^{3/2} N_a},$$

[0242] 其中 M_w 是重均分子量, R_g 是回转半径,且 N_a 是阿伏伽德罗常数。重叠浓度代表等于一个聚合物分子每半径 R_g 的球形体积的浓度,如例如在图17的示例性图中所示。贯穿本公开内容,当描述实现每种类型的期望的化学或物理性质所需要的缔合聚合物的浓度时,参考 c^* 。通常,聚合物和主体的配对代表用于聚合物主链的良溶剂(例如,其中聚合物-溶剂的相互作用比聚合物-聚合物的相互作用在热力学上更有利的溶剂;见例如[参考文献5])条件。在良溶剂条件下, R_g 大约随 M_w 的2/3次幂增加,所以上文对于 c^* 的表示示出 c^* 随 M_w 增加而减少。对于聚合物主链和主体液体的特定选择, c^* 大约标度为 $1/M_w$ 。例如,使聚合物主链的长度加倍将实现给定效果所需的缔合聚合物的浓度大约减少了一半。

[0243] 在若干示例性实施方案中,对于常用溶剂,将 R_g 与 M_w 相关的许多聚合物的数据是可利用的[参考文献6]。当实验值无法获得时,可以使用如本文描述的理论链模型做出指示性

估计。例如,使用理想链模型的 R_g 的估计提供实现期望效果所需的聚合物的浓度的保守估计 c^* 。技术人员在阅读本公开内容后将认识到,当溶解于主体中时聚合物主链在良溶剂条件下,所以聚合物在主体中的实际的 c^* 可以小于使用理想链模型估计的 c^* 的值。

[0244] 为了选择用于聚合物的跨度的聚合度(其为在线型遥爪结构的简单情况下的主链长度)的目的,等效表达式可以参照表格参数来书写,该表格参数包括例如可用于许多聚合物的参数。特别地,特性比的表格值 c_∞ ,和“Kuhn节段”的长度和等效质量(b 和 M_0)可以用于估计将以选定浓度赋予期望效果的链长度。例如,对于雾控制,聚合物可以以它的重叠浓度存在。在其中聚合物浓度被期望是至多 $c_{\text{最大}}$ 的应用中,可以使用具有足够多的Kuhn节段 N 的链,使得当聚合物的浓度大约是 $c_{\text{最大}}$ 或更小时,该聚合物开始重叠。此类链可以通过下式给出:

$$[0245] \quad N^{3/2} = \frac{9\sqrt{6}}{2\pi b^3 c_{\text{最大}}}$$

[0246] 其中, N 是Kuhn节段的数目,并且对应于具有摩尔质量 NM_0 的线型聚合物(或支化聚合物的跨度),其中 M_0 是每Kuhn节段的质量。因此,人们可以合成例如具有摩尔质量 NM_0 (以及官能团,用下文的指导选择的)的跨度的聚合物,并且以浓度 c^* 将合成的聚合物引入至组合物中以提供雾控制。技术人员将认识到,当使用用于 c^* 的近似表达时,雾控制期望通过提高或降低相对于 c^* 的估计值的浓度来改善。特别地,在用缔合聚合物检查雾控制的程度的实验中, $0.5c^*$ 和 $2c^*$ 的缔合聚合物的浓度可以是合适的。如技术人员将理解的,类似的推论可以适用于本文描述的其他效果。

[0247] 示例性表格参数的列表在下文示出(表6;[参考文献7],第53页)

[0248] 表6

[0249] 在413K下用于普通聚合物的Kuhn单体的特性比、Kuhn长度和摩尔质量

[0250]

聚合物	结构	c_∞	$b(\text{\AA})$	$\rho(\text{gcm}^{-3})$	$M_0(\text{gmol}^{-1})$
1,4-聚异戊二烯 (PI)	$-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3))-$	4.6	8.2	0.830	113
1,4-聚丁二烯 (PB)	$-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)-$	5.3	9.6	0.826	105
聚丙烯(PP)	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3))-$	5.9	11	0.791	180
聚(氧化乙烯)(PEO)	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$	6.7	11	1.064	137
聚(二甲基硅氧烷) (PDMS)	$-(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)-$	6.8	13	0.895	381
聚乙烯(PE)	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2)-$	7.4	14	0.784	150
聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA)	$-(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3))-$	9.0	17	1.13	655
无规聚苯乙烯 (PS)	$-(\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5)-$	9.5	18	0.969	720

[0251] 此外,技术人员还可以通过实验测量例如通过测量作为聚合物的浓度的函数的包含非缔合形式的聚合物的主体组合物的剪切粘度来确定链长度和 c^* 之间的关系。

[0252] 特别地,主链的重叠浓度可以根据含有各种浓度的非缔合形式的聚合物的溶液的常规剪切粘度测量来确定。可选择地,其可以使用聚合物的最长跨度的重均分子量来评估,这通常被表征为合成聚合物的合成和纯化的一部分。

[0253] 特别地, c^* 可以在给定温度下通过使用流变仪测量非缔合聚合物以不同浓度在适当的主体中的粘度来确定, 其中, 在 c^* 下, 在粘度相对于聚合物浓度的标绘图中观察到线性偏差。线性回归关于来自稀释方案和浓缩方案二者的数据来进行, 并且两种线性拟合的交叉代表重叠浓度, c^* (见, 例如[参考文献7、参考文献8]和图38)。

[0254] 特别地, 在某些实施方案中, 确定“期望的重叠浓度”的方式是考虑需要的有益效果的类型。例如, 对于雾控制的期望效果, 可以使用大约等于重叠浓度的聚合物的浓度。例如, 适于雾控制的浓度范围可以在 $0.5c^*$ 至 $2c^*$ 之间。在其中期望效果为提高燃料效率的实施方案中, 聚合物浓度可以用于本文描述的非极性组合物中, 该聚合物浓度小于 c^* , 并且特别地可以在 $0.1c^*$ 至 $0.5c^*$ 之间。在其中期望效果为减阻和提高润滑的实施方案中, 聚合物浓度可以是低于或大约等于 c^* 的浓度, 并且特别地可以在 $0.05c^*$ 至 c^* 之间。在其中期望效果为将液体转化成凝胶的实施方案中, 可以提供大于 c^* 的浓度, 并且特别是从 $2c^*$ 至 $10c^*$ 的浓度。

[0255] 可以以被选择以控制一组一种或更多种化学和/或物理性质的相对于 c^* 的浓度被包含在组合物中的一种或更多种特定缔合聚合物的选择可以鉴于本文描述的缔合聚合物的官能团、链结构和重均分子量的特性来进行。

[0256] 在某些实施方案中, 可以选择本文描述的在缔合聚合物的主链末端处的官能团, 以确保缔合在所选择的聚合物浓度的范围下发生。连同官能团的选择, 合成化学被选择为适于此类基团的引入。

[0257] 技术人员将认识到, 影响官能团的选择的主体的特性包括, 例如它的介电常数以及它是否含有质子物质或提供孤对电子的物质。非极性液体通常含有主要由具有相似电负性的原子例如碳和氢制成的分子 (例如, 占燃料和许多润滑剂的大多数的烃)。具有相似电负性的原子之间的键缺少局部电荷, 这使分子为非极性的。定量该极性的常用方式是介电常数。技术人员还将认识到, 主体中的组分的另一种特性是它们是否具有可以参与氢键结合的 O-H 键或 N-H 键。技术人员将这些确认为质子分子。可以以所公开的范围的介电常数存在于主体液体中的质子物质的实例包括, 例如具有大量烃含量的仲胺 (例如, 二异丁胺, 其具有介电常数 2.7; 二丙胺, 其具有介电常数 2.9; 甲基苄基胺, 其具有介电常数 4.4)、具有大量烃含量的羧酸 (例如, 棕榈酸, 其具有介电常数 2.3; 亚油酸, 其具有介电常数 2.6; 油酸, 其具有介电常数 2.5) 以及具有大量烃含量的醇 (例如, 十六烷醇, 其具有介电常数 3.8)。此外, 技术人员还将认识到, 其他质子物质 (例如, 质子物质, 在它们的纯态下可以具有大于 5 的介电常数, 例如苯胺和苯酚) 可以作为次要物质存在于具有小于 5 的介电常数的主体液体中。

[0258] 技术人员将认识到, 主体液体中的组分的另一种相关特性是它们是否存在可以参与氢键的孤对电子。可以以所公开范围的介电常数存在于主体液体中的具有孤对电子的物质的实例包括, 烷基-喹啉 (例如, 2,3-二甲基喹啉, 其具有介电常数 2.3)、叔胺 (例如, 三乙胺, 其具有介电常数 2.4) 以及非共轭的酯 (例如, 戊酸异戊酯, 其具有介电常数 3.6)。此外, 技术人员还将认识到, 其他孤对物质 (在它们的纯态中可能具有大于 5 的介电常数的物质, 例如吡啶和甲基乙基酮) 可以作为次要物质存在于具有小于 5 的介电常数的主体液体中。此外, 技术人员将认识到, 当主体液体被配制时, 用作添加剂的组分也可以存在。例如, 金属螯合剂 (例如, N,N-二亚水杨基-1,2-丙二胺) 可以存在于作为燃料的主体液体中。技术人员将认识到, 这些成分的存在取决于质子物质或提供孤对电子的物质而影响官能团的选择。

择,如本文所描述。

[0259] 技术人员还将认识到,在某些情况下,质子物质的存在干扰通过氢键结合介导的FG缔合。技术人员将认识到,克服干扰的一种方式是提高链端处的氢键部分的数目。技术人员还将认识到,克服干扰的另一种方式是降低质子物质在主体中的浓度。技术人员将认识到,这两种方法可以一起使用。此外,技术人员还将认识到,增大主体的介电常数的相等的所有其他因子都减弱了相互作用(例如,常规的氢键、电荷辅助的氢键、电荷转移相互作用、金属-配体的相互作用)。例如,将介电常数从2.4(甲苯)增加到4.8(氯仿),使Hamilton受体和三聚氰酸的缔合常数减少一个数量级。因此,当介电常数大于2.5时,期望提供较强的缔合(例如,电荷辅助的氢键结合或金属-配体的相互作用)的FG是有益的。技术人员将认识到,提供强缔合的FG的选择可以与增加链端处的缔合基团的数目并且与降低具有高介电常数的主体组分的浓度一起使用。

[0260] 特别地,在某些实施方案中,相对于重叠浓度 c^* 的缔合聚合物的浓度值可以由链-主体对的选择决定,并且对FG的具体选择是不灵敏的。技术人员将理解到,重叠浓度可以以对具体的链-主体对特定的方式随温度而变化。例如,聚合物主链和主体的选择决定溶剂质量;并且对于给定的溶剂质量,在链-主体对被选择后,聚合度被选择以调节 c^* 。在这一点上,如技术人员将理解的,选择较大的聚合度提供较大的 R_g 并且因此降低的 c^* 。

[0261] 在本文描述的某些实施方案中,可以选择节点之间的链结构(例如,作为聚烯烃、聚二烯或在阅读本公开内容后由技术人员确定的其他结构的链),使得它与主体有利地相互作用,主链的状态可以使用关于它的遍布的体积标度的良溶剂(例如,其中聚合物-溶剂的相互作用比聚合物-聚合物的相互作用在热力学上更有利的溶剂;见例如[参考文献5])来估计。在大部分的感兴趣的摩尔质量范围内,理想的链近似(例如,聚合物链作为无规行走并且忽略在单体中的任何种类的相互作用的近似;见,例如[参考文献7])也可以是有用的:它提供关于 R_g 的下限,这通常在良溶剂链尺寸的2的因数内,如图16中所示的用于聚苯乙烯关于良溶剂例如甲苯和 θ 溶剂(例如,其中聚合物-溶剂的相互作用与聚合物-聚合物的相互作用大约相等热力学有利的溶剂;见,例如[参考文献5])例如环己烷的情况。特别地,回转半径的值可以用于估计聚合物分子将开始彼此重叠的浓度:重叠浓度 c^* 相当于给出大约一个聚合物分子每 R_g^3 的值。

[0262] 涉及所得组合物的应用的另外的因素(例如,通过管道的分布、储存持续一定时间段和由技术人员确定的其他因素)也可以在具体缔合聚合物或其组合的选择中和/或在主体组合物中的相对于在与控制一种或更多种化学和/或物理性质相关联的范围内的 c^* 的相关浓度的选择中被考虑。

[0263] 在其中期望低的聚合物浓度的实施方案中,缔合聚合物相对于 c^* 的浓度的降低可以通过选择具有高聚合度的聚合物来获得。在那些实施方案中的某些中,聚合物的聚合度足够低以致聚合物在必要的处理期间不降解。例如,在其中非极性组合物是燃料或其他液体并且液体被意图经过分配体系的实施方案中,在穿过泵和过滤器后的降解的最小化和/或在运输管线或软管中的湍流期间的降解的最小化可以是合意的。在这一点上,在其中聚合物包含线型链的示例性实施方案中,保持重均分子量低于1,000,000g/mol可以给出关于剪切降解的充足稳定性。在其中聚合物包含具有单独地高于10,000g/mol的节点-链-节点节段的轻度支化的分子的示例性实施方案中,分子的最长跨度可以保持低于剪切降解的阈

值(通常低于1,000,000g/mol)。

[0264] 在其中需要将液体转化成凝胶的实施方案中,具有小于5的介电常数并且包含具有在100,000g/mol和1,000,000g/mol之间的重均摩尔质量的聚合物的溶液或凝胶,可以包含以在 $0.1c^*$ 和 $10c^*$ 之间的浓度的聚合物。具体浓度可以基于聚合物的所测量的长度和主链组合物来确定,并且聚合物分子显然地彼此缔合,如由剪切粘度或由光散射所证明地,所述剪切粘度相对于相同摩尔质量和主链结构的非缔合聚合物被增强,所述光散射示出比相同摩尔质量和主链结构的非缔合聚合物大得多的结构。后者的测量可以例如通过以下来进行:将聚合物从组合物中除去并且使它们在具有与该组合物的介电常数接近的介电常数(加或减20%)的溶剂中以基于由配备有光散射的GPC确定的重均摩尔质量的 c^* 的浓度来重构。

[0265] 在其中组合物包含液体燃料例如汽油、柴油燃料、煤油和喷气燃料的实施方案中,此类组合物可以包含具有在100,000g/mol和1,000,000g/mol之间的摩尔质量、具有作为本体聚合物的具有小于3的介电常数并且以基于聚合物的所测量的重均摩尔质量和主链组成的在 $0.1c^*$ 和 $10c^*$ 之间的浓度存在于组合物中的主链的聚合物,并且聚合物分子显然地彼此缔合,如由剪切粘度或由光散射所证明地,所述剪切粘度相对于相同摩尔质量和主链结构的非缔合聚合物被增强,所述光散射示出比相同摩尔质量和主链结构的非缔合聚合物大得多的结构。后者的测量可以例如通过以下来进行:将聚合物从组合物中除去,并且使它们在甲苯中以基于由配备有光散射的GPC确定的重均摩尔质量的 c^* 的浓度来重构。在本公开内容的若干实施例中,甲苯被指示为参考主体,因为它具有大约2.2的介电常数,其处于多种燃料的较高的范围中,并且因此给出缔合的保守诊断。即,在甲苯中形成分子间缔合的聚合物将在汽油、柴油、煤油和喷气燃料以及其他中形成分子间缔合。

[0266] 在某些实施方案中,用于改善染料效率的聚合物可能地在燃料通过燃料泵的大于10次之后可以以10000ppm或更小在重均分子量低于1,000,000g/mol的情况下是有效的。在某些实施方案中,缔合聚合物可以保持均匀地溶解持续至少2周,或甚至在 -30°C 下甚至持续数月。

[0267] 在某些实施方案中,在重均分子量400,000g/mol的链的情况下,包含本文描述的缔合聚合物的非极性组合物的液滴行为被期望匹配4,200,000g/mol(重均)的聚异丁烯(常用的标准材料)以实现在相同的0.3%的浓度下比较的使用高分子量聚合物的雾控制效果。

[0268] 在某些实施方案中,如果对于特定应用,聚合物浓度被期望保持低的,这可以通过增加缔合基团之间的聚合物链的长度来实现。对此的原因是,当浓度远低于它们的重叠浓度时,聚合物在孤立的簇中倾向于采取紧凑构型;增加缔合基团之间的聚合物的长度降低了重叠浓度,从而允许用较低的聚合物浓度实现期望的性质。

[0269] 在某些实施方案中,如果对于特定的应用,聚合物添加剂被期望在穿过泵和湍流管流后幸存,这可以通过保持聚合物的长度低于在强流动中发生断链的阈值来实现。对于某些聚合物,文献提供链长度的值,超过该链长度时发生断链(例如,聚异丁烯)。对于聚合物主链结构的任何选择,如将被技术人员理解的,可以确定阈值长度(或换句话讲,聚合度或摩尔质量),超过该阈值长度时,在穿过泵或湍流管流后发生断链。

[0270] 在某些实施方案中,为了产生以低聚合物浓度递送有价值效果的添加剂的目的,可以期望使用在FG和节点之间的具有100,000g/mol和500,000g/mol之间的摩尔质量的链

节段。该范围的结构可以在低浓度下缔合以给出期望性质。例如,在燃料的情况下,所得的聚合物可以抑制起雾以便降低碰撞后着火的风险;可以控制雾化以提高燃料效率和/或减少排放;可以赋予降低泵送成本并且提高通过现有管线的生产量的减阻;并且改善润滑。特别地,本公开内容的聚合物可以在延长的剧烈剪切后幸存,且几乎没有降解;聚合物不干扰过滤燃料;聚合物不干扰使燃料脱水。

[0271] 根据上文的指示并且根据本公开内容中提供的另外的指示,在某些实施方案中,本领域技术人员可以基于主体的介电常数确定感兴趣的主体(例如,特定的润滑油)是否适于应用缔合聚合物,并且技术人员可以使用所得聚合物的介电常数或溶解度参数的知识确定合适的单体结构,并且因此选择聚合度(例如,通过合成特定重均分子量的聚合物主链)以实现期望的 c^* 。

[0272] 在本文描述的某些实施方案中,在确定潜在主体的适合性以及做出单体的选择和聚合度的选择后,可以选择能够根据指示的缔合常数缔合的官能团。特别地,在某些实施方案中,如技术人员将理解的,当主体具有相对低的介电常数(例如, $\epsilon < 2$)并且很少或不参与氢键时,存在许多有效的缔合基团。因此,第二考虑可以被应用以减少选择(例如,成本、对离子物质的灵敏性、燃烧产品的性质、以及由技术人员确定的其他考虑)。例如,在某些情况下,随着增加主体的介电常数,有用的相互作用(氢键结合、电荷转移、酸-碱以及由技术人员确定的其他相互作用)中的许多渐渐变得较弱。因此,官能团的簇可以被需要以赋予充足的缔合。因此,对于具有大于2.5的介电常数的溶剂,可以使用包括多种缔合基团的树枝状FG(用于FG的实例被示出为各自呈现所选择的缔合基团的四个或八个拷贝)。

[0273] 例如,如果减阻(例如,非极性组合物通过导管例如在车辆中的输油管线或燃料管线的流动阻力)是寻求被控制的性质,技术人员可以识别流体的溶解度参数,并且然后可以识别大体上可溶于该流体中的聚合物主链(例如,通过比较溶解度参数和/或使用溶解度参数以确定如本文描述的Flory-Huggins相互作用参数)。如将由技术人员确定的,用于适合以相对于 c^* 的低于 c^* 的浓度被包括的缔合聚合物的主链的特定聚合物的选择可以基于例如聚合物的成本或聚合化学的容易和/或费用进一步精细化。

[0274] 特别地,对于减阻,技术人员将认识到,合意的是,最小化所使用的聚合物的量,这出于两个原因:最小化成本以及避免混合物的剪切粘度的过度增加。因此,缔合聚合物的主链的长度(表示为重均分子量)可以接近由剪切降解施加的阈值,技术人员将理解,对于烃聚合物例如聚异丁烯、聚丁二烯、聚烯烃和技术人员确定的其他聚合物,所述阈值在大约500,000g/mol的范围内。

[0275] 特别地,技术人员可以通过进行技术人员已知的分析来验证选择的链长度抵抗剪切降解。例如,包含本文描述的缔合聚合物的非极性组合物的粘度可以在通过导管再循环(例如,通过使用燃料泵使非极性组合物的样品再循环)之前和之后来测量并且确定在两个时间点之间是否存在粘度差异(例如,如果粘度在再循环之后下降,缔合聚合物可以被认为已经经历剪切降解)。

[0276] 作为另一个实施例,如果雾控制是非极性组合物的期望控制的性质,以相对于 c^* 的在 $0.5c^*$ 至 $2c^*$ 之间的浓度被包括的可能的聚合物中的聚合物主链选择可以基于如本文描述非极性组合物中的溶解度(例如,溶解度参数和/或Flory-Huggins相互作用参数),以及缔合聚合物对其中期望雾控制的非极性组合物的热值具有可以忽略的影响的另外的考

虑,如技术人员将确定的(例如,通过使用量热法ASTM D240-09)。可以选择本文描述的在缩合聚合物的主链末端处的官能团,以确保缩合以期望浓度发生,使得杂原子含量如此低以致不影响燃烧。例如,缩合可以使用技术人员确定的滴定技术来测量(见,例如[参考文献9])。使用滴定法,技术人员可以确定特定缩合聚合物(具有给定数目的含杂原子的端基)缩合的浓度;如果该浓度基于 c^* 考虑(例如,用于控制特定性质例如雾控制的缩合聚合物相对于 c^* 的特定浓度)是合适的,那么技术人员可以使用ASTM D240-09来测量热值。如果浓度不是合适的,可以相应地改变端基的数目(例如,通过以给定浓度增加用于较大缩合的数目,或通过减少用于较少缩合的数目),重新进行滴定,并且重新测量热值。

[0277] 在各种实施方案中,本文描述的缩合聚合物可以用以下的方法来制成:提供主链聚合物,然后用合适的FG官能化所述主链聚合物。

[0278] 在某些实施方案中,其中主链具有式- $\text{[节点]}-\text{[链]}-(\text{II})$ 的结构单元,其中

[0279] 链是大体上可溶于非极性组合物中的非极性聚合物,该聚合物具有式:

[0280] $R_1-[A]_n-R_2$

[0281] 其中

[0282] A是有机部分;

[0283] R_1 和 R_2 独立地选自任何基于碳的基团或有机基团;且

[0284] n 是 ≥ 1 的整数;且

[0285] 节点是共价连接至少一个第一链的 R_1 和 R_2 中的一种与至少一个第二链的 R_1 和 R_2 中的一种的化学部分;

[0286] 并且其中,聚合物的不同结构单元的链和节点可以相同或不同,并且聚合物呈现两种或更多种末端 R_1 和 R_2 基团。

[0287] 该方法可以包括:提供具有式- $\text{[节点]}-\text{[链]}-(\text{II})$ 的结构单元的聚合物,以及将本文描述的官能团FG附接到聚合物的末端 R_1 和/或 R_2 基团。

[0288] 在某些实施方案中,缩合聚合物可以通过经由使合适单体聚合的方法例如在“聚合物手册”第4版;Brandrup,J.;Immergut,Edmund H.;Gulke,Eric A.;Abe,Akihiro;Bloch,Daniel R.(编辑),J.Wiley and Sons(New York),1999年)中描述的方法形成聚合物链来提供,以便产生期望的架构(线型、支化、星形和技术人员确定的其他架构),并且单独的聚合物链大体上被经得起官能化的化学基团终止。端基可以已经被FG官能化,或通过被转变成FG的前体形成(例如,通过使适于FG的共价附接的官能团脱保护)。然后,该预聚物可以与含有期望的FG的分子反应,以便FG通过通常被描述为官能团相互转换的化学转变被引入到聚合物链。因此,在某些实施方案中,期望的聚合物组合物可以按两步骤工艺实现,其中在单体的第一步反应之后,给出大体上不包含期望的FG或多个FG的聚合物,所述FG在第二步骤中被引入。例如,预聚物可以被合成为用本领域中被称作“离去基团”例如卤化物、三氟甲磺酸酯或甲苯磺酸酯的官能团大体上终止,并且期望的FG或多个FG通过亲核取代反应被引入至聚合物链。

[0289] 在某些实施方案中,合适的单体包括二烯、烯烃、苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯、二氯二甲基硅烷、四氟乙烯、酸、酯、酰胺、胺、缩水甘油醚、异氰酸酯以及这些的混合物。

[0290] 本文描述的缔合聚合物可以通过技术人员已知的方法来合成。例如,主链可以通过开环易位聚合 (ROMP) 化学来合成并且使用适当的链转移剂在主链的末端处官能化(见,例如本文的实施例部分和[参考文献10])。此外,阴离子聚合、原子转移自由基聚合 (ATRP)、可逆加成-断裂链转移聚合 (RAFT) 和技术人员确定的其他聚合技术(包括可选择的复分解技术的综述)可以用于合成若干类型的主链(例如,嵌段、星形、支化或其他的架构)以及在聚合物链的末端处(或在别处,如果需要)引入许多不同类型的官能团(见,例如[参考文献11、参考文献12])。

[0291] 在某些实施方案中,根据本公开内容的缔合聚合物可以通过形成聚合物链使得产生期望的架构并且将单独的聚合物链大体上通过期望的FG在原位终止来提供。因此,在某些实施方案中,期望的聚合物组合物可以在单步骤工艺中实现,并且单体的反应提供包含期望的FG或多个FG的聚合物。在还其他的实施方案中,期望的FG可以以使得此类FG的最终功能被化学取代遮蔽的形式被引入到聚合物链中(例如,FG以一个或多个“保护基团”为特征),并且FG的期望官能度然后例如通过在随后的步骤中的化学转变除去此类“保护基团”而实现。然而,在某些实施方案中,期望的聚合物组合物仍可以在单个步骤过程中实现,并且如所合成的聚合物包含以保护形式的期望的FG或多个FG。在那些实施方案中的某些中,合适的单体包括环烯烃和无环的 α, ω -二烯。

[0292] 根据本文描述的某些实施方案的合适的聚合方法包括在存在通常由通常布置在反应性烯属官能团(例如,顺-双键)周围的FG组成的合适的链转移剂(CTA)的情况下的开环易位聚合 (ROMP) 和非环二烯易位聚合 (ADMET)。FG或多个FG在该CTA中可以呈它们的最终官能形式,或可以呈“保护的”形式,使得最终的官能形式的解除遮蔽可以通过经过化学转变除去该“保护基团”来实现。

[0293] 根据本文描述的某些实施方案的合适的“保护基团”包括在“Greene's Protective Groups in Organic Synthesis, 第四版”;Wuts P.G.M.和Green, T.W., J.Wiley and Sons (New York), 2006年中描述的保护基团。

[0294] 例如,在某些实施方案中,其中聚合物主链通过ROMP聚合制成(例如使用环辛二烯合成重复的 $=CHCH_2CH_2CH=CHCH_2CH_2CH=$ 单元的主链),聚合物主链的末端可以用合适的链转移剂官能化,以提供主链的官能化末端,该主链的官能化末端可以被进一步转变以提供能够作为对应的官能团的官能团,如,例如在其中羧酸官能团被安装的实施例1-3中所示。技术人员在阅读本公开内容后将认识到,可以进行类似的反应以合成其他主链诸如聚(乙酸乙烯酯)(例如,如例如在[参考文献13]中所示的RAFT聚合;或使用包含FG基团的自由基引发剂的乙酸乙烯酯的自由基聚合,如例如在[参考文献14]中所示)。

[0295] 特别地,如实施例3所例示,链转移剂可以用于附接用氨基取代的部分,该部分然后可以被叠氮基置换(例如,通过技术人员确定的方法使用三甲基甲硅烷基 (TMS) 叠氮化物)。包含附接的炔基的部分然后可以经由反应例如叠氮化物-炔Huisgen环加成(点击反应)与叠氮基反应,以附接该部分,从而将FG附接至主链(见,例如实施例3)。

[0296] 在又另外的实施方案中,根据本公开内容的缔合聚合物可以通过在合适的CTA和复分解催化剂的存在下被应用到高分子量($M_w > 5,000,000 \text{ g/mol}$)聚(二烯)例如聚(丁二烯)的复分解来提供,以给出大体上由FG终止的较短的聚(二烯),其中选择二烯:CTA比率以提供用于产物遥爪聚合物的期望的分子量。在这些特定实施方案的特定方法中,起始高分子

量聚(二烯)可以是线型并且在聚合物主链中大体上不含1,2-乙烯基。

[0297] 在制造本公开内容的聚合物的示例性方法中,聚合物可以通过在连续过程中的ROMP制成。特别地,这些特定实施方案的方法,连续过程可以使用连续的反应(图10)。关于用作液体燃料的组合物,本文描述的缔合聚合物的连续生产可以在石化精炼厂附近或内部进行且连续地并入产物。

[0298] 在制造本公开内容的聚合物的示例性方法中,聚合物可以通过开环易位聚合(ROMP)制成,以获得期望的重均分子量100,000g/mol至1,000,000g/mol的期望的末端官能化的遥爪聚合物。

[0299] 在制造本公开内容的聚合物的示例性方法中,聚合物可以通过相关的聚合和/或官能化方法制成以制造分子量100,000g/mol至1,000,000g/mol的官能化遥爪聚合物。

[0300] 在各种实施方案中,本文描述的缔合聚合物可以在用于控制本文描述的非极性组合物的物理和/或化学性质的方法和体系中使用。

[0301] 特别地,在某些实施方案中,其中本文描述的缔合聚合物是耐剪切降解的(例如,在穿过泵后、在管线、管或软管中的延长的湍流期间、在通过过滤器期间的断链),本公开内容的缔合聚合物可以在制备非极性主体组合物的早期步骤中被引入。在许多应用中,主体组合物自身可以是混合物。

[0302] 特别地,在其中包含本文描述的缔合聚合物的改性的非极性组合物与生产油墨或油漆相关地被提供的示例性实施方案中,该油墨或油漆可以包含载液、颜料、稳定剂和其他组分,缔合聚合物可以在并入剩余组分之前被添加到载液,且可能性是,载液的中心仓库可以为生产线进料不同的颜色或等级的油墨或油漆。在这些实施方案中的某些中,在泵送、过滤、混合和其他加工步骤之后,聚合物的功效可以保持。

[0303] 类似地,在其中包含本文描述的缔合聚合物的改性的非极性组合物与润滑剂应用相关地被提供的示例性实施方案中,本文描述的缔合聚合物可以被并入随后与不同的添加剂包装组合的基础油。在多达c*的浓度下,缔合聚合物被期望幸存并且被期望不干扰包括但不限于过滤、脱水、泵送和混合操作的过程。

[0304] 在其中包含本文描述的缔合聚合物的改性的非极性组合物与燃料应用(例如,用作减阻剂、燃料效率的增强剂、减少排放的试剂或雾控制剂)相关地被提供的示例性实施方案中,在沿着分配体系的任何点处并入本文描述的缔合聚合物的能力允许例如:在精炼厂处的并入;或在贮存罐的吸入管线中的并入;或在油罐船、轨道油罐车、油罐卡车的罐的吸入管线中的并入;或使用的主要位置例如机场或军用仓库的吸入管线中的并入;或在从贮存罐到车辆中的输送管线中的并入;或作为在加燃料时添加到车辆的罐的溶液的并入。

[0305] 在其中包含本文描述的缔合聚合物的改性的非极性组合物与在通过非常长的管线运输石化产品(特别是原油)中的减阻剂相关地被提供的示例性实施方案中,本聚合物在穿过泵时抵抗剪切降解;因此需要较少的注入站。在某些情况下,在管线的吸入之前在单个位置处引入缔合聚合物将提供贯穿管线的整个长度的减阻。

[0306] 在本文描述的某些实施方案中,缔合聚合物不是界面活性剂,以便此类聚合物可以在脱水操作(包括但不限于燃料处理)和消泡操作(包括但不限于油漆和油墨的生产)之前被添加;在多达c*的浓度下,缔合聚合物不干扰这些必要的加工步骤,并且处理步骤对缔合聚合物具有最小的影响。

[0307] 在某些实施方案中,本文描述的缔合聚合物可以用作具有以下特征中的一个或更多的燃料添加剂:i)在低浓度(可接受的粘度)下有效;ii)在精炼厂引入;iii)抵抗非有意的降解;iv)在宽的温度范围内(-50℃至50℃)可溶;v)允许脱水和过滤;vi)允许在引擎燃烧室中优化;vii)清洁燃烧,以及viii)负担得起。

[0308] 如本文所公开,本文描述的缔合聚合物和非极性组合物可以被提供作为控制本文描述的物理和/或化学性质的体系的一部分,包括本文描述的任何方法。该体系可以以各部分的试剂盒的形式提供。

[0309] 在各部分的试剂盒中,用于进行方法的聚合物(例如,主链聚合物、缔合聚合物或其前体)、组合物和其他试剂可以独立地被包括在试剂盒中。一种或更多种聚合物、前体、组合物和其他试剂可以被单独包括在一种或更多种组合物中或被包括在由技术人员确定的混合物中。一种或更多种聚合物、前体、组合物和其他试剂中的每种都可以单独地在组合物中或与合适的媒介物一起在组合物中。

[0310] 另外的试剂可以包括适于提高根据本文描述的任何实施方案的反应(例如,本文描述的一种或更多种缔合聚合物与相关的主体组合物的缔合)的分子,和/或促进或调整反应(例如,将缔合聚合物引入到主体)的分子标准和/或设备。

[0311] 特别地,可以提供试剂盒的部件,具有合适的使用说明和其他必要的试剂,以便进行此处描述的方法。试剂盒可以含有在分开的容器内的组合物。使用说明例如在纸或电子载体例如磁带或CD-ROM上的、用于实施根据本文描述的实施方案的反应(例如,在主体组合物中引入缔合聚合物)的书面或音频使用说明也可以被包括在试剂盒中。取决于所使用的特定方法,试剂盒还可以含有其他包装的试剂和材料。

[0312] 本公开内容的另外的优点和特性根据通过仅例证的方式参考实验部分的以下详细公开内容在下文中将变得更明显。

[0313] 实施例

[0314] 在以下的实施例中进一步例证本文描述的缔合聚合物、材料、组合物方法、体系,这些实施例通过例证的方式提供并不意图是限制性的。

[0315] 特别地,以下实施例例证示例性缔合聚合物及相关的方法和体系。本领域的技术人员将理解,根据本公开内容的实施方案,将在本部分中详细描述的特征调整为另外的缔合聚合物、组合物、方法和体系的适用性和必要的修改。

[0316] 实施例1:示例性缔合聚合物和架构

[0317] 示例性缔合聚合物和相关示例性架构在图3至图6中示出。

[0318] 特别地,在图3的图示中,示出1,4-聚丁二烯的直链聚合物主链,其中端基小于聚合物的1wt%并且含有<0.2wt%的杂原子。当添加到燃料中时,这种类型的聚合物燃烧清洁并且维持燃料的热焓。

[0319] 图4的图示提供示例性官能团,该示例性官能团可以与图3的主链或如将由技术人员理解的其他主链一起使用。图5和图6的图示示出示例性支化架构(图5)和示例性嵌段聚合物架构(图6),这些架构可以与主链和/或如将由技术人员理解的其他主链一起产生。当缔合聚合物被添加到主体组合物时,FG根据其性质形成物理缔合(例如自身与自身、供体-受体、成对的或多齿的)。图1和图2的图示示出如此形成的超分子结构的示例性类型。

[0320] 实施例2:制造缔合聚合物和相关架构的方法

[0321] 适于制造本文描述的缩合聚合物的示例性反应和方法的示意图在图7至10中提供。

[0322] 特别地,图7示出参考其中对应的非极性组合物是燃料的特定实施方案提供示出的本文描述的缩合聚合物的示例性方法的示意图。

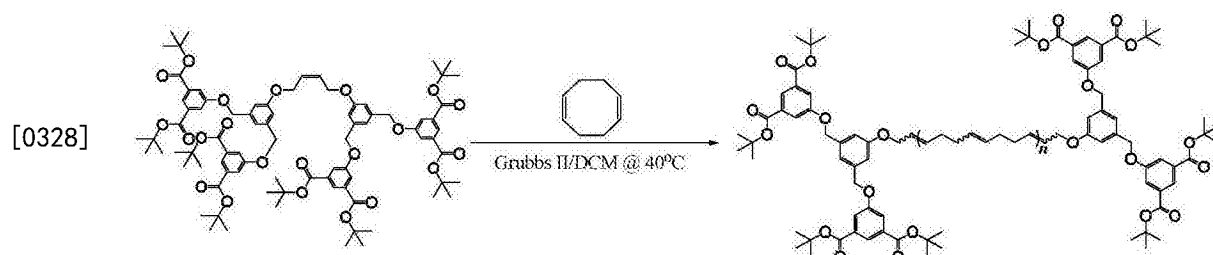
[0323] 图8和图9示出示例性ROMP+链转移剂(CTA)反应(图8)和示例性链转移剂(图9)。该示例性反应在若干情况下允许精确控制缩合基团的数目。技术人员将理解,可以直接大规模合成并提纯与非极性组合物相容的缩合聚合物,其中主链和缩合基团关于如说明书所描述的特定应用被选择(见,例如[参考文献10-12])。

[0324] 图10示出使用CTA合成缩合聚合物的示例性方法的示意图。

[0325] 实施例3:通过ROMP合成高分子量二-TE PB

[0326] 将6.7mg的八官能化的叔丁基酯CTA装入50ml的Schlenk烧瓶(装有磁力搅拌棒)。然后该烧瓶用隔膜密封。然后将内容物通过5次抽真空/填充氩气来脱氧。添加0.5ml的脱氧DCM以溶解CTA。将0.13ml的1mg/ml的Grubbs II催化剂的DCM溶液注入到烧瓶中,并且然后立即注入0.03ml的新近真空蒸馏的纯化的COD(=50当量,关于CTA)。

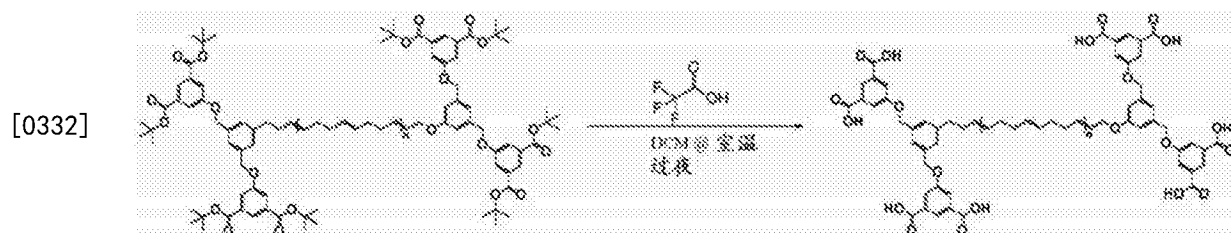
[0327] 混合物在40°C下搅拌33分钟,以允许将CTA完全并入到聚合物中。然后注入另外的0.13ml新近制备的1mg/ml的Grubbs II催化剂的DCM溶液,随后注入在12ml脱氧DCM中的5.6ml的新近真空蒸馏的纯化的COD(=10,000当量,关于CTA)。该反应通过添加30ml含氧DCM停止,因为混合物变成足够粘稠的以完全停止磁力搅拌棒的运动。稀释的混合物于室温下在400ml的丙酮中沉淀。收集所得的聚合物并且在室温下真空干燥过夜。聚合物的GPC结果: $M_w=430,000\text{g/mol}$, $PDI=1.46$ 。



[0329] 实施例4:酸端基的脱保护

[0330] 将1g的上述聚合物装入50ml的Schlenk烧瓶(装有磁力搅拌棒)中,并通过5次抽真空/填充氩气脱气)。然后将30ml的脱氧DCM用注射器转移至烧瓶中。将该混合物在室温下均化。在实现完全的均化后,将1.25ml的脱氧三氟乙酸(TFA)用注射器转移至烧瓶中。然后将该混合物在室温下搅拌过夜。

[0331] 在TFA水解完全后,将混合物用20ml的DCM稀释,并且将所得的溶液于室温下在400ml的丙酮中沉淀。所得的聚合物进一步通过2次从THF到丙酮的再沉淀纯化。

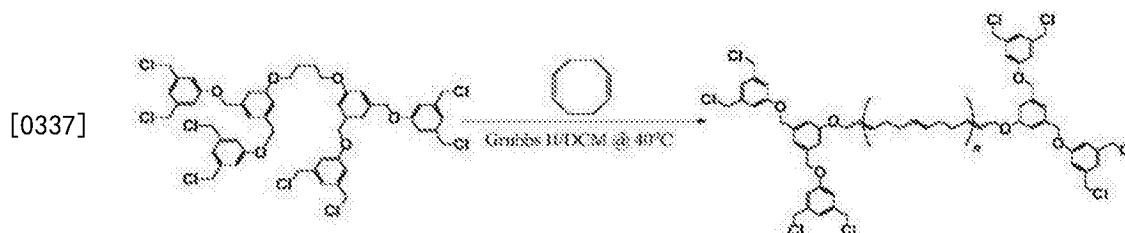


[0333] 实施例5:通过ROMP合成高分子量二-TB PB

[0334] 根据以下步骤进行通过ROMP合成高分子量二-TB PB:

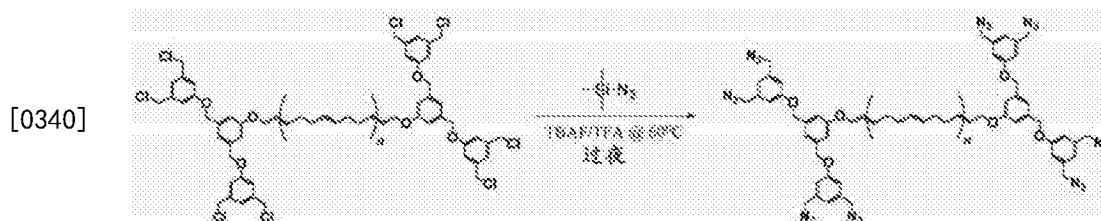
[0335] 步骤1:预聚物合成

[0336] 将5mg的八官能化的氯CTA装入50ml的Schlenk烧瓶(装有磁力搅拌棒)中。然后将该烧瓶用隔膜密封。然后将内容物通过5次抽真空/填充氩气脱氧。添加0.5ml的脱氧DCM以溶解CTA。将0.13ml的1mg/ml的Grubbs II催化剂的DCM溶液注入到该烧瓶中,并且然后立即注入0.03ml的新近真空蒸馏的纯化的COD($\equiv 50$ 当量,关于CTA)。将混合物在40°C下搅拌33分钟,以允许将CTA完全并入到聚合物中。然后注入另外的0.13ml新近制备的1mg/ml的Grubbs II催化剂的DCM溶液,随后注入在12ml脱氧DCM中的5.6ml的新近真空蒸馏的纯化的COD($\equiv 10,000$ 当量)。该反应通过添加30ml含氧DCM停止,因为混合物变成足够粘稠的以完全停止磁力搅拌棒的运动。然后将稀释的混合物于室温下在400ml的丙酮中沉淀。收集所得的聚合物并且在室温下真空干燥。聚合物的GPC结果: $M_w = 430,000 \text{ g/mol}$, $PDI = 1.46$ 。



[0338] 步骤2:预聚物的末端叠氮化

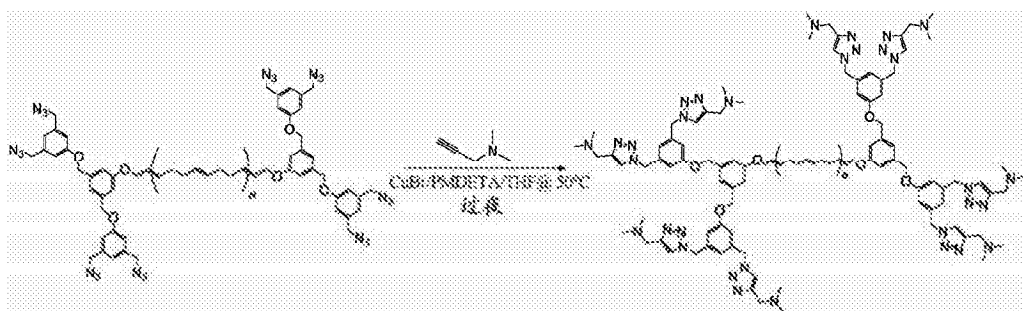
[0339] 将1g的上述氯终止的预聚物装入50ml的Schlenk烧瓶中,并溶解到30ml的无水THF中。在完全均化后,将0.73g的叠氮基三甲基硅烷($\equiv 1200$ 当量,关于聚合物)和1.57g的四丁基氟化铵($\equiv 1200$ 当量,关于聚合物)添加至烧瓶中。将所得的混合物通过2次冷冻-抽真空-解冻(freeze-pump-thaw)循环脱气,以防止通过溶解的氧交联。然后,将混合物在60°C下搅拌过夜。将混合物在室温下在300ml的甲醇中沉淀。所得的聚合物通过2次以上从THF到丙酮的再沉淀进一步纯化。所得的聚合物在室温下真空干燥过夜。



[0341] 步骤3:将叔胺基附接到聚合物链端

[0342] 将0.68g的上述叠氮基终止的预聚物装入50ml的Schlenk烧瓶中,并溶解到25ml的无水THF中。在完全均化后,将0.23g的3-二甲基氨基-1-丙炔($\equiv 1,200$ 当量,关于聚合物)与0.02g的N,N,N',N'',N'''-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA, $\equiv 50$ 当量,关于聚合物)一起添加到该烧瓶中。然后将该混合物通过2次冷冻-抽真空-解冻循环脱氧。之后,它再次被冷冻并抽真空,并且然后当混合物仍然冷冻时,在氩气流的保护下,将0.016g的溴化铜(I)($\equiv 50$ 当量,关于聚合物)添加至烧瓶中。在解冻该混合物并用氩气填充该烧瓶之后,将混合物在室温下搅拌20分钟,以便均化铜(I)催化剂。将混合物在50°C下搅拌过夜。将2ml的甲醇缓慢注入该混合物中,以便从胺端基中除去铜。将混合物于室温下在300ml的甲醇中沉淀。所得的聚合物通过2次以上从THF到甲醇的再沉淀进一步纯化。之后将它在室温下真空干燥过夜。

[0343]



[0344] 实施例6:在示例性缔合聚合物中的自缔合的影响

[0345] 在本文所描述的示例性缔合聚合物中的自缔合的影响的证据在图11和图12中示出。在实施例5的示例性缔合中,回收末端酸基的上述方法不交联聚丁二烯主链,如在图11中所示的在430K二-TE PB和它的水解反应(在THF中)所得的聚合物的GPC踪迹的叠加中证明。

[0346] 在图11的图示中,在分子量物质的总量(population)中的稍微增长是由于链端酸簇的微弱的自缔合。TFA水解之后,表观 M_w 增长20%。

[0347] 进一步的证实通过图12的图示提供。特别地,图12分别示出430K二-TE PB和430K二-TA PB的1wt%的Jet-A溶液的流变学数据。430K二-TA PB的1wt%的Jet-A溶液的粘度明显高于酯聚合物的粘度。因为GPC结果示出在除去叔丁基期间主链交联的程度是可以忽略,所以认为酸簇的自缔合导致粘度的增加是合理的。

[0348] 实施例7:在示例性缔合聚合物中末端-对-末端供体受体缔合的影响

[0349] 末端-对-末端供体/受体缔合的影响的证据在图13和图14中提供。特别地,图13示出430K八氯PB和对应的八叔胺PB的GPC踪迹的叠加。

[0350] 在图13的图示中,在两次末端官能化反应之后,聚丁二烯主链基本是完好的。

[0351] 图14示出430K二-TE PB、二-TA PB和1:1w/w的二-TA PB/二-TB PB混合物的1wt%的Jet-A溶液的流变学数据。在图14的图示中,1:1混合物示出比其他溶液明显更高的粘度。因为两种聚合物组分中没有一种是交联的,这表明末端-对-末端酸/碱相互作用导致超分子物质形成。

[0352] 实施例8:示例性缔合聚合物对燃料组合物的影响

[0353] 根据实施例5合成的二-TA PB的影响在Jet A燃料中测试。特别地,在jet A燃料中包含0.5%的具有264,000g/mol主链长度的二-TA PB(表示264K二-TA PB)的组合物已经如图15所示提供。

[0354] 在图15的图示中示出,实施例5的示例性缔合二-TA PB示出没有相分离,并且甚至在-30°C下可以在溶液中(完全透明)保持数月(见图15A)。

[0355] 此外,在具有实施例5的缔合的二-TA PB的组合物中,脱水操作表现出与在未处理的主体Jet A中一样快速并完全地发生(见图15B左小瓶相对于右小瓶)。

[0356] 实施例9:高速冲击/易燃性测试

[0357] 为了证实示例性聚合物对煤油的雾控制的影响,一系列高速冲击/易燃性测试在加州理工学院进行。设计高速冲击测试以模拟以下情景,其中燃料可以由于冲击被雾化成液滴,然而连续提供的点火源被用于获得所得液滴的易燃性的指示。以下样品被装入50ml的铝罐中,固定在平台上,并且用以200km/h行进的5cm X 3cm的钢圆筒冲击(三个连续燃烧

的丙烷火炬沿飞溅样品的路径设置): Jet-A、在有以及没有由Bosch 69100串联涡轮燃料泵再循环1分钟下的4.2M聚异丁烯(PIB)的0.35wt%的Jet-A溶液、在有以及没有由Bosch 69100串联涡轮燃料泵再循环1分钟下的430K二-TA PB的0.3wt%的Jet-A溶液。对于每个样品的结果描述如下: Jet-A: 冲击时产生大量的细液滴。沿抛射的路径行进的细液滴在50毫秒内由燃烧的火炬点火, 并且然后发展成传播的火球。

[0358] 4.2M的PIB的0.35wt%的Jet-A溶液, 无剪切: 通过冲击产生大液滴和长丝。当流体元件通过火炬时观察到火花, 但是它们未能传播。

[0359] 4.2M的PIB的0.35wt%的Jet-A溶液, 具有1分钟的剪切: 通过冲击产生细液滴。沿抛射的路径行进的细液滴在50毫秒内由燃烧的火炬点火, 并且然后发展成传播的火球。

[0360] 430K二-TA PB的0.3wt%的Jet-A溶液, 无剪切: 通过冲击产生液滴。当流体元件通过火炬时观察到火花, 但是它们未能传播。

[0361] 430K二-TA PB的0.3wt%的Jet-A溶液, 具有1分钟的剪切: 通过冲击产生液滴。当流体元件通过火炬时观察到火花, 但是它们未能传播。

[0362] 实施例10: 八官能化CTA的合成

[0363] 用于根据本公开内容的示例性八官能化CTA的反应方案在图18和图19的图示中示出。

[0364] 实施例11: 示例性节点对链和节点对FG的相互作用

[0365] 在图20和图21的图示中示出示例性反应性基团对以及它们反应的产物, 所述反应性基团对在末端位置诸如在式(III)的结构中的R₁或R₂、或在二价或多价交联剂中是有用的, 根据本公开内容它们反应的产物可以用于共价连接链和FG, 或将链连接到节点, 或将FG附接到节点。

[0366] 实施例12: 聚合物-组合物溶解度确定

[0367] 在非极性组合物中的示例性聚合物1,4-聚丁二烯(PB)的溶解度已经确定。非极性组合物是煤油, 其可以被认为每摩尔含有6-16个碳原子的烃的混合物, 辛烷的v₀(160cm³/mol)可以被选择为煤油的代表值。

[0368] 因此, 当1,4-聚丁二烯(PB)被用作发明的缔合聚合物的主链时, δ₁值是~8(cal/cm³)^{0.5}(见, 例如[参考文献1、参考文献15])。为了评估煤油的δ₂, 可以使用以下关系(分散的Hansen参数):

[0369] $\delta = 9.55n_D - 5.55$

[0370] 其中n_D是主体的折射率, 并且n_D可以与主体的介电常数(ε)的平方根非常近似。设ε_{煤油}在20℃下是1.8, δ₂是~9.55 × (1.8)^{0.5} - 5.55 = 7.26。

[0371] 因此, 用于具有1,4-聚丁二烯主链的缔合聚合物在煤油中的相互作用参数在环境温度下可以如下估计:

[0372] $\chi \approx 0.34 + \frac{160}{1.987 \times 298.15} \times (8 - 7.26)^2 = 0.49$

[0373] 0.49的χ计算值指示具有1,4-聚丁二烯主链的PB缔合聚合物将被预期大体上溶于煤油的非极性组合物中。

[0374] 技术人员可以基于上文的实施例通过使用用于特定非极性组合物的特定溶解度参数、应用相同的计算来确定其他缔合聚合物主链是否将大体上溶于其他非极性组合物。

[0375] 实施例13:减阻测试

[0376] 将用2个酸基团终止的0.2g的 M_w 630,000g/mol的遥爪1,4-PB(表示630K二-DA PB)和用2个叔胺基团终止的0.2g的 M_w 540,000g/mol的遥爪1,4-PB(表示540K二-DB PB)在室温下经过16小时溶解于39.6g的Jet-A中。

[0377] 所得的1:1w/w 630K二-DA PB/540K二-DB PB的1wt%的Jet-A溶液进一步用1293g的Jet-A稀释至300ppm的浓度($\sim 0.1c^*$ 的非缔合主链)。Bosch 69100串联涡轮燃料泵,其中连接到一件TYGON®管(内径=6.34mm;长度=40cm)的它的出口以及连接到一件TYGON®管(内径=3.17mm;长度=2.14m)的进口出口,被用于在20秒的时间段内将燃料样品从它的贮存器转移到收集瓶中(图39)。

[0378] 在测试之前,泵用 ~ 200 mL的样品预处理。在转移之前和之后,对收集瓶称重,以便确定收集的燃料的量。相同的程序也在未改性的主体Jet-A上进行。测量的未改性的Jet-A的质量流速是24.17g/s,其对应于6458的雷诺数。关于具有300ppm的1:1供体/受体聚合物对的Jet-A样品,测量的质量流速是24.92g/s。因此,实现3.2%的质量流速增长,这指示在Jet-A中以300ppm的630K二-DA PB和540K二-DB PB的1:1(w/w)混合物的存降低湍流阻力对流速的影响。

[0379] 技术人员将认识到,上文的测试可以被应用到其他缔合聚合物,以便确定减阻的程度。

[0380] 实施例14:溶液的流变性质的检测

[0381] 在实施例2-5中给出的合成具有 M_w 多达430,000g/mol的在每个末端处用定义明确的叔丁基酯终止的树枝块封端的遥爪1,4-PB的方法(图41),提供容易进入非缔合和缔合的遥爪1,4-PB的匹配对。在该实施例中,这些模型聚合物被用于研究分子性质(例如,聚合物分子量和在链端的羧基数目)和缔合行为之间的关系,特别是它对在溶液中的流变性质的影响。羧基终止的遥爪1,4-PB的自缔合行为的本研究为在图22中示出的互补缔合的比较研究提供基础。

[0382] 使用以下材料和方法:溶剂1-氯十二烷(CDD)和四氢化萘(TL)两者分别以97%和99%的纯度从Aldrich获得。所有的叔丁基酯终止的遥爪1,4-PB和它们对应的羧基终止的遥爪1,4-PB如本文所述制备。选择聚合物链端的官能团数目N的四个值、和三个聚合物主链长度(按照通过GPC-LS的 M_w)用于本研究:制备一系列具有近似匹配的主链长度(标称220,000g/mol)的聚合物, $N=1,2,4$ 和8;并且制备一系列具有 $N=4$ 的聚合物,具有76,000g/mol、230,000g/mol和430,000g/mol的三个主链长度(表3.1)。为了简化材料的命名法,具有 $N=1,2,4$ 和8叔丁基酯基团的聚合物端基分别表示ME、DE、TE和OE(分别用于单-、二-、四-、八-酯端基)。类似地,具有 $N=1,2,4$ 和8羧基基团的聚合物端基分别表示MA、DA、TA和OA(分别用于单-、二-、四-、八-酸端基)。

[0383] 样品制备程序:用于粘度测量的叔丁基酯终止的聚合物的溶液通过将聚合物和溶剂在清洁的20mL闪烁管中、或在放置在Wrist-Action Shaker(Burrell Scientific)上的较大的50mL玻璃瓶中组合持续多达24h来制备,以允许完全均化。

[0384] 羧基终止的聚合物的溶液如下制备:对于1wt%储备液,向在50-mL的Schlenk烧瓶中的150mg至200mg的羧基终止的聚合物添加必要量的溶剂。Schlenk烧瓶的内容物通过3次冷冻-抽真空-解冻循环脱气,并且然后在70°C下搅拌过夜。

[0385] 粘度测量:稳定的剪切粘度在圆锥平板几何结构(60mm直径的铝、1°圆锥、29μm处截断)中使用来自TA Instruments的AR1000流变仪(温度控制在25℃)测量。叔丁基酯终止的聚合物溶液在剪切速率范围 1s^{-1} – 200s^{-1} 内对数地探测(5剪切速率/十进位)。对于羧基终止的聚合物,为了更好地捕获剪切变稀行为,该范围扩大到 3000s^{-1} 。所有的粘度数据按照比粘度($\eta_{\text{sp}}, = (\eta_{\text{溶液}} - \eta_{\text{溶剂}}) / \eta_{\text{溶剂}}$,其中在25℃下对于CDD, $\eta_{\text{溶剂}} = 2.72\text{mPa} \cdot \text{s}$,并且对于TL,是 $2.02\text{mPa} \cdot \text{s}$)报道,这反映聚合物对粘度的贡献[参考文献16]。

[0386] 实施例15:溶解行为

[0387] 发现所有六个叔丁基酯终止的1,4-PB(表7)已经都溶于CDD和TL两者中。随着增加羧基含量,变得更难于溶解羧基终止的聚合物:对于N=1,发现对应的聚合物(226K二-MA 1,4-PB)在室温下都溶于CDD和TL两者,在N=2和N=4,对应的聚合物(230K二-DA 1,4-PB; 76K、230K和430K二-TA 1,4-PB)在室温下不溶于任何一个模型溶剂,但是在70℃加热时,它们溶解于CDD和TL中,并且此后保持在溶液中。在N=8,甚至当高温(>110℃)加热过夜时,聚合物207K二-OA 1,4-PB不完全溶解于任何一个溶剂中。溶解207K二-OA 1,4-PB的困难不是由于交联:聚合物容易溶解在THF中,它容易地通过过滤器,并且GPC-LS分析示出,207K二-OA 1,4-PB具有类似于以一系列类似的 M_w (接近220,000g/mol;见表7,其示出叔丁基酯和羧基终止的遥爪1,4-PB的分子量(M_w)和链端官能团的数目(N))的其他聚合物的单峰分布。

[0388] 表7^a

[0389]

标称 M_w	76	220	430
N			
1		226 (1.4)	
2		230 (1.5)	
4	76 (1.5)	230 (1.4)	430 (1.5)
8		207 (1.5)	

[0390] ^a对于叔丁基酯形式, GPC在35℃在THF中进行;结果关于以kg/mol的 M_w 、随后的在括号内的PDI示出。

[0391] 实施例16:1wt%聚合物溶液的稳流剪切粘度

[0392] 在从 10s^{-1} 至 100s^{-1} 的剪切速率上平均的1wt%聚合物溶液的比粘度(η_{sp})示出羧基终止的1,4-PB的所有溶液具有比它们的叔丁基酯终止的(即保护的)对应物更高的 η_{sp} ,但是在N=4的情况下观察到最高的增加(图23)。对于具有N=8的羧基终止的1,4-PB的 η_{sp} 数据的缺少是由于聚合物在两种溶剂中的差的溶解度。虽然对于所有非缔合的~230K叔丁基酯终止的聚合物, η_{sp} 是相同的,在聚合物链端上的羧基的脱保护在对于N=4的CDD和四氢化萘中产生比粘度的三倍增加,而在N=1和N=2,在羧基脱保护之后只观察到轻微增加(图23)。因此,在聚合物链端上明显存在实现适于粘度改性的分子间缔合的羧基最小数目(N>2)和由溶解度极限施加的最大数目(N<8)。溶剂质量对 η_{sp} 的影响也在图23中观察到。对于相同的TA端基(N=4),增加1,4-PB主链长度大大增加比粘度(图23):在四氢化萘中,对于76,000g/mol的聚合物,羧基脱保护将比粘度只增加了90%,而对于430,000g/mol的聚合物增加大于320%。对于每种聚合物,发现其1wt%四氢化萘溶液的 η_{sp} 是其1wt%1-氯十二烷溶液的 η_{sp}

的接近两倍高。

[0393] 实施例17:比粘度的浓度依赖性

[0394] 虽然三个叔丁基酯终止的聚合物在CDD和TL两者中的 η_{sp} 值示出对聚合物浓度几乎线性的依赖性,但是三个羧基终止的聚合物(76K、230K和430K二-TA 1,4-PB)的CDD和TL溶液呈现 η_{sp} 随浓度的非线性增加,并且发现此类非线性的程度与聚合物主链的 M_w 正相关(图24)。与以下观察一致:在它们的末端具有1个和2个羧基的缔合聚合物对粘度具有较少的影响,具有 $N=1$ 、 $N=2$ 和 $N=4$ 的三个230K羧基终止的1,4-PB的比较示出,只在 $N=4$ 的情况下, η_{sp} 随聚合物浓度的非线性增加是明显的(图25)。

[0395] 实施例18:羧基终止的聚合物溶液的剪切变稀行为

[0396] 剪切变稀的开始和量级取决于聚合物的分子量和浓度。76K二-TA 1,4-PB的溶液示出可以忽略的剪切变稀(多达 $3000s^{-1}$) (在CDD中或TL中,分别是图33和图34)。在230K二-TA 1,4-PB的情况下,它的CDD和TL溶液示出在1wt%下剪切变稀,其中在 $10s^{-1}$ 至 $100s^{-1}$ 的范围内开始。随着降低浓度,剪切变稀的量级减少,并且剪切速率被需要以诱发它增加(例如,相对于1wt%溶液,在0.7wt%,在CDD和TL两者中观察到剪切变稀的程度较不明显,并且开始偏移到 $>100s^{-1}$) (图33和图34)。对于430K二-TA 1,4-PB的溶液,观察到类似的趋势,具有较大剪切变稀的程度和在较低剪切速率下剪切变稀的开始,这与它们的76K和230K的对应物相比(在CDD和TL二者中,分别是图33和图34)。

[0397] 对于在CDD中的1wt%的430K二-TA 1,4-PB以及在TL中的0.7wt%的430K二-TA 1,4-PB,观察到感兴趣的剪切增稠特征、随后的另外的剪切变稀(见图26A和图26B)。在CDD中剪切增稠在比在TL中更高的剪切速率下出现(与图26B中 $160s^{-1}$ 和 $630s^{-1}$ 相比,图26中在 $250s^{-1}$ 和 $1000s^{-1}$ 之间的剪切速率)。

[0398] 实施例19:在氘代氯仿中的互补末端缔合的 1H NMR研究

[0399] 1H NMR光谱学已经广泛用于研究基于氢键结合的杂互补缔合基序在非极性氘代溶剂(例如, $CDCl_3$)中的缔合,因为所得的氢键可以引起参与互补缔合的质子周围的电子环境的显著变化;因此,可以观察那些质子的化学位移的可测量的变化,作为此类互补缔合的结果[参考文献17-23]。采用该技术,以研究这三对杂互补缔合基团(THY/DAAP、HR/CA以及TA/TB),当附接到 $M_w \sim 10,000g/mol$ - $50,000g/mol$ 的1,4-PB的链端时,是否可以在室温下在 $CDCl_3$ 中进行互补缔合,选择 M_w 以保持端基的信号可辨认。

[0400] 杂互补末端缔合的 1H NMR研究。遥爪1,4-PB链的杂互补末端缔合的 1H NMR研究在室温下在氘代氯仿($CDCl_3$)中在 $\sim 1wt\%$ 总聚合物浓度下进行。单独的遥爪缔合聚合物的 1H NMR样品通过将聚合物和 $CDCl_3$ 以聚合物浓度 $\sim 1wt\%$ 在20mL闪烁管中组合制备,闪烁管被放置在Wrist-Action Shaker(Burrell Scientific)上持续多达16h,以允许聚合物完全溶解。互补聚合物对的 1H NMR样品通过在20mL闪烁管中以期望的端基比率混合它们对应聚合物的 $\sim 1wt\%$ 的 $CDCl_3$ 溶液制备,除了24K二-TA/22K二-TB 1,4-PB的1:1(w/w)混合物之外,24K二-TA/22K二-TB 1,4-PB的1:1(w/w)混合物的 1H NMR样品通过在20mL闪烁管中将1:1重量比的两种聚合物和 $CDCl_3$ 以总聚合物浓度 $\sim 1wt\%$ 组合制备,闪烁管在室温下放置在Wrist-Action Shaker(Burrell Scientific)上持续16h。

[0401] 通过 1H NMR光谱学的杂互补末端缔合的研究通过以下进行:测量单独的遥爪缔合聚合物的 1H NMR光谱和互补聚合物对的 1H NMR光谱,然后将单独的聚合物溶液的 1H NMR光

谱中的参与杂互补末端缔合的质子的信号与在对应聚合物混合物的光谱中的相同质子的信号比较。由于 ^1H NMR光谱学的固有检测限,参与聚合物端基的杂互补缔合的质子信号的化学位移或消失的任一改变作为末端缔合的证据遵循,这取决于聚合物主链的大小。对于 $M_w \leq 50,000 \text{ g/mol}$ 的遥爪缔合聚合物,缔合端基的信号的特性位移是遵循的;对于 $M_w \geq 200,000 \text{ g/mol}$ 的聚合物,焦点是互补配对物的混合是否引起参与聚合物端基的杂互补缔合的质子的信号的消失。

[0402] 使用Varian Inova 500分光计(500MHz)获得 ^1H NMR光谱;在环境温度下记录在 CDCl_3 中、在丙酮- d_6 中和在 $\text{DMSO}-d_6$ 中的所有光谱。化学位移以百万分率记录(ppm, δ)并参考残余溶剂共振。聚合物分子量测量通过在四氢呋喃(THF)中在 35°C 下在 0.9 mL/min (泵:Shimadzu LC-20AD Prominence HPLC泵)下洗脱通过四个PLgel 10- μm 分析柱(Polymer Labs, 10^6 至 $10^3 \text{ \AA}$ 的孔径)进行,该分析柱被串联连接到DAWN EOS多角度激光光散射(MALLS)检测器(Wyatt Technology, Ar激光, $\lambda = 690 \text{ nm}$)和Waters 410差示折光计检测器($\lambda = 930 \text{ nm}$)。

[0403] 每对的结果描述如下:

[0404] THY(胸腺嘧啶)/DAAP(二乙酰氨基吡啶):图27示出10K二-THY 1,4-PB 5、10K二-DAAP 1,4-PB 14以及5和14以1:2的重量比的混合物的放大的 ^1H NMR光谱(500MHz, CDCl_3)。在没有它的互补单元时,THY端基的酰亚胺质子的信号在 8.05 ppm 处观察到(图27)。在添加 ~ 2 当量的DAAP端基后,观察到伴随着信号变宽的向 11.05 ppm 的大的低磁场位移(图27)。对于DAAP端基的酰胺质子的信号也观察到类似的位移(从 7.58 ppm 至 8.42 ppm ,在图27的(b)和(c)中)。观察到的THY端基的酰亚胺质子信号的缔合诱导的位移($\sim 2.9 \text{ ppm}$)很好地与文献[参考文献18、参考文献19、参考文献21]一致,并且它指示,在 CDCl_3 中THY端基和DAAP端基可以彼此发现并缔合。

[0405] HR(Hamilton受体)/CA(三聚氰酸):图28示出50K二-CA 1,4-PB、24K二-HR 1,4-PB以及50K二-CA 1,4-PB和24K二-HR 1,4-PB以1:1.4的重量比的混合物的放大的 ^1H NMR光谱(500MHz, CDCl_3)。在没有它的互补单元时,CA端基的酰亚胺质子的信号在 7.75 ppm 处观察到(图28)。当添加 ~ 2 当量的HR端基时,观察到伴随着峰变宽的向 12.90 ppm 的非常大的低磁场位移(图28)。类似于THY/DAAP对的情况,观察到的CA单元的酰亚胺质子信号的缔合诱导的位移($\sim 5.2 \text{ ppm}$)指示,在 CDCl_3 中CA端基和HR端基可以彼此发现并缔合。观察到的位移的量级很好地与文献[参考文献24-29]一致。

[0406] TA/TB:由于24K二-TA 1,4-PB不溶于 CDCl_3 的事实, ^1H NMR研究只在22K二-TB 1,4-PB,和它与24K二-TA 1,4-PB的1:1(w/w)混合物上进行,并且通过追踪叔胺端基的信号的位置监测缔合(H_1 和 H_2 ,见图29)。结果在图29中示出。发现存在22K二-TB 1,4-PB帮助24K二-TA 1,4-PB在 CDCl_3 中的溶解,并且因此致使 ^1H NMR实验是可能的。在没有24K二-TA 1,4-PB时,分别在 2.28 ppm 和 3.60 ppm 处观察到 H_1 和 H_2 的信号(图29)。添加24K二-TA 1,4-PB导致两个信号的位移: H_1 和 H_2 的信号分别从 2.28 ppm 和 3.60 ppm 位移到 2.46 ppm 和 3.85 ppm 。观察到的位移指示TA端基和TB端基的缔合。

[0407] 为了确定当附接到 $M_w \sim 200,000 \text{ g/mol}$ - $300,000 \text{ g/mol}$ 的1,4-PB的链端时,三对互补缔合基团是否仍是有效的,对应的聚合物和互补对的 ^1H NMR分析在室温下以 $\sim 1 \text{ wt}\%$ 在 CDCl_3 中进行。发现在这种情况下,由于它们在测试样品中的低含量,聚合物端基的信号几

乎不可识别。此外,缔合诱导的信号变宽可以引起参与互补缔合的质子的信号呈现消失。尽管如此,在 $M_w \sim 200,000 \text{ g/mol}$ 的所有三对遥爪缔合聚合物中观察到末端缔合的证据。在THY/DAAP对的情况下,288K二-THY 1,4-PB的THY端基的酰亚胺质子的信号在8.05ppm处观察到,具有非常低的强度(图30),并且发现它在288K二-THY和219K二-DAAP 1,4-PB的1:2 (w/w)混合物的 ^1H NMR光谱中消失。信号的消失指示,甚至当附接到 $M_w \sim 200,000 \text{ g/mol}$ 的聚合物的链端时,在 CDCl_3 中THY端基和DAAP端基可以彼此发现并结合。同样地,200K二-CA 1,4-PB的CA端基酰亚胺质子的信号与240K二-HR 1,4-PB的HR端基的酰亚胺质子的信号一起在200K二-CA 1,4-PB和240K二-HR 1,4-PB的1:1 (w/w)混合物的 ^1H NMR光谱中观察不到(图31)。还发现250K二-TB 1,4-PB的TB端基的信号在聚合物与230K二-TA 1,4-PB以1:1重量比混合之后消失(图32)。这些结果表明,所有三种互补缔合对可以为 $M_w \sim 200,000 \text{ g/mol}$ 的遥爪1,4-PB链提供足够的末端缔合强度,以形成至少在 ^1H NMR光谱学的时标内稳定的超分子聚集体。

[0408] 实施例20: 互补末端缔合的剪切粘度测定研究

[0409] 剪切粘度测定被用作 ^1H NMR研究的补充测量,以评估杂互补对的强度。选择1-氯十二烷(CDD)作为溶剂,这是由于它对氢键结合的低干扰、在室温下低挥发性、对1,4-PB主链的高溶解力并且是纯溶剂。对于所有四个杂互补对(THY/DAAP、HR/CA、DA/DB和TA/TB),使用 $M_w \sim 200,000 \text{ g/mol}$ 的遥爪聚合物。除了CDD之外,十二烷和Jet-A也分别在THY/DAAP对和HR/CA对的剪切粘度测定研究中使用。除了二-DA 1,4-PB和二-TA 1,4-PB之外,在1-氯十二烷中的聚合物溶液通过将聚合物和溶剂以聚合物的重量分数=1wt%在清洁的20mL闪烁管中组合制备,闪烁管被放置在Wrist-Action Shaker(Burrell Scientific)上在室温下持续多达16h,以允许聚合物的完全溶解。根据在实施例2-5中描述的程序制备二-DA 1,4-PB和二-TA 1,4-PB的1wt%的CDD溶液。对于每个杂互补缔合对,聚合物混合物的1wt%溶液通过将单独的聚合物的1wt%溶液以期重量比在20mL闪烁管内于室温下混合制备。聚合物溶液的剪切粘度根据本文描述的程序测量(见,例如实施例16-17)。

[0410] 在25℃下将稳定流动剪切粘度测定与 ^1H NMR光谱学并行使用,以研究基于OHB和基于CAHB的杂互补缔合对提供 $M_w \geq 200,000 \text{ g/mol}$ 的遥爪1,4-PB的超分子聚集体的能力,该超分子聚集体在低至中等剪切速率下足够稳定,以提供流变性质的调节。换言之,预期在相同浓度下,互补聚合物对的溶液将比单独组分的溶液更粘稠。为了避免由燃料的多组分性质引起的可能的复杂化,选择1-氯十二烷(CDD)作为模型溶剂,并且在CDD中以1wt%制备所有聚合物溶液。在THY/DAAP和HR/CA互补聚合物对两者中,由于互补末端缔合,它们中没有一个示出在剪切粘度上的预期的增强(图43和图44)。为了查明相对极性的CDD(在25℃介电常数=4.2)是否干扰THY/DAAP和HR/CA互补相互作用,实验在较少极性溶剂中重复:十二烷(在20℃介电常数=2.0)和Jet-A(在20℃介电常数=1.8)分别被用于THY/DAAP对和HR/CA对。如图43和图44所示,在剪切粘度中预期的增强在当使用较少极性溶剂时的两种情况下仍然都不存在。

[0411] 不同的结果在TA/TB对的情况下观察到。发现230K二-TA 1,4-PB和250K二-TB 1,4-PB的1wt%的CDD溶液的1:1 (w/w)混合物比两种溶液明显更粘稠(图33),并且观察到的粘度增强说明TA/TB互补末端缔合足以驱动在本研究中研究的剪切速率下稳定的超分子的形成。如上文所讨论,230K二-TA 1,4-PB的强自缔合导致230K二-TA 1,4-PB的1wt% CDD溶液

和非缔合预聚物230K二-TE 1,4-PB的1wt%CDD溶液之间在剪切粘度上的显著差异(图33)。观察到,等量(按重量计)的250K二-TB 1,4-PB的添加进一步增强剪切粘度。同样值得注意的是,在230K二-TA 1,4-PB和250K二-TB 1,4-PB的1:1混合物的1wt%的CDD溶液中观察到的剪切变稀行为,这是由水溶性遥爪缔合聚合物的水溶液共享的特征[参考文献30-33]。关于250K二-TB 1,4-PB的1wt%的CDD溶液,即使通过GPC-LS分析证实在与叔胺基的末端官能化期间不发生聚合物主链交联,发现它比非缔合的230K二-TE 1,4-PB的1wt%的CDD溶液更粘稠。由末端官能化反应产生的三唑单元的聚集(图45)可以有助于上文剪切粘度的差异[参考文献34]。

[0412] 在230K二-TA/250K二-TB 1,4-PB对的积极结果下,粘度测定研究进一步延伸到互补DA/DB缔合,作为尝试以接近羧基/叔胺缔合的强度的极限。图34示出对应聚合物(230K二-DE 1,4-PB、230K二-DA 1,4-PB和250K二-DB 1,4-PB)以及1:1 (w/w) DA/DB混合物的1wt%的CDD溶液的结果。令人惊讶地,由互补DA/DB缔合诱导的剪切粘度的大的强增强仍然在1:1混合物中观察到。尽管在230K二-DA 1,4-PB的1wt%CDD溶液和非缔合230K二-DE 1,4-PB的1wt%CDD溶液之间观察到剪切粘度的仅仅非显著差异,但是由于DA/DB互补末端缔合在粘度上的明显增加再确认了羧基/叔胺相互作用的有前景的强度。

[0413] 羧基/叔胺对的剪切粘度测定研究的最后部分是研究当1,4-PB主链的 M_w 增加到430,000g/mol时,TA/TB互补末端缔合在Jet-A中是否有效,并且结果在图35中示出。由于TA/TB互补缔合的剪切粘度的强增强可以被观察到:在1wt%下,430K二-TA 1,4-PB和430K二-TB 1,4-PB的1:1混合物在Jet-A中被发现比单独聚合物的Jet-A溶液显著更粘稠。这些结果指示,当在树枝状构造中使用时,羧基/叔胺对适于建造遥爪缔合聚合物的互补对作为用于燃料的雾控制添加剂。

[0414] 实施例21:A.1聚合物分子量的测量

[0415] 分子量和分子量分布的确定是聚合物分析的中心论题,因为聚合物的分子量直接涉及其物理性质[参考文献35]。例如将遥爪缔合聚合物作为用于煤油的雾控制添加剂,它们在提供防火和对剪切降解的抗性中的功效依赖于主链长度的合适选择,主链长度落入 $M_w = 5 \times 10^5 - 10^6$ g/mol的范围内。表8,示出分子量测量方法,总结用于确定聚合物的不同平均分子量(MW)和分子量分布(MWD)的方法[参考文献16、参考文献35、参考文献36]。

[0416] 表8

[0417]

方法	绝对	相对	M_n	M_w	范围(g/mol)
质子 NMR 端基分析	×		×		$M_n < 2.5 \times 10^4$
蒸气压渗透压法	×		×		$M_n < 3 \times 10^4$
沸点测定法	×		×		$M_n < 3 \times 10^4$
光散射(LS)	×			×	$10^4 < M_w < 10^7$
本征粘度		×			$M < 10^6$
利用浓度检测器的 GPC ^a		×	×	×	$10^3 < M_w < 10^7$
利用浓度和 LS 检测器的 GPC ^a	×		×	×	$10^4 < M_w < 10^7$
MALDI-TOF-MS ^b	×		×	×	$M < 3 \times 10^4$

[0418] ^aGPC,凝胶渗透色谱法。^bMALDI-TOF-MS,基质辅助的激光解吸/离子化飞行时间质谱学

[0419] 在表8中的方法中,在本研究中选择具有浓度和LS(光散射)检测器的GPC(在本文被称为“GPC-LS”)用于确定遥爪缔合1,4-PB的MW和MWD,这是由于以下原因:(1)它允许绝对重均MW和对应的MWD的测量;(2)它具有宽的可应用范围(10^4 - 10^7 g/mol),这涵盖了用于雾控制应用的感兴趣的MW范围(5×10^5 - 10^6 g/mol);(3)它相对容易实施。虽然MALDI-TOF-MS能够测量聚合物的绝对MW和MWD,具有比GPC-LS更大的精确性,在分析MW>30,000g/mol的聚合物中不是那么有用[参考文献37];基体化合物的选择、样品制备和质谱的解释在MW>30,000g/mol的合成聚合物的情况下变得困难,并且因此降低与由MALDI-TOF-MS提供的无以伦比的精确性相关的益处[参考文献35、参考文献36、参考文献38]。假定本文所描述的许多缔合聚合物是MW>>30,000g/mol的遥爪1,4-PB,很明显在本研究中,GPC-LS可以是比MALDI-TOF-MS更好的测量MW的选择。相同的基本原理还应用到其他竞争方法,质子NMR端基分析,其已经广泛用于经由将主链质子的信号的积分值与端基质子的信号的积分值比较来确定合成的聚合物的数均MW(即, M_n) [参考文献35、参考文献39、参考文献40]。质子NMR端基分析的实施方式可以是直接的:聚合物的 M_n 值可以由它的¹H NMR光谱获得,而不需要任何另外的实验工作。然而,对于MW>25,000g/mol的聚合物,通过质子NMR端基分析确定 M_n 由于由质子NMR光谱学的固有检测限引起的降低的分辨率而损失它的精确性,并且对于较高MW的聚合物,在 M_n 值中的不确定性变得更大[参考文献35]。该方法的其他问题是其没有测量聚合物分子量分布(MWD)的能力。这些缺点使得质子NMR端基分析对于表征作为用于煤油的可能的雾控制添加剂的高MW(即,MW>100,000g/mol)遥爪1,4-PB是较少有效的方法。

[0420] 在缔合基团附接到遥爪1,4-PB的链端的情况下,通过GPC-LS测量此类聚合物的MW和MWD变得有挑战性的,因为缔合链端可能可以与柱填料相互作用,或在THF中驱动超分子聚集体的形成,导致MW和MWD的错误读数。发现的是,与非缔合的230K二-TE 1,4-PB相比,发现230K二-TA 1,4-PB的表现 M_w 更高63%(见,表9,其示出叔丁基酯-和羧基终止的遥爪1,4-PB的分子量和PDI(多分散指数)数据,以及图23)。

[0421] 表9

[0422]

		N = 1	N = 2	N = 4	N = 8	N = 4
在 TFA 水 解之前	M_w (kg/mol) ^a	226	230	230	207	430
	PDI ^b	1.43	1.53	1.50	1.43	1.49
在 TFA 水 解之后	M_w (kg/mol) ^a	276	299	375	304	510
	PDI	1.56	1.73	1.72	1.51	1.61
M_w 的增加 (%)		22.12	30.00	63.04	46.86	18.60

[0423] ^{a,b}:由GPC-LS确定

[0424] 假设在 M_w 中的明显增加,是由在THF中的缔合TA端基的聚集引起的,而不是由在叔丁基酯基的TFA水解期间的1,4-PB主链交联引起的。为了测试该假设,230K二-TA 1,4-PB用

在THF中的LiAlH₄处理,以便将高度缔合的羧基还原成较少缔合的羟基。所得的羟基终止的230K遥爪1,4-PB的GPC-LS结果如图36所示,实际上与230K二-TE 1,4-PB的那种重叠,虽然前者与后者相比似乎轻微变宽。在图36中的三条GPC-LS踪迹的比较证实该假设:在230K二-TE 1,4-PB的TFA水解之后,在M_w中的明显增加是由于缔合TA端基的聚集,因为在聚合物链端上的羧基被还原成羟基之后,在M_w中的增加消失。还表明,TFA水解的温和条件不引起明显量的1,4-PB主链的交联。关于羟基终止的230K遥爪1,4-PB的GPC-LS踪迹的变宽,据认为是由羟基终止的链端与柱填料的相互作用引起。图36中的结果还揭示,详细审查地解释遥爪缔合聚合物的GPC-LS结果的重要性,因为链端的缔合和链端/柱相互作用两者都可以导致MW和MWD的错误读数。换句话说,在缔合链端向非缔合对应物的转变不损害主链的条件下,在GPC-LS分析中使用非缔合形式的遥爪缔合聚合物产生关于聚合物主链的MW和MWD的更准确的信息。

[0425] 实施例22:COD纯度对具有CTA的ROMP的进行的影响

[0426] 据发现,无VCH(4-乙烯基环己烯)的COD的纯度对经由使用Grubbs II的COD的ROMP合成遥爪1,4-1,4-PB具有深远影响:过氧化物和正丁醇(根据Macosko方案,在COD的BH₃·THF处理期间引入)还可以通过与Grubbs II反应并且将它不可逆地转变成非活性物质不利地影响Grubbs II的复分解活性。响应与过氧化物和正丁醇相关的问题,开发多步工艺(第2.2.3部分)以严格纯化COD。

[0427] 特别地,在示例性纯化程序中,在氩气氛围中,将再蒸馏的顺式,顺式-1,5-环辛二烯(COD,72.3g,0.67mol)用注射器转移到在0℃下的冰浴中的250mL的Schlenk烧瓶中。然后在氩气流动下,将在THF中的1M硼烷-THF络合物(BH₃·THF,108mL,0.11mol)在10分钟时间段期间缓慢添加到烧瓶中。然后将烧瓶取出冰浴,并留置在室温下在氩气氛围中搅拌持续2小时。在减压下在室温下,将THF蒸发至残留的THF在混合物中的浓度低于300ppm的程度(通过¹H NMR分析证实)。将单体在40℃下、100毫托下从混合物中真空蒸馏到在干冰浴中的100mL Schlenk烧瓶(装有9g的MAGNESOL®x1和磁力搅拌棒)中。将该混合物在室温下在氩气氛围中搅拌过夜。将单体再在45℃和100毫托下从混合物中真空蒸馏到在干冰浴中的100mL Schlenk烧瓶(装有10g的氢化钙(CaH₂)和搅拌棒)中,以便除去由MAGNESOL®x1引入的水分。在氩气流动下,在室温下搅拌3小时之后,将单体再次从混合物中真空蒸馏(45℃、100毫托)到在干冰浴中的100mL Schlenk烧瓶中。在升温至环境温度之后,将烧瓶用SUBA-SEAL®橡胶隔膜密封同时氩气流流动,并且放置在-30℃的冰箱中用于储存纯化的COD(40.0g,55.3%收率)。纯化的单体在使用之前再在35℃下真空蒸馏。

[0428] 为了说明无VCH的COD的纯度对经由COD的ROMP制备遥爪1,4-PB的影响,选择经由COD与八官能的叔丁基酯终止的双树枝状CTA的两阶段ROMP合成二-TE 1,4-PB(在图46B中的化合物8)作为基准反应(图37)。制备两个不同批次的无VCH的COD:经由只根据Macosko方案的纯化提供第一批(即,对照,COD I),而第二批(COD II)根据上文所述的纯化程序制备。使用两批次的COD的两阶段ROMP的实施与上文所述的纯化程序相同,其中总单体:CTA比率是2000:1,并且在ROMP的第一阶段中使用100当量的COD;Grubbs II的加载量是CTA的1/30当量。此处,选择以下性质以用数量表示COD的纯度的影响:(1)在添加1900当量的COD(t_v)之后,在反应混合物形成足够的粘度以停止磁力搅拌棒运动期间的时间段(2)COD的总

转化率 (X_f , 通过反应混合物的等分试样的 ^1H NMR分析测量) (3) 等分试样中聚合物物质的顺式/反式比率 (通过 ^1H NMR分析测量) (4) 所得的聚合物的 M_w (通过GPC-LS测量)。用于COD I和COD II的结果在表10中总结, 其示出经由批次1和批次2的无VCH的COD的ROMP合成二-TE 1, 4-PB的结果。

[0429] 表10

	COD I	COD II
t_v (最小)	40.0	1.5
X_f (mol%)	85.0	97.6
顺式/反式比率	2.20	1.73
M_w (kg/mol)	264	142
PDI	1.58	1.43

[0431] 表10示出与COD I的那种($t_v=40\text{min}$)相比, COD II的ROMP的第二阶段进行得显著较快($t_v=1.5\text{min}$); COD II的转化率几乎是定量($X_f=97.6\%$), 而在COD I的情况下, 反应在 $X_f=85\%$ 处停止。此外, 在聚合反应的最后采取的等分试样的 ^1H NMR分析还揭示, 与COD I的情况(2.20)相比, COD II的使用导致较低的顺式/反式比率(1.73)。如通过GPC-LS分析揭示的, 发现COD II的ROMP的所得的聚合物的 M_w (142,000g/mol)明显低于COD I的ROMP的所得的聚合物的 M_w (264,000g/mol)。当作为整体考虑时, 这些结果指示, 当除去无VCH的COD中的干扰Grubbs II的杂质时, Grubbs II具有较高的复分解活性(或较高的转换数)。这解释COD II的ROMP的第二阶段的远远较快的反应速率。类似地, 与在COD I中相比, 在存在COD II下Grubbs II进行更多的复分解反应循环, 并且因此在COD II的情况下实现几乎定量的 $X_f=97.6\%$ 。从COD II的ROMP得到的低顺式/反式比率(1.73)和 M_w (142,000g/mol)表明, 当COD II大部分被消耗时, 在聚合物链端上的相当比例的钨络合物仍然有复分解活性, 并且因此它们继续与存在于反应混合物中的可用的C=C键反应(在这种情况下, 聚合物主链上的C=C), 直到它们达到它们最大的转换数。通过在链端上的活性钨中心消耗的主链(即回咬(back-biting))导致顺式/反式比率和 M_w 的降低。

[0432] 总之, 上文观察到的Grubbs II增强的活性使上文所述的COD多阶段纯化程序有效。

[0433] 实施例23: 控制减阻的实施例

[0434] 在某些实施例中, 本文描述的缔合聚合物可以被用于提供其中控制的性质是减阻的组合物。特别地, 使用本文描述的方法, 组合物可以在驱动给定的体积流速通过给定管道所需的压降上具有大于10%的降低。

[0435] 特别地, 技术人员可以识别待运输的非极性主体, 其中阻力期望被降低。

[0436] 然后技术人员可以使用公布的溶解度参数估计识别的非极性主体的溶解度参数, 或可选择地, 技术人员可以使用关于在类似液体中的聚合物溶解度的文献, 并且使用该信息识别将被预期溶解在非极性主体中的聚合物, 用于用作缔合聚合物的主链。溶解度可以由技术人员可以通过使用技术人员可确定的技术确认, 例如, 通过将聚合物的样品溶解在主体中, 并确定它是否是均相的(例如, 通过进行光散射测量)。

[0437] 然后技术人员可以使用公布的介电常数估计主体液体的介电常数, 并确定FG的缔

合相互作用的种类将是最合适的。例如,如果介电常数小于或近似2,那么存在宽范围的合适的缔合基团,包括普通的氢键结合部分(例如,Hamilton受体/三聚氰酸对、胸腺嘧啶/二乙酰氨基吡啶对,和技术人员可确定的其他部分)和电荷转移络合部分(例如,二硝基苄基/吡啶对,以及技术人员可确定的其他部分)。随着介电常数增加,可行的缔合部分的范围减小。例如,在氯十二烷(在25℃,4.2的介电常数)中,电荷辅助的氢键结合部分比普通氢键部分表现得更好。如果有机酸(诸如,丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、庚酸,以及技术人员可确定的其他)或有机碱(三甲胺、二乙胺、二异丙胺、三乙胺,二异丁胺、二异戊胺、二苯胺,以及技术人员可确定的其他)存在于主体组合物中,离子相互作用或配体-金属相互作用(一种类型的Brønsted/Lewis酸/碱相互作用)可以比电荷辅助的氢键缔合更合适。因此,某些另外的优化可以如下文描述地进行。

[0438] 另外的优化可以通过以下进行:制备若干遥爪聚合物,该遥爪聚合物具有至少200的聚合度的主链,并且在它们的末端具有候选缔合基团(例如,普通氢键结合部分和/或电荷转移络合部分);并且将它们溶解在主体液体中,使用近似等于用于主链聚合物的重叠浓度的聚合物浓度和在该试验聚合物中使用的长度(例如,通过计算如本文描述的 c^*)。可以识别不溶解的聚合物,并且它们对应的缔合端基可以被指定为不合适,从而识别合适的缔合基团。如果非极性组合物的粘度不大于它将被用于的相同主链、长度和浓度的非缔合聚合物的溶液,缔合端基可以通过增加在每个基团中的缔合部分的数目改性(即,使用多价相互作用增加缔合强度)。

[0439] 使用上文识别的聚合物主链结构和端基结构的组合中的一种或更多种,然后技术人员可以估计与在主体中的合意的或可接受的聚合物浓度相容的主链长度。例如,如果主链被确定为聚丁二烯,并且缔合聚合物浓度需要被保持在0.8%或更低(在图40的纵轴上标记的“x”),那么最小的聚丁二烯主链可以从重叠浓度和重均分子量之间的关系图中读出(如通过在纵轴上的“x”到在用于聚丁二烯的 c^* 相对于 M_w 的关系上的对应的点的水平线和从该点向下到图40中的横轴的垂直线所示出),导致约400,000g/mol的 M_w 值。

[0440] 然后技术人员可以使用实验以改进主链、主链长度和FG的选择,这通过制备具有最有前景的主链、主链长度和FG的候选聚合物,然后使它们经受有限组的实验以验证它们在降低湍流阻力(例如,测量通过导管的非极性组合物的流速,或测量流经导管的非极性组合物的压力变化)和(如果需要)抵抗由于湍流的降解(例如,通过测量在通过导管的运输之后的非极性组合物的粘度变化)两者中的性能。如果技术人员找出的需要的浓度太高(例如,需要的聚合物的量将成本太高),那么技术人员可以制备具有相同的但是更长的主链的另一种聚合物并且重复该过程直到聚合物在可接受地低的浓度下示出功效。该示例性程序预期给出在湍流管流中的至少10%的减阻。如果减阻的程度小于30%,技术人员可以通过增加缔合强度将减阻提高多达30%,例如通过增加每缔合基团的缔合部分的数目(例如,使用具有四个羧基而不是两个羧基的端基)、或通过使用较强类型的缔合(例如,使用电荷辅助氢键结合-即,氢键在氢键供体和氢键受体之间形成,其中氢键供体比氢键受体的共轭酸更酸至少约4pKa单位-而不使用普通氢键结合-即,氢键在氢键供体和氢键受体之间形成,其中氢键供体比氢键受体的共轭酸更少酸性)。

[0441] 实施例24:在引擎中的燃料中使用缔合聚合物同时维持引擎性能

[0442] 在该实施例中,示例性自缔合聚合物以适于用于改善防火安全的减阻和/或雾控

制的水平被并入燃料中。选择430K二-TA PB作为测试聚合物,与柴油一起用作基础燃料;随后选择在柴油中0.1wt%的聚合物浓度。示例性缔合聚合物的浓缩的1wt%储备液溶液通过将聚合物与柴油于120℃在无氧条件下混合12小时制备,并且两个同样的具有1.3升体积的聚合物的0.1wt%柴油溶液通过在室温下用相同的基础燃料稀释该1wt%储备液溶液制备。测试样品包括两个0.1wt%溶液和作为对照的两瓶1.3升的未改性的基础燃料。3.75kW柴油发电机连接到Simplex Swift-e负载组,并且Fluke434Series II能量分析器被用作测试设备,并且测试在美国加州大学河滨分校的环境研究与技术中心(CE-CERT)的车辆排放研究实验室(VERL) (Vehicle Emission Research Laboratory (VERL) of the Center for Environmental Research&Technology (CE-CERT), University of California at Riverside) 进行。包括以下阶段的发电机负载/操作时间的序列被用来进行测试:2000瓦特(其额定功率的~53%)/9分钟、3000瓦特(额定功率的~80%)/9分钟、3500瓦特(额定功率的~93%)/6分钟、3000瓦特/9分钟、以及2000瓦特/9分钟。在样品之间,向引擎的燃料供应转向填充有参考燃料(被用于制备具有发明的聚合物的样品的相同的柴油燃料)的贮存器,以保持发电机运行。从发电机的AC输出由能量分析器连续地记录,并且使用排出气体的精确校准的稀释物的等温流的气体分析来分析排放物;连续地监测二氧化碳(CO₂)、一氧化碳(CO)、一氮氧化物(NO_x)、甲烷(CH₄)和总烃(THC)的定量的值。样品在盲随机序列中运行,并且结果在揭露样品标识之前进行定量分析。结果示出在功率测量的不确定性内,在三个负载中的任一个下的功率输出没有降低。结果示出对引擎排放无不良影响(表11)。对于用于该实施例的组合物,不可能识别向引擎的燃料供应在参考燃料之间切换的时间,因为处于或接近阀被切换的时间,测量的量中没有改变。减少CO和THC的排放(11),而功率输出与用于未处理的柴油相同(在测量的不确定性内)。

[0443] 表11

		%变化
条件		A #29 ^a
<i>CO₂</i>		
	样品柴油 2kW	2.03
	样品柴油 3kW	-0.09
	样品柴油 3.5kW	0.43
	样品柴油 3kW	1.56
	样品柴油 2kW	1.46
<i>CO</i>		
[0444]	样品柴油 2kW	5.63
	样品柴油 3kW	-4.34
	样品柴油 3.5kW	-10.20
	样品柴油 3kW	-1.93
	样品柴油 2kW	8.87
<i>THC</i>		
	样品柴油 2kW	-15.54
	样品柴油 3kW	-13.04
	样品柴油 3.5kW	-11.54
	样品柴油 3kW	-8.73
	样品柴油 2kW	-0.68
[0445]	表11	
		%变化
条件		A #29 ^a
<i>NO_x</i>		
[0446]	样品柴油 2kW	4.30
	样品柴油 3kW	2.81
	样品柴油 3.5kW	3.76
	样品柴油 3kW	4.13
	样品柴油 2kW	5.96

[0447] ^aA#29是用0.1wt%的二-TA PB处理的柴油

[0448] 实施例25:在包含缔合聚合物的燃料中的排放的减少

[0449] 在该实施例中,示例性供体-受体聚合物以适于用于改善防火安全的减阻和/或雾控制的水平被并入燃料中,具有从引擎的排放被减少的另外的益处。选择630K二-DA PB和540K二-DB PB的1:1 (w/w) 混合物作为示例性供体-受体聚合物对,与柴油一起用作基础燃料;随后选择在柴油中0.1wt%的总聚合物浓度。供体-受体对的浓缩的1wt%储备液溶液通过在室温下将该对与柴油混合12小时并且在70℃混合7小时制备,并且两个同样的具有1.3升体积的该对的0.1wt%柴油溶液通过在室温下用相同的基础燃料稀释该1wt%储备液溶液制备。测试样品包括两个0.1wt%溶液和作为对照的两瓶1.3升的未改性的基础燃料。在

该实施例中使用在实施例24中描述的相同的设备、程序和表征。样品在盲随机序列中运行，并且结果在揭露样品标识之前进行定量分析。结果示出在功率测量的不确定性内，在三个负载中的任一个下的功率输出没有降低。对于在本实施例中使用的组合物，减少CO和THC的排放(表12)，而功率输出与用于未处理的柴油相同(在测量的不确定性内)。

[0450] 表12

条件	%变化		
	AB #90 ^a	AB #8 ^a	平均的 AB
<i>CO₂</i>			
样品柴油 2kW	0.68	0.95	0.81
样品柴油 3kW	-1.74	1.40	-0.17
样品柴油 3.5kW	0.71	0.92	0.82
样品柴油 3kW	0.19	-0.43	-0.12

[0452] 表12

条件	%变化		
	AB #90 ^a	AB #8 ^a	平均的 AB
样品柴油 2kW	0.09	1.09	0.59
<i>CO</i>			
样品柴油 2kW	-13.89	-10.99	-12.44
样品柴油 3kW	-15.81	-12.52	-14.16
样品柴油 3.5kW	-14.36	-16.31	-15.33
样品柴油 3kW	-10.79	-14.91	-12.85
样品柴油 2kW	-11.79	-12.49	-12.14
<i>THC</i>			
样品柴油 2kW	-25.12	-23.83	-24.47
样品柴油 3kW	-14.39	-16.65	-15.52
样品柴油 3.5kW	-10.13	-12.63	-11.38
样品柴油 3kW	-11.75	-12.50	-12.12
样品柴油 2kW	-12.27	-13.37	-12.82
<i>NO_x</i>			
样品柴油 2kW	-1.29	0.77	-0.26
样品柴油 3kW	-3.16	-0.35	-1.76
样品柴油 3.5kW	-2.17	-0.59	-1.38
样品柴油 3kW	-1.95	-0.43	-1.19
样品柴油 2kW	0.77	2.70	1.73

[0454] ^aAB#90是0.1wt%的1:1二-DA PB/二-DB PB的第一样品;AB#90是0.1wt%的1:1二-DA PB/二-DB PB的第二样品

[0455] 基于观察的THC和CO的减少,在燃料效率中出现对应的增加。

[0456] 实施例26:用自缔合聚合物的燃料效率的改善

[0457] 与柴油参考样品相比,对于实施例24讨论的排放数据(430K二-TA PB的0.1wt%柴油溶液)示出THC和CO排放减少,这指示燃料更有效的燃烧。

[0458] 实施例27:用供体-受体缔合聚合物的燃料效率的改善

[0459] 与柴油参考样品相比,对于实施例25讨论的排放数据(630K二-DA PB/540K二-DB PB的1:1混合物的0.1wt%柴油溶液)示出THC和CO排放减少,这指示燃料更有效的燃烧。

[0460] 实施例28:用供体-受体缔合聚合物的燃料效率的另外的改善

[0461] 对于未处理的柴油和在实施例25中描述的样品(630K二-DA PB/540K二-DB PB的1:1混合物的0.1wt%柴油溶液)的排出气体的温度通过热电偶在排气用载气的等温流稀释之后立即测量(因此,实际排出气体的温度相当大地高于稀释之后在这里报道的温度)。结果揭示用于对应于实施例25的排气的5°C降低,这指示对于该实施例,更有效地燃烧和将燃料能量转化为有用功率。

[0462] 提供上文提及的实施例以向本领域普通技术人员给出如何制造和使用本公开内容的缔合聚合物、材料、组合物、体系和方法的实施方案的完整的公开内容和描述,并且不意图限制本发明人视为他们的公开内容的范围。在说明书中提到的所有专利和出版物是本公开内容所属的领域的技术人员的技术水平的指示。

[0463] 在背景、概述、详细描述和实施例中引用的每个文献的整个公开内容(包括专利、专利申请、杂志论文、摘要、实验室手册、书或其他公开内容)特此通过引用并入本文。在本公开内容中引用的所有参考文献通过引用并入,如同每个参考文献已经单独地通过引用以其整体并入的程度。然而,如果在引用的参考文献和本公开内容之间产生任何不一致,本公开内容应优先。

[0464] 本文已使用的术语和表达作为术语的描述而非限制使用,并且,不希望在使用这些术语和表达时排斥所示出的和所描述的特点的任何等效物或者它们的任何部分,但是,认识到各种修改可能在要求保护的发明的范围内。因此,应当理解,尽管本公开内容通过优选的实施例被特别地公开,但是本领域技术人员可以考虑到本文公开的概念的任选特征、变体和改变,而且这种变体和改变被认为在本发明说明书和所附的权利要求界定的范围之内。

[0465] 另外应当理解本文所用术语只是为了说明目的而不意图是限制性的。除非内容明确说明,否则说明书和权利要求中使用的“一(a)”“一(an)”和“该(the)”包括了复数形式。除非内容明确说明,否则术语“多个”包括两个或多个指示对象。除非另有规定,否则本文使用的所有技术术语和科学术语都具有本公开内容所属技术领域普通技术人员通常理解的相同含义。

[0466] 除非另有指示,否则如本文所用的术语“烷基”是指直链、支链或环状的饱和烃基,通常但不一定含有1至约15个碳原子,或1个至约6个碳原子,诸如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、辛基、癸基等,以及环烷基,诸如环戊基、环己基等。通常,虽然再次不一定,但是本文的烷基含有1至约15个碳原子。术语“环烷基”意指环状烷基,通常具有4至8,或5至7个碳原子。术语“被取代的烷基”是指用一个或多个取代基取代的烷基,并且术语“含杂原子的烷基”和“杂烷基”是指其中至少一个碳原子被杂原子替换的烷基。如果没有另外指示,那么术语“烷基”和“低级烷基”分别包括直链、支链、环状、未被取代的、被取代的和/或含杂原子的烷基和低级烷基。

[0467] 除非另有指示,否则如本文所用的术语“烃基”是指由烃衍生的任何单价的基团,诸如,例如甲基或苯基。术语“亚烃基”是指通过从烃上除去两个氢原子形成的二价基团,其自由价可以或可以不参与双键,通常但不一定含有1至20个碳原子,特别地1至12个碳原子,并且更特别地1至6个碳原子,其包括但不限于直链、环状、支链、饱和以及不饱和物质,诸如亚烷基、亚烯基、亚炔基和二价芳基,例如,1,3-亚苯基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 丙烷-1,3-二基、 $-\text{CH}_2-$ 亚甲基、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 。如本文所用的术语“烃基”是指通过从烃上除去氢原子形成的单价基团,通常但不一定含有1至20个碳原子,特别地1至12个碳原子,并且更特别地1至6个碳原子,包括但不限于直链、环状、支链的、饱和以及不饱和物质,诸如单价烷基、烯基、炔基、和芳基,例如乙基和苯基。

[0468] 除非另有指示,否则如“含杂原子的烷基”中的术语“含杂原子的”是指其中一个或更多个碳原子被除碳原子之外的原子例如氮、氧、硫、磷或硅、通常是氮、氧或硫替换的烷基。类似地,术语“杂烷基”是指含杂原子的烷基取代基,术语“杂环”是指含杂原子的环状取代基,术语“杂芳基”和“杂芳族的”分别是指含杂原子的“芳基”和“芳族的”取代基,等等。应注意,“杂环”基团或化合物可以是或可以不是芳族的,并且进一步地,“杂环”可以是如上文关于术语“芳基”描述的单环、双环或多环。杂烷基的实例包括烷氧基芳基、烷硫基取代的烷基、N-烷基化的氨基烷基等。杂芳基取代基的实例包括吡咯基、吡咯烷基、吡啶基、喹啉基、吲哚基、嘧啶基、咪唑基、1,2,4-三唑基、四唑基,以及技术人员已知的其它基团,并且含杂原子的脂环族基团的实例是吡咯烷基、吗啉基、哌嗪基、哌啶基以及技术人员已知的其他基团。

[0469] 除非另有指示,否则如本文所使用的术语“烷氧基”指通过单个末端醚键结合的烷基;即,“烷氧基”可以表示为 $-\text{O}-$ 烷基,其中烷基如上所定义。“低级烷氧基”指含有1个至6个碳原子的烷氧基。类似地,“烯氧基”和“低级烯氧基”分别指的是通过单个末端醚键结合的烯基和低级烯基,并且“炔氧基”和“低级炔氧基”分别是指通过单个末端醚键结合的炔基和低级炔基。

[0470] 除非另有指示,否则如本文所使用的术语“烷基氨基”指通过单个末端胺键结合的烷基;即,“烷基氨基”可以表示为 $-\text{NH}-$ 烷基,其中烷基如上所定义。“低级烷基氨基”指含有1个至6个碳原子的烷基氨基。如本文所使用的术语“二烷基氨基”指通过共用胺键结合的两种相同或不同的基团;即“二烷基氨基”可以表示为 $-\text{N}(\text{烷基})_2$,其中烷基如上所定义。“低级二烷基氨基”指其中每个烷基含有1个至6个碳原子的烷基氨基。类似地,“烯基氨基”、“低级烯基氨基”、“炔基氨基”和“低级炔基氨基”分别指的是通过单个末端胺键结合的烯基、低级烯基、炔基和低级炔基,并且“二烯基氨基”、“低级二烯基氨基”、“二炔基氨基”和“低级二炔基氨基”分别指通过共用胺键结合的两种相同的烯基、低级烯基、炔基和低级炔基。类似地,“烯基炔基氨基”、“烯基烷基氨基”和“炔基烷基氨基”分别指的是通过共用胺键结合的烯基和炔基、烯基和烷基、以及炔基和烷基。

[0471] 除非另有指示,并且除非另有指定,否则本文所使用的术语“芳基”是指含有单个芳环或稠合在一起、直接连接或间接连接的多个芳环(使得不同的芳环结合到共同的基团例如亚甲基或亚乙基部分)的芳族取代基。芳基可以含有5个至24个碳原子,或芳基含有5个至14个碳原子。示例性芳基含有一个芳环或两个稠合或连接的芳环,例如苯基、萘基、联苯基、二苯醚、二苯胺、二苯甲酮等。“被取代的芳基”是指被一个或更多个取代基取代的芳基

部分,并且术语“含杂原子的芳基”和“杂芳基”是指其中至少一个碳原子被杂原子替换的芳基取代基,如下文将进一步详细描述。

[0472] 除非另有指示,否则本文所使用的术语“芳烃”是指稠合在一起的芳环或多个芳环。示例性芳烃包括,例如苯、萘、蒽等。如本文所使用的术语“杂芳烃”是指其中碳原子中的一个或更多个已经被杂原子(例如,O、N或S)替换的芳烃。示例性杂芳烃包括,例如吡啶、苯并咪唑、噻吩、苯并噻唑等。如本文所使用的术语“被取代的芳烃”和“被取代的杂芳烃”是指其中碳原子和/或杂原子中的一个或更多个被取代基取代的芳烃和杂芳烃分子。

[0473] 除非另有指示,否则术语“环状的”、“环-”和“环”是指可以或可以不被取代的和/或含杂原子的并且可以是单环的、双环的或多环的脂环族基团或芳族基团。术语“脂环族的”按其常规意义使用以指脂肪族的环状部分,与芳族的环状部分相对,并且可以是单环的、双环的或多环的。

[0474] 除非另有指示,否则术语“卤素(halo)”、“卤素(halogen)”和“卤化物”按其常规意义使用以指氯、溴、氟或碘取代基或配体。

[0475] 除非另有指示,否则如在“被取代的烷基”、“被取代的芳基”等中使用的术语“被取代的”意指在烷基、芳基或其他部分中,结合到碳(或其他)原子的至少一个氢原子被一个或更多个非氢取代基替换。

[0476] 此类取代基的实例可以包括而不限于:官能团例如卤素、羟基、巯基、C1-C24烷氧基、C2-C24烯氧基、C2-C24炔氧基、C5-C24芳氧基、C6-C24芳烷氧基、C6-C24烷芳氧基、酰基(包括C2-C24烷基羰基(-CO-烷基)和C6-C24芳基羰基(-CO-芳基))、酰氧基(-O-酰基,包括C2-C24烷基羰基氧基(-O-CO-烷基)和C6-C24芳基羰基氧基(-O-CO-芳基))、C2-C24烷氧基羰基(- (CO) -O-烷基)、C6-C24芳氧基羰基(- (CO) -O-芳基)、卤代羰基(-CO)-X,其中X是卤素)、C2-C24烷基碳酸基(-O- (CO) -O-烷基)、C6-C24芳基碳酸基(-O- (CO) -O-芳基)、羧基(-COOH)、羧酸根(COO⁻)、氨基甲酰基(- (CO) -NH₂)、单- (C1-C24烷基)-被取代的氨基甲酰基(- (CO) -NH (C1-C24烷基))、二- (C1-C24烷基)-被取代的氨基甲酰基(- (CO) -N (C1-C24烷基)₂)、单- (C5-C24芳基)-被取代的氨基甲酰基(- (CO) -NH-芳基)、二- (C5-C24芳基)-被取代的氨基甲酰基(- (CO) -N (C5-C24芳基)₂)、二-N- (C1-C24烷基)、N- (C5-C24芳基)-被取代的氨基甲酰基、硫代氨基甲酰基(- (CS) -NH₂)、单- (C1-C24烷基)-被取代的硫代氨基甲酰基(- (CO) -NH (C1-C24烷基))、二- (C1-C24烷基)-被取代的硫代氨基甲酰基(- (CO) -N (C1-C24烷基)₂)、单- (C5-C24芳基)-被取代的硫代氨基甲酰基(- (CO) -NH-芳基)、二- (C5-C24芳基)-被取代的硫代氨基甲酰基(- (CO) -N (C5-C24芳基)₂)、二-N- (C1-C24烷基)、N- (C5-C24芳基)-被取代的硫代氨基甲酰基、脒基(-NH- (CO) -NH₂)、氰基(-C≡N)、氰酸基(-O-C≡N)、硫氰酸基(-S-C≡N)、甲酰基(- (CO) -H)、硫代甲酰基((CS) -H)、氨基(-NH₂)、单- (C1-C24烷基)-被取代的氨基、二- (C1-C24烷基)-被取代的氨基、单- (C5-C24芳基)-被取代的氨基、二- (C5-C24芳基)-被取代的氨基、C2-C24烷基酰氨基(-NH- (CO) -烷基)、C6-C24芳基酰氨基(-NH- (CO) -芳基)、亚氨基(-CR=NH,其中R=氢、C1-C24烷基、C5-C24芳基、C6-C24烷芳基、C6-C24芳烷基以及技术人员已知的其他基团)、C2-C20烷基亚氨基(CR=N(烷基),其中R=氢、C1-C24烷基、C5-C24芳基、C6-C24烷芳基、C6-C24芳烷基以及技术人员已知的其他基团)、芳基亚氨基(-CR=N(芳基),其中R=氢、C1-C20烷基、C5-C24芳基、C6-C24烷芳基、C6-C24芳烷基以及技术人员已知的其他基团)、硝基(-NO₂)、亚硝基(-NO)、磺基(-SO₂-OH)、磺

酸根 ($-\text{SO}_2-\text{O}^-$)、C1-C24 烷硫基 (alkylsulfanyl) ($-\text{S}-$ 烷基; 也被称为“烷硫基 (alkylthio)”)、C5-C24 芳硫基 (arylsulfanyl) ($-\text{S}-$ 芳基; 也被称为“芳硫基 (arylthio)”)、C1-C24 烷基亚磺酰基 ($-(\text{SO})-$ 烷基)、C5-C24 芳基亚磺酰基 ($-(\text{SO})-$ 芳基)、C1-C24 烷基磺酰基 ($-\text{SO}_2-$ 烷基)、C5-C24 芳基磺酰基 ($-\text{SO}_2-$ 芳基)、硼基 ($-\text{BH}_2$)、二羟硼基 ($-\text{B}(\text{OH})_2$)、硼酸基 (boronato) ($-\text{B}(\text{OR})_2$, 其中 R 是烷基或其他烃基)、磷酰基 ($-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$)、磷酸根 ($-\text{P}(\text{O})(\text{O}^-)_2$)、次磷酸根 ($-\text{P}(\text{O})(\text{O}^-)$)、二氧磷基 ($-\text{PO}_2$)、磷基 ($-\text{PH}_2$)、甲硅烷基 ($-\text{SiR}_3$ 其中 R 是氢或烃基)、和甲硅烷基氧基 ($-\text{O}-$ 甲硅烷基); 以及烃基部分 C1-C24 烷基 (例如, C1-C12 烷基和 C1-C6 烷基)、C2-C24 烯基 (例如, C2-C12 烯基和 C2-C6 烯基)、C2-C24 炔基 (例如 C2-C12 炔基和 C2-C6 炔基)、C5-C24 芳基 (例如, C5-C14 芳基)、C6-C24 烷芳基 (例如 C6-C16 烷芳基) 和 C6-C24 芳烷基 (例如, C6-C16 芳烷基)。

[0477] 除非另有指示, 否则术语“酰基”是指具有式 $-(\text{CO})-$ 烷基、 $-(\text{CO})-$ 芳基或 $-(\text{CO})-$ 芳烷基的取代基, 并且术语“酰氧基”是指具有式 $-\text{O}(\text{CO})-$ 烷基、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 芳基或 $-\text{O}(\text{CO})-$ 芳烷基的取代基, 其中“烷基”、“芳基”和“芳烷基”如上所定义。

[0478] 除非另有指示, 否则术语“烷芳基”是指具有烷基取代基的芳基, 并且术语“芳烷基”是指具有芳基取代基的烷基, 其中“芳基”和“烷基”如上所定义。在某些实施方案中, 烷芳基和芳烷基含有 6 个至 24 个碳原子, 并且特别地, 烷芳基和芳烷基含有 6 个至 16 个碳原子。烷芳基包括, 例如对-甲基苯基、2,4-二甲基苯基、对-环己基苯基、2,7-二甲基萘基、7-环辛基萘基、3-乙基-环戊-1,4-二烯、以及类似基团。芳烷基的实例包括, 而不限于, 苄基、2-苯基-乙基、3-苯基-丙基、4-苯基-丁基、5-苯基-戊基、4-苯基环己基、4-苄基环己基、4-苯基环己基甲基、4-苄基环己基甲基、以及类似基团。术语“烷芳氧基”和“芳烷氧基”是指式 $-\text{OR}$ 的取代基, 其中 R 分别是烷芳基或芳烷基, 如刚刚定义的。

[0479] 当在本文中使用马库什基团或其他基团时, 基团的所有单独成员和基团的所有组合和可能的子组合意图被单独地包括在本公开内容中。除非另有陈述, 否则本文描述或例示的组分或材料的每种组合都可以用于实践本公开内容。本领域的普通技术人员将认识到, 在不凭借过度实验的情况下, 除了具体例示出的那些之外的方法、装置元件和材料可以用于实践本公开内容。任何此类方法、装置元件和材料的所有本领域已知的功能等效物都意图被包括在本公开内容中。无论本说明书中给出范围例如温度范围、频率范围、时间范围或组成范围如何, 所有中间范围和所有子范围以及被包括在给出的范围中的所有单独值意图被包括在本公开内容中。本文公开的范围或组中的任何一个或更多个单独的成员可以被排除在本公开内容的权利要求外。本文例证性地描述的本公开内容可以适当地在不存在本文未具体公开的任何要素或多种要素、限制或多种限制下实践。

[0480] 本公开内容的大量实施方案已经被描述。本文提供的特定实施方案是本公开内容的有用的实施方案的示例, 并且对本领域技术人员而言明显的是, 本公开内容可以使用本说明书中陈述的装置、装置部件、方法步骤的大量变型来实施。如对本领域技术人员将明显的是, 对本方法有用的方法和装置可以包括大量的任意的组合物和加工元件和步骤。

[0481] 特别地, 将理解, 可以做出各种修改而不背离本公开内容的精神和范围。因此, 其他实施方案在以下权利要求的范围内。

[0482] 参考文献

[0483] 1.Brandrup, J., 等人, “Polymer handbook”. 第1999卷. 1999: Wiley New York.

- [0484] 2.Maurer-Chronakis,K."Synthesis of cyanuric acid and Hamilton receptor functionalized tetraphenylporphyrins:investigation on the chiroptical and photophysical properties of their self-assembled superstructures with depsipeptide and fullerene dendrimers." Ph.D.Dissertation,Erlangen,Nürnberg,Univ.,2010。
- [0485] 3.Larock,R.C., "Comprehensive organic transformations:a guide to functional group preparations,第二版".1999:Wiley-vch New York。
- [0486] 4.Ying,Q.,等人,"Overlap concentration of macromolecules in solution." Macromolecules 1987 20(2):362-366。
- [0487] 5.Colby,R.H.,等人,"Two-parameter scaling for polymers in⁰solvents." Macromolecules 1990 23(10):2753-2757。
- [0488] 6.Fetters,L.,等人,"Molecular Weight Dependence of Hydrodynamic and Thermodynamic Properties for Well-Defined Linear Polymers in Solution." Journal of physical and chemical reference data 1994 23(4):619-640。
- [0489] 7.Rubinstein,M.,等人,"Polymer physics".2003:OUP Oxford。
- [0490] 8.Ke,F.-y.,等人,"Effect of Overlap Concentration and Persistence Length on DNA Separation in Polymer Solutions by Electrophoresis." Chinese Journal of Polymer Science 2009 27(5):601-610。
- [0491] 9.Thordarson,P., "Determining association constants from titration experiments in supramolecular chemistry." Chem Soc Rev 2011 40(3):1305-1323。
- [0492] 10.Grubbs,R., "Handbook of Metathesis,第3卷".2003:Wiley-VCH,Weinheim。
- [0493] 11.Tasdelen,M.A.,等人,"Telechelic polymers by living and controlled/living polymerization methods." Progress in Polymer Science 2011 36(4):455-567。
- [0494] 12.Goethals,E., "Telechelic polymers:Synthesis and applications".1989: CRC Press (Boca Raton,Fla.)。
- [0495] 13.Nese,A.,等人,"Synthesis of Poly(vinyl acetate)Molecular Brushes by a Combination of Atom Transfer Radical Polymerization(ATRP)and Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer(RAFT)Polymerization." Macromolecules 2010 43(9):4016-4019。
- [0496] 14.Park,T.,等人,"A supramolecular multi-block copolymer with a high propensity for alternation." J Am Chem Soc 2006 128(43):13986-13987。
- [0497] 15."Polymer Solutions:Solvents and Solubility Parameters." [于2012年1月25日访问];从以下可得:http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Aldrich/General_Information/polymer_solutions.Par.0001.File.tmp/polymer_solutions.pdf。
- [0498] 16.Rubinstein,M.,等人,"Polymer physics".2003,Oxford;New York:Oxford University Press.xi,440 p。
- [0499] 17.Chang,S.K.,等人,"Molecular Recognition of Biologically Interesting

Substrates-Synthesis of an Artificial Receptor for Barbiturates Employing 6Hydrogen-Bonds."Journal of the American Chemical Society 1988 110(4):1318-1319.

[0500] 18.Beijer,F.H.,等人,"Hydrogen-bonded complexes of diaminopyridines and diaminotriazines:Opposite effect of acylation on complex stabilities(第61卷,第6374页,1996)."Journal of Organic Chemistry 1996 61(26):9636-9636.

[0501] 19.Higley,M.N.,等人,"A modular approach toward block copolymers."Chemistry-a European Journal 2005 11(10):2946-2953.

[0502] 20.Burd,C.,等人,"Self-sorting in polymers."Macromolecules 2005 38(17):7225-7230.

[0503] 21.Stubbs,L.P.,等人,"Towards a universal polymer backbone:Design and synthesis of polymeric scaffolds containing terminal hydrogen-bonding recognition motifs at each repeating unit."Chemistry-a European Journal 2003 9(4):992-999.

[0504] 22.Cheng,C.C.,等人,"New self-assembled supramolecular polymers formed by self-complementary sextuple hydrogen bond motifs."Rsc Advances 2012 2(26):9952-9957.

[0505] 23.Park,T.,等人,"A highly stable quadruply hydrogen-bonded heterocomplex useful for supramolecular polymer blends."Journal of the American Chemical Society 2005 127(18):6520-6521.

[0506] 24.Altintas,O.,等人,"Bioinspired dual self-folding of single polymer chains via reversible hydrogen bonding."Polymer Chemistry 2012 3(3):640-651.

[0507] 25.Altintas,O.,等人,"Star and miktoarm star block(co)polymers via self-assembly of ATRP generated polymer segments featuring Hamilton wedge and cyanuric acid binding motifs."Polymer Chemistry 2011 2(5):1146-1155.

[0508] 26.Yang,S.K.,等人,"Supramolecular ABC Triblock Copolymers via One-Pot,Orthogonal Self-Assembly."Journal of the American Chemical Society 2010 132(5):1637-1645.

[0509] 27.Burd,C.,等人,"Solvent influence on the orthogonality of noncovalently functionalized terpolymers."Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry 2008 46(6):1936-1944.

[0510] 28.Kolomiets,E.,等人,"Structure and properties of supramolecular polymers generated from heterocomplementary monomers linked through sextuple hydrogen-bonding arrays."Macromolecules 2006 39(3):1173-1181.

[0511] 29.Berl,V.,等人,"Supramolecular polymers generated from heterocomplementary monomers linked through multiple hydrogen-bonding arrays-Formation,characterization,and properties."Chemistry-a European Journal 2002 8(5):1227-1244.

[0512] 30.Hietala,S.,等人,"Rheological Properties of Associative Star

Polymers in Aqueous Solutions:Effect of Hydrophobe Length and Polymer Topology."Macromolecules 2009 42(5):1726-1732。

[0513] 31.Stavrouli,N.,等人,"Rheological properties of ABA telechelic polyelectrolyte and ABA polyampholyte reversible hydrogels:A comparative study."Polymer 2008 49(5):1249-1256。

[0514] 32.Suzuki,S.,等人,"Nonlinear Rheology of Telechelic Associative Polymer Networks:Shear Thickening and Thinning Behavior of Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane (HEUR) in Aqueous Solution."Macromolecules 2012 45(2):888-898。

[0515] 33.Chassenieux,C.,等人,"Rheology of associative polymer solutions."Current Opinion in Colloid&Interface Science 2011 16(1):18-26。

[0516] 34.Li,H.K.,等人,"Metal-free click polymerization of propiolates and azides:facile synthesis of functional poly(aroxycarbonyltriazole)s."Polymer Chemistry 2012 3(4):1075-1083。

[0517] 35.Izunobi,J.U.,等人,"Polymer Molecular Weight Analysis by H-1NMR Spectroscopy."Journal of Chemical Education 2011 88(8):1098-1104。

[0518] 36.Nielen,M.W.F., "Maldi time-of-flight mass spectrometry of synthetic polymers."Mass Spectrometry Reviews 1999 18(5):309-344。

[0519] 37.Meyers,R.A., "Encyclopedia of analytical chemistry:applications, theory,and instrumentation".2000,Chichester;New York:Wiley。

[0520] 38.Yalcin,T.,等人,"Matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry for the analysis of polydienes."Journal of the American Society for Mass Spectrometry 1997 8(12):1220-1229。

[0521] 39.Pitet,L.M.,等人,"Carboxy-Telechelic Polyolefins by ROMP Using Maleic Acid as a Chain Transfer Agent."Macromolecules 2011 44(7):2378-2381。

[0522] 40.Morita,T.,等人,"A ring-opening metathesis polymerization (ROMP) approach to carboxyl-and amino-terminated telechelic poly(butadiene)s."Macromolecules 2000 33(17):6621-6623。

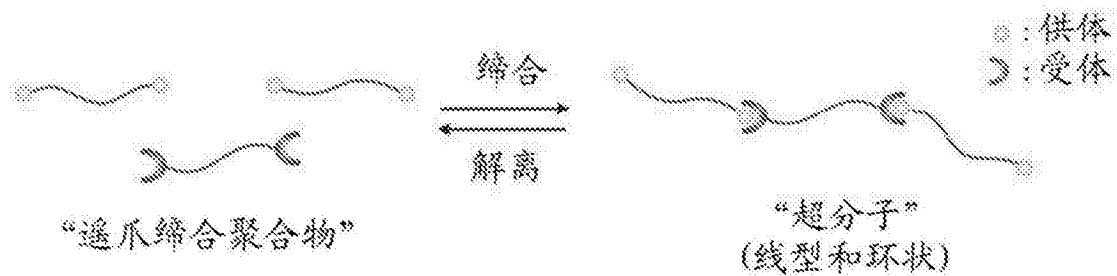


图1A

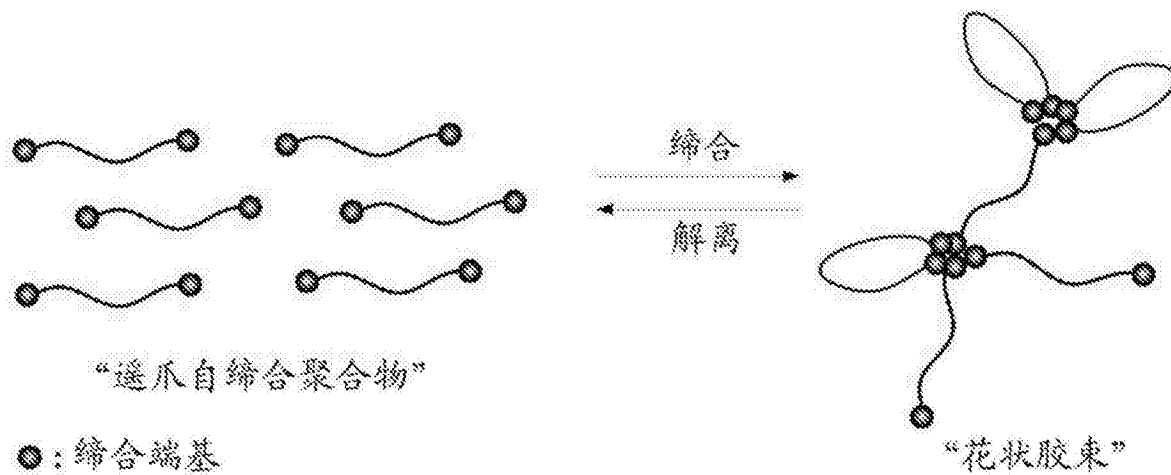


图1B

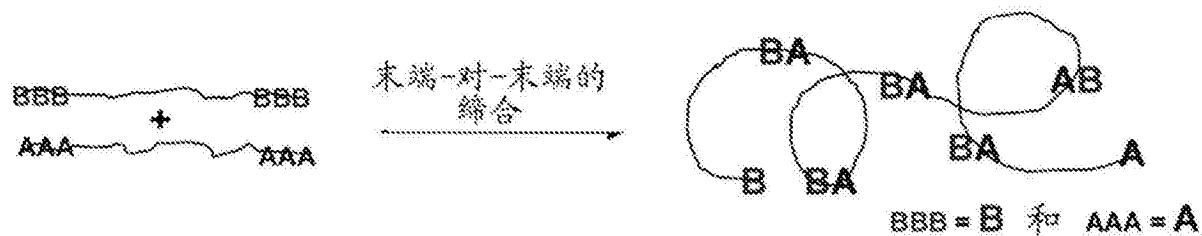


图2A



图2B

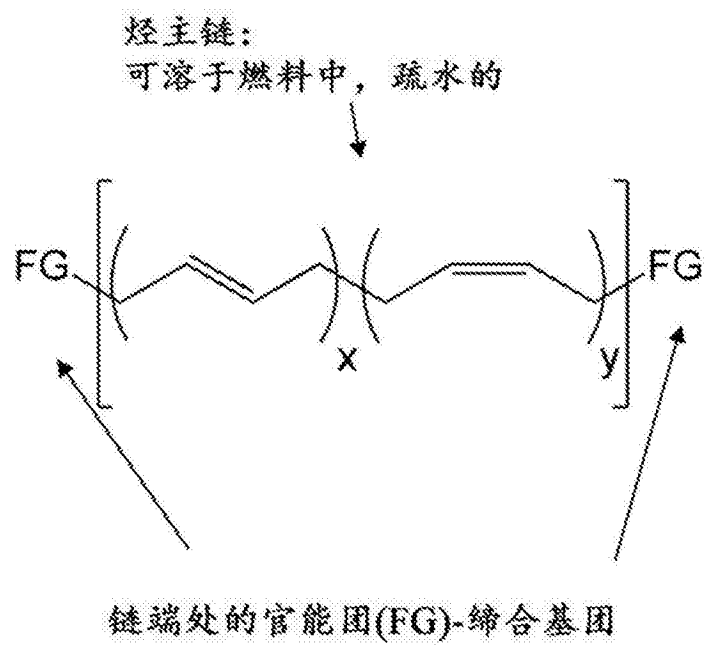
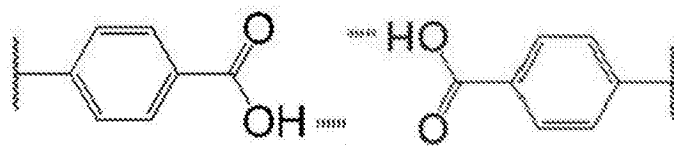


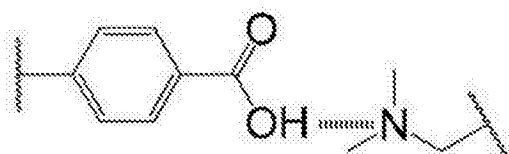
图3

合适的缔合官能团的实例



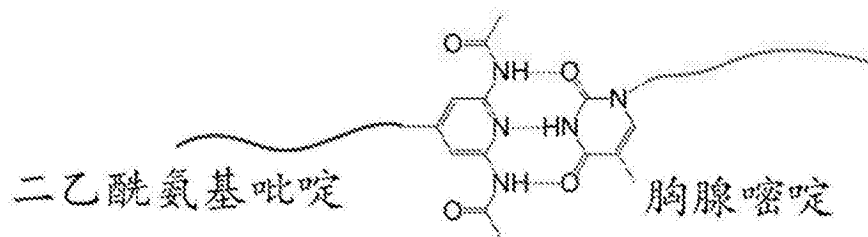
羧酸

羧酸



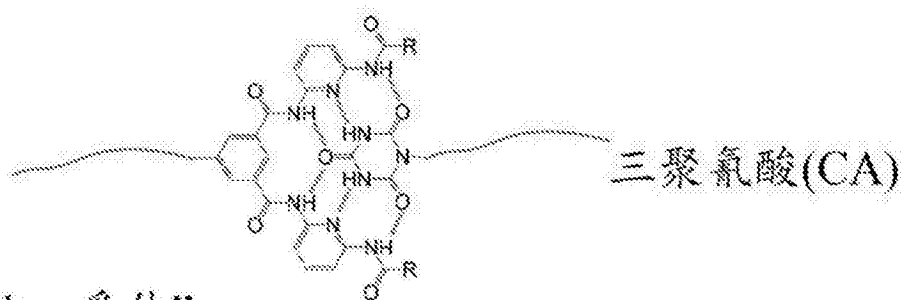
羧酸

叔胺



二乙酰氨基吡啶

胸腺嘧啶



三聚氰酸(CA)

“Hamilton受体”

图4

示例性架构

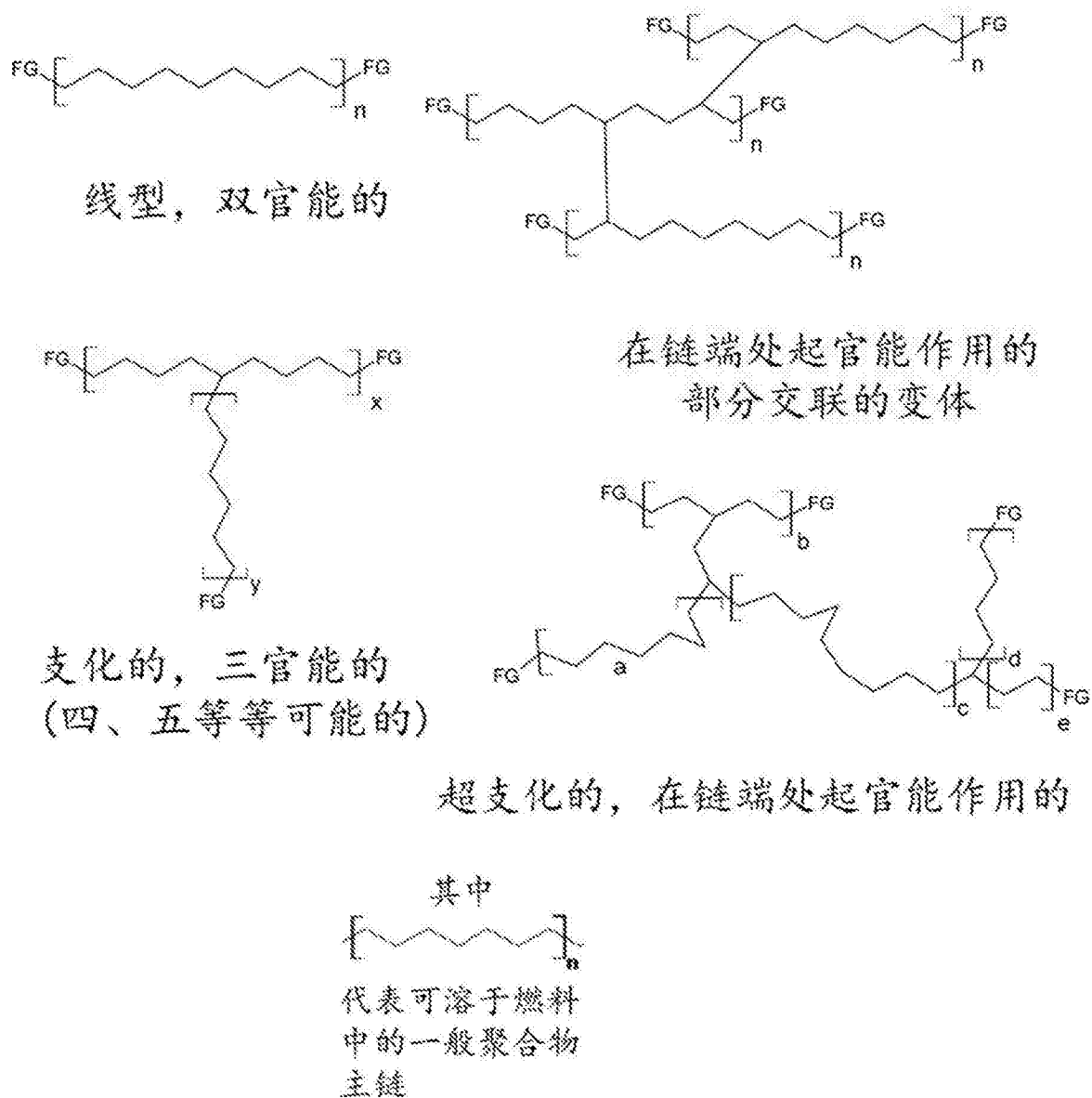
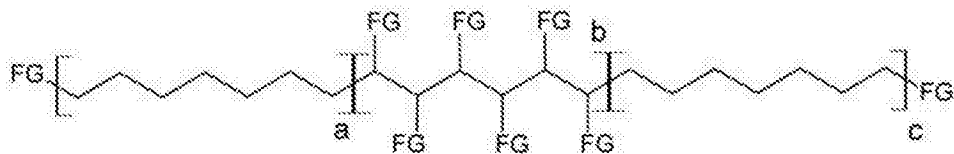
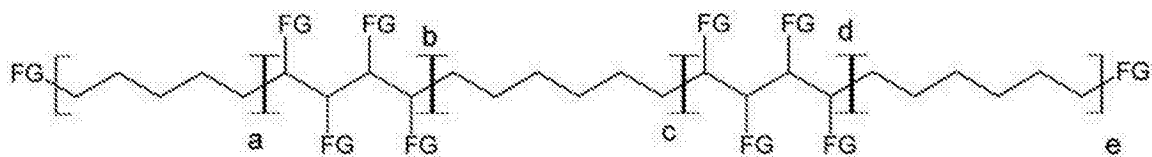


图5

示例性嵌段架构

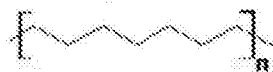


末端处的且在中间成簇的缔合基团



末端处的缔合基团和沿着链长度的若干个簇

其中



代表可溶于燃料
中的一般聚合物
主链

图6

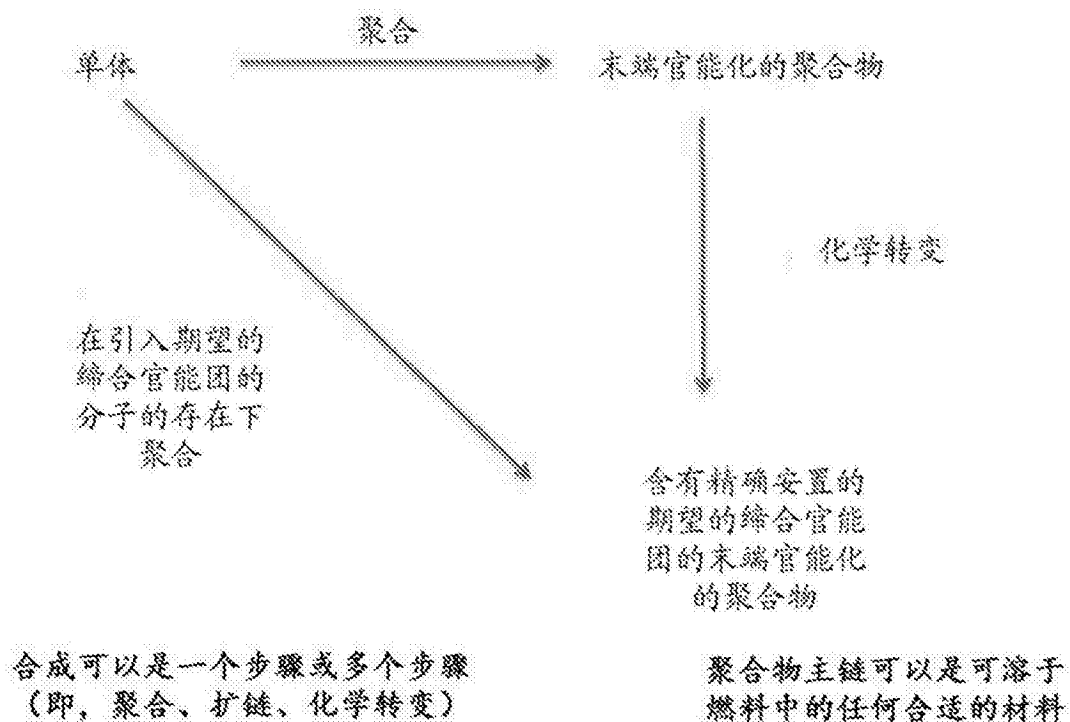


图7

用链转移剂(CTA)的ROMP → 遥爪的

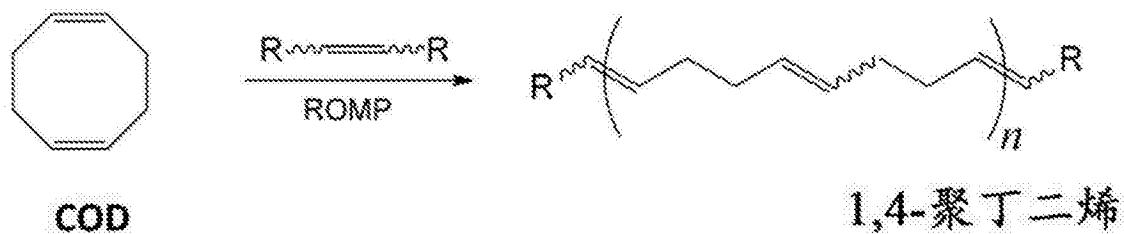


图8

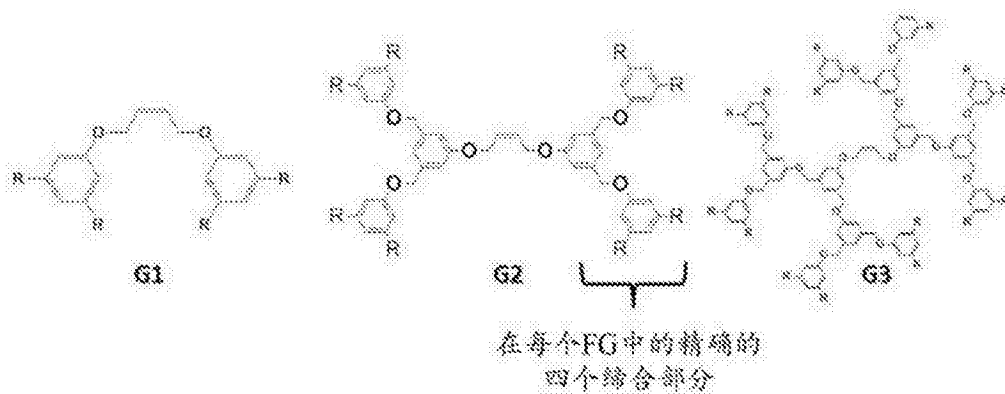


图9

CSTR的阶梯式反应:

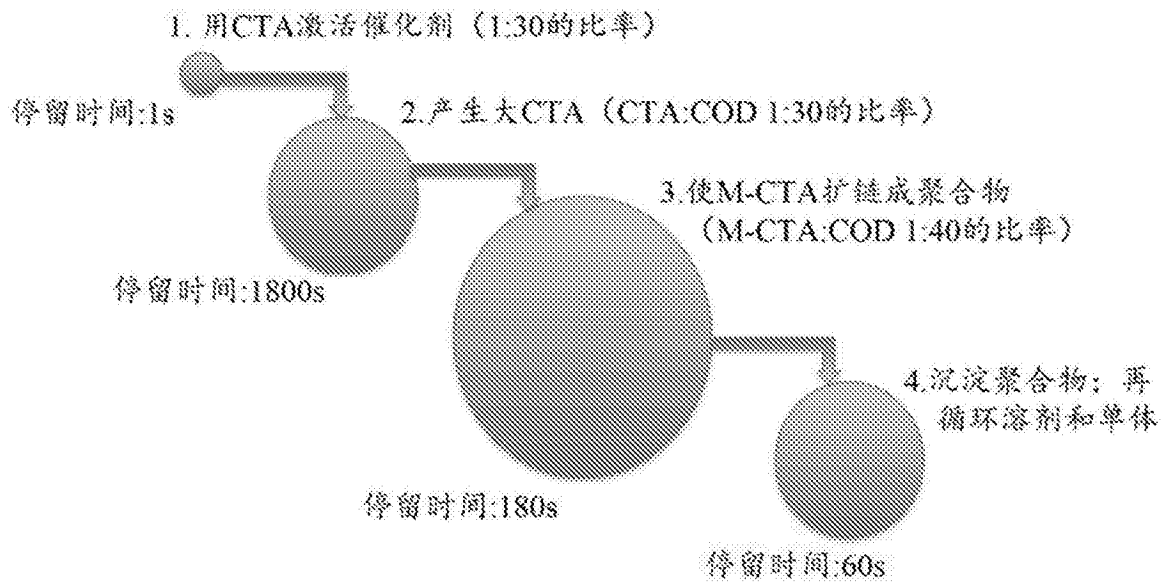


图10

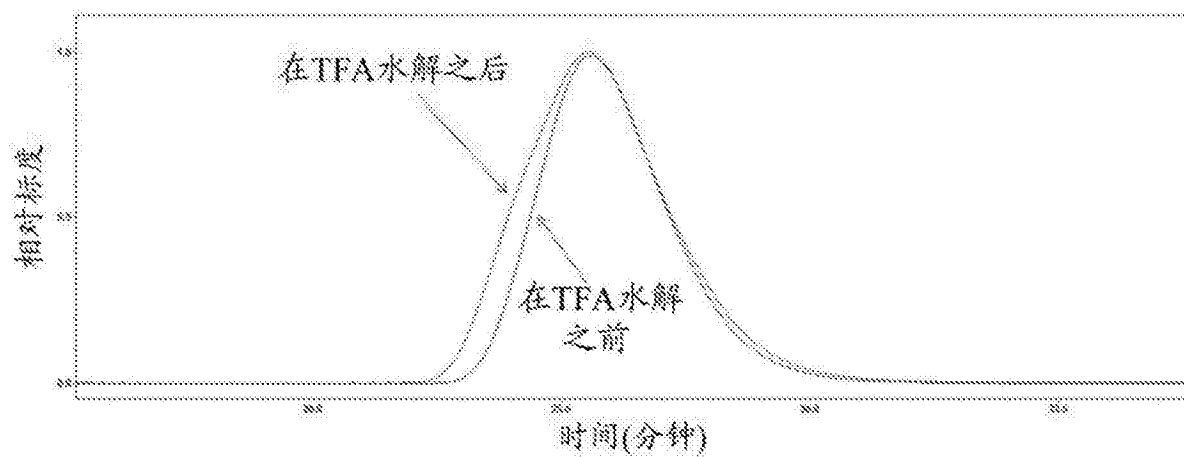


图11

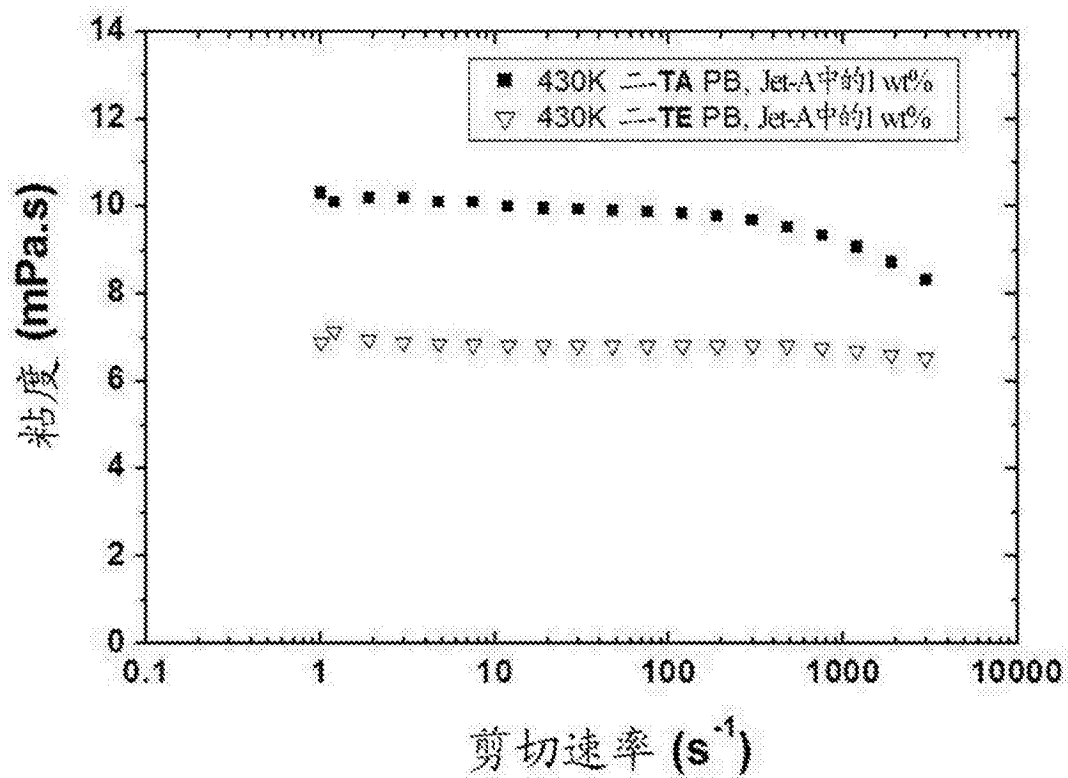


图12

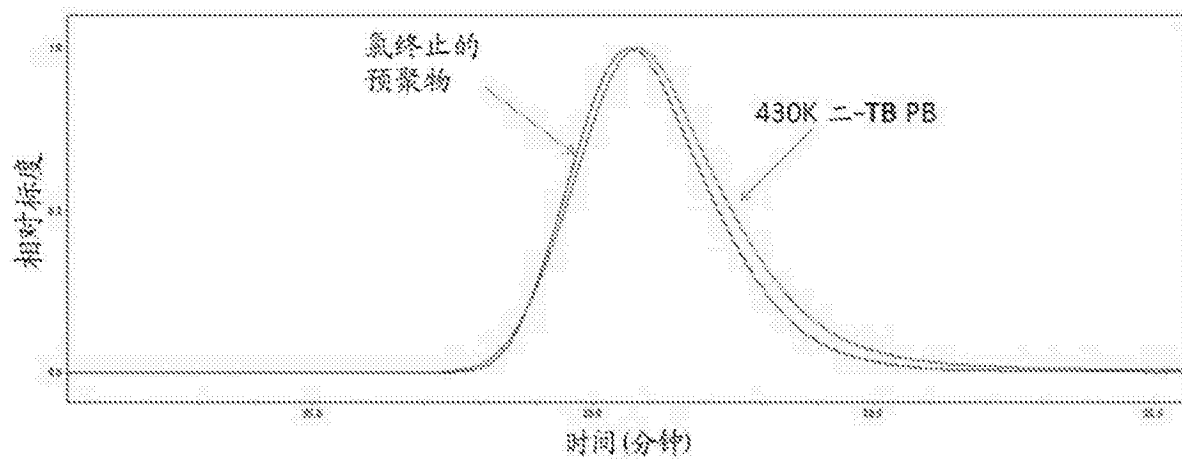


图13

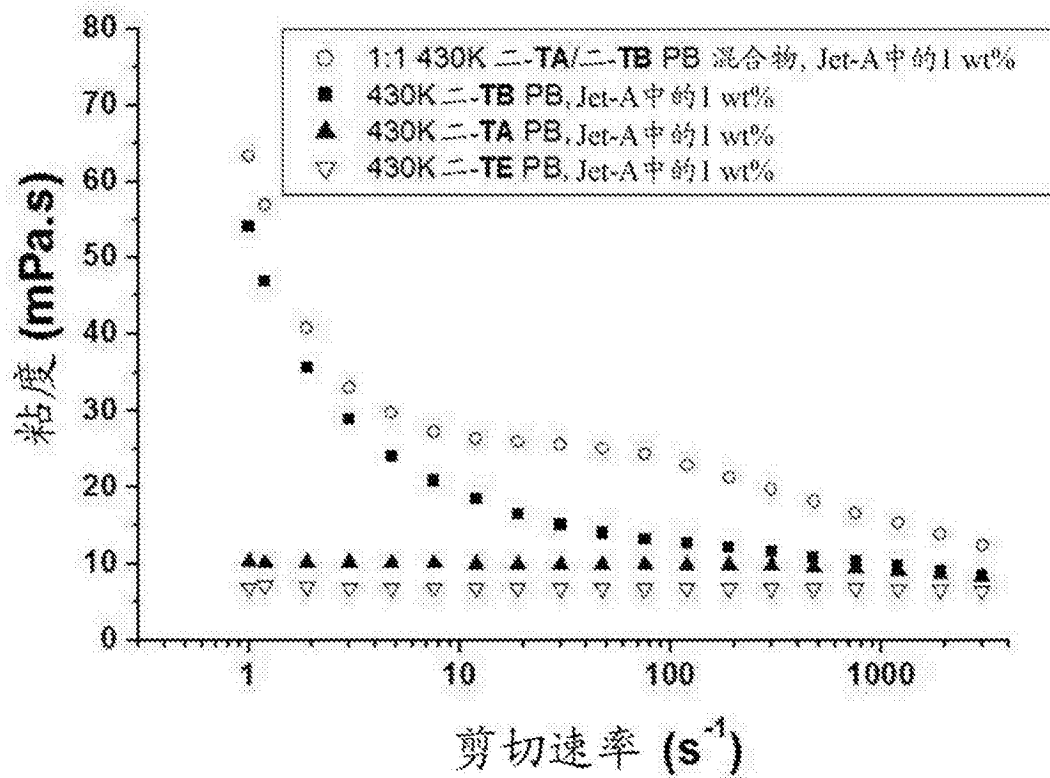


图14

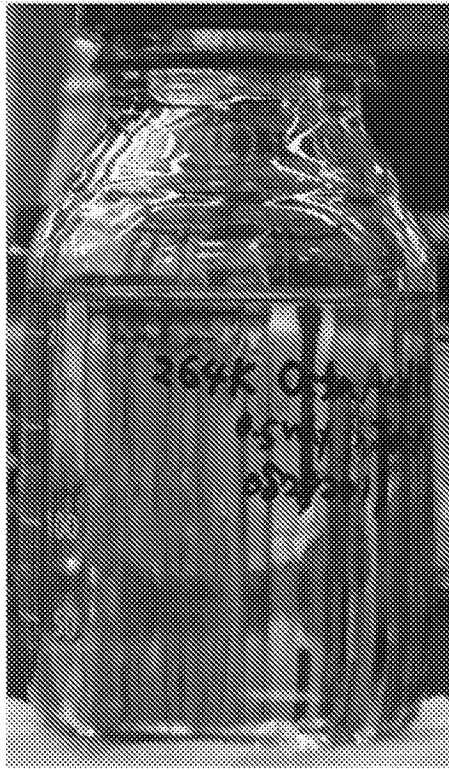
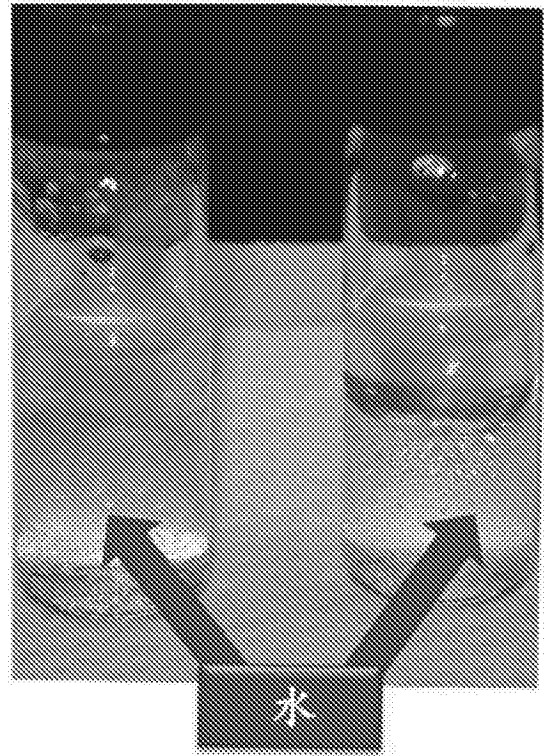
**A****B**

图15

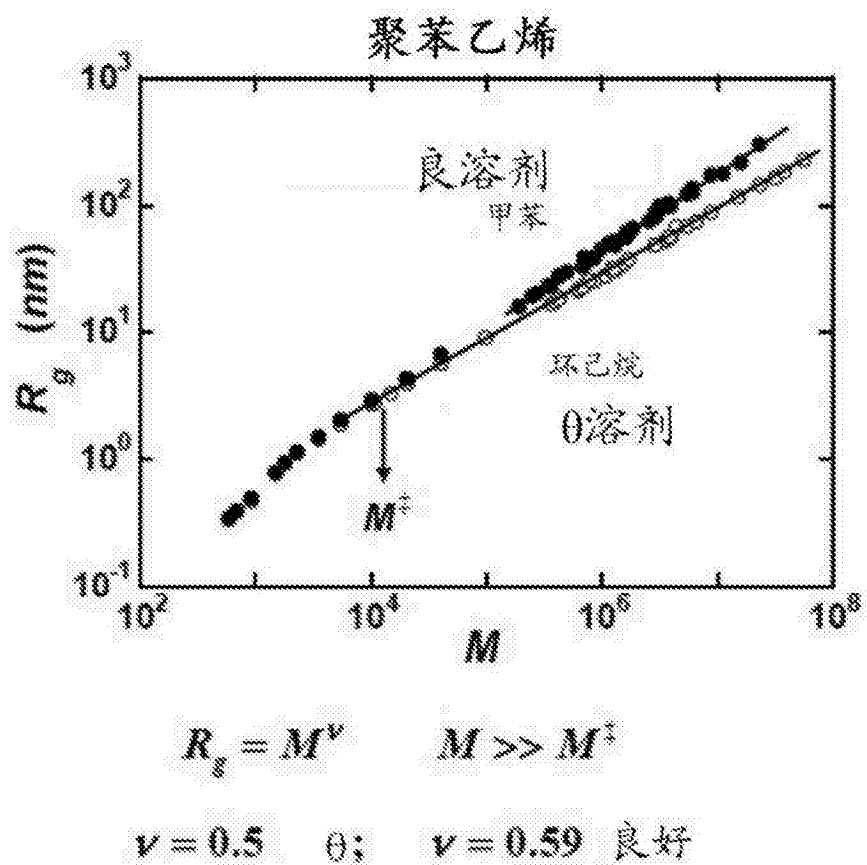


图16

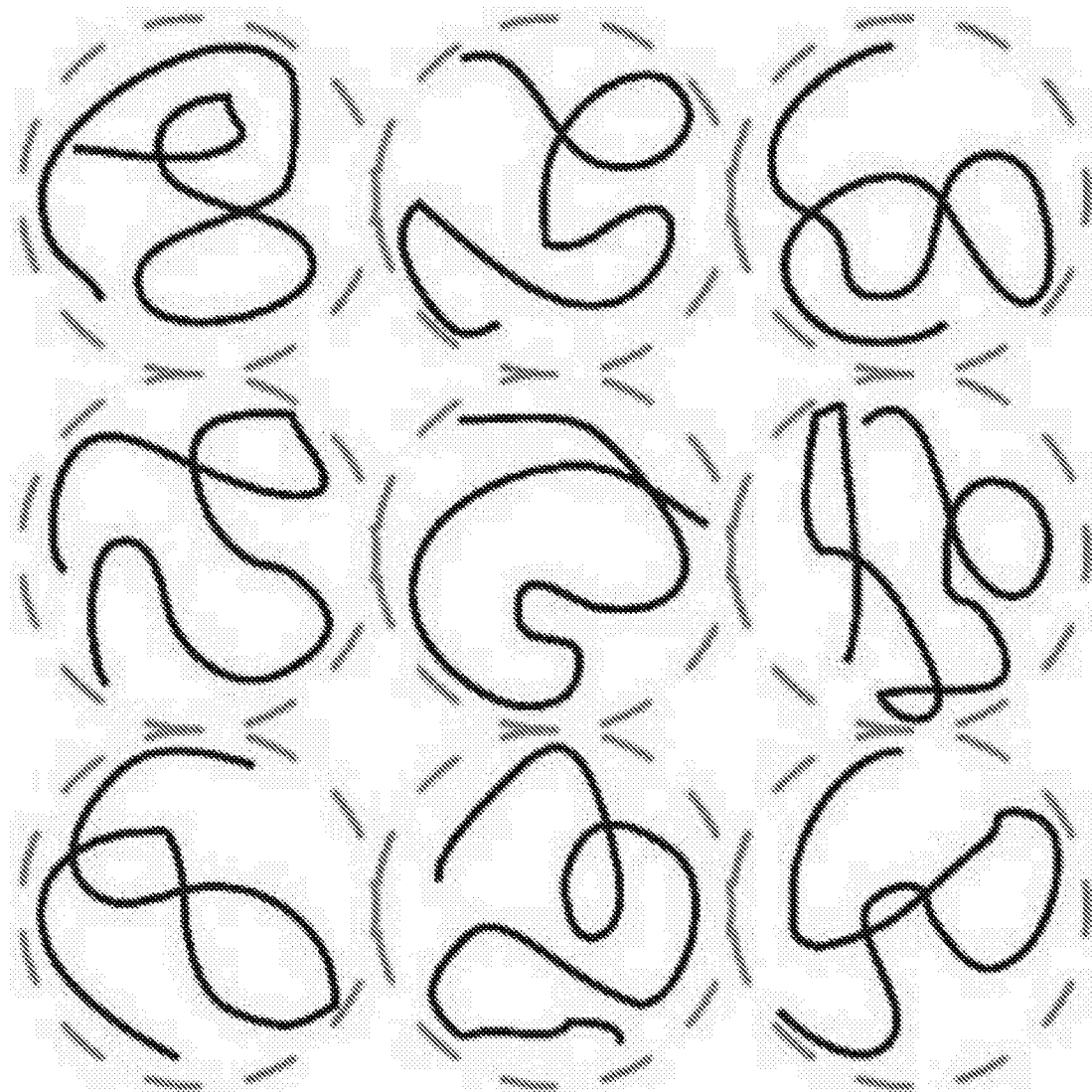


图17

八官能的叔丁基酯CTA的合成

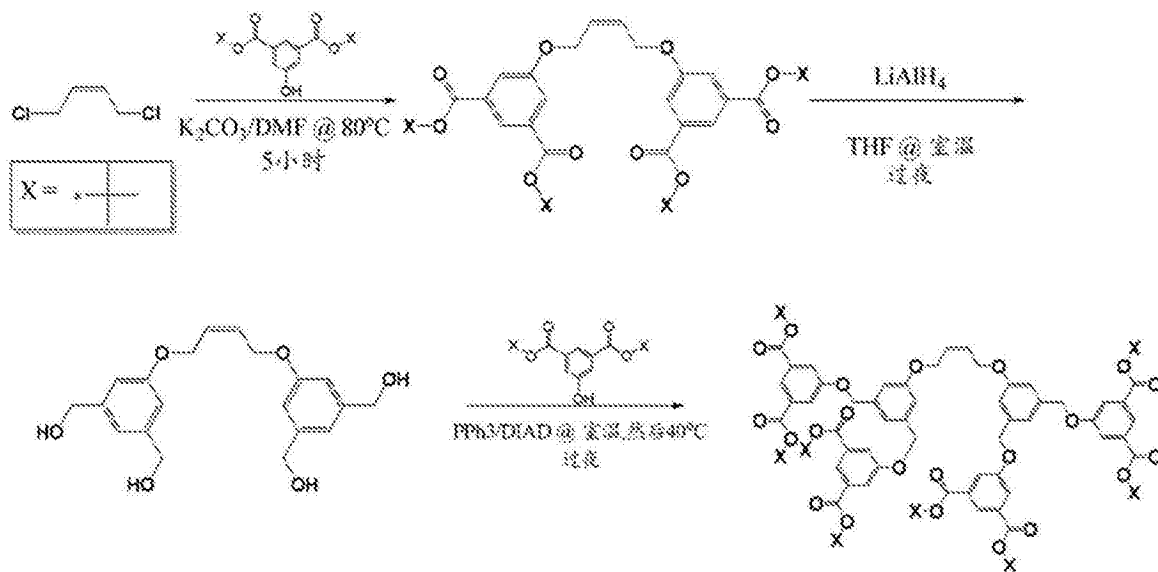


图18

八官能的氯CTA的合成

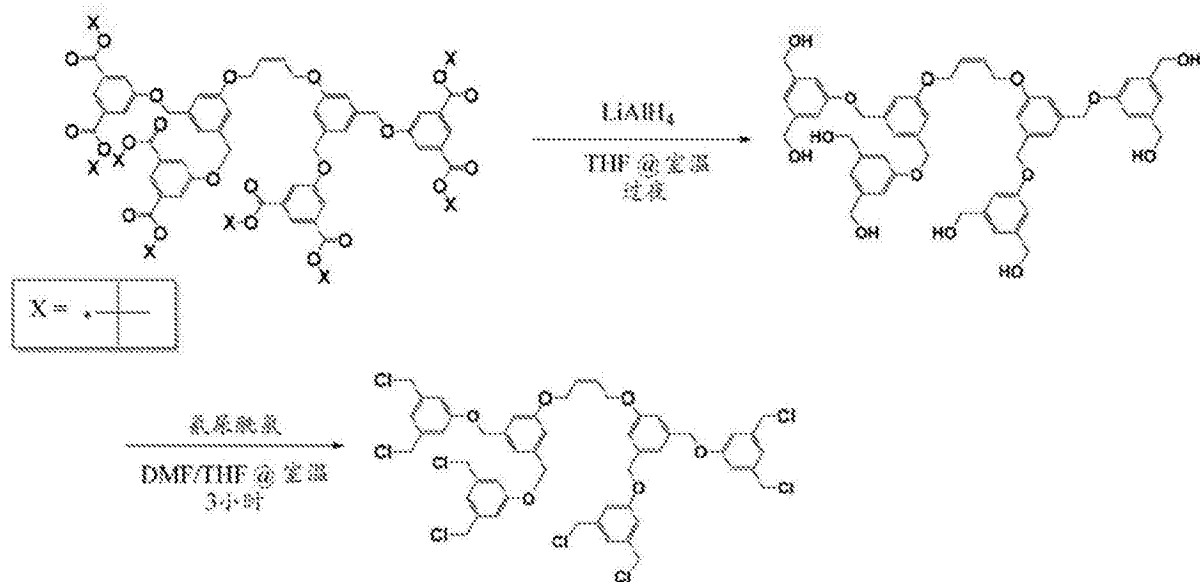
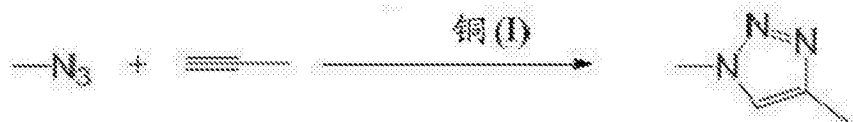


图19

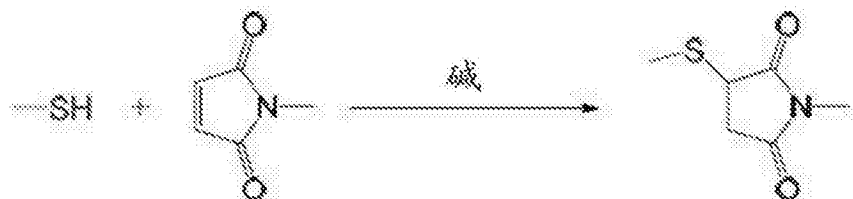
铜催化的叠氮化物-炔环加成(CuAAC)



光硫醇-烯



迈克尔型硫醇-马来酰亚胺



羟醛缩合



NBS

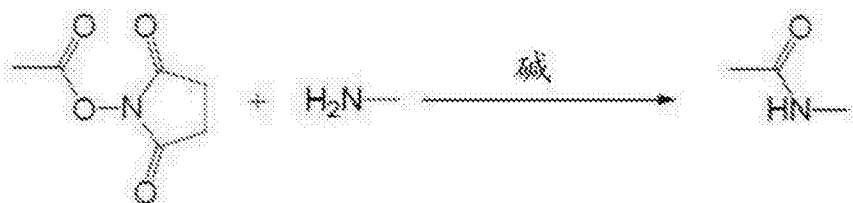
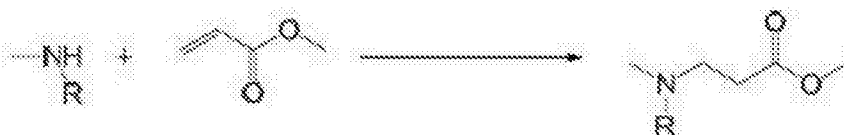
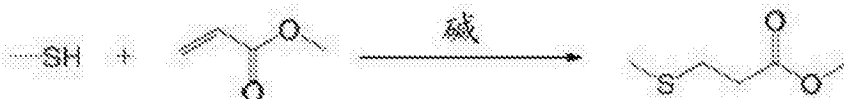


图20

与胺的迈克尔加成



与硫醇的迈克尔加成



马来酰亚胺(狄尔斯-阿尔德)

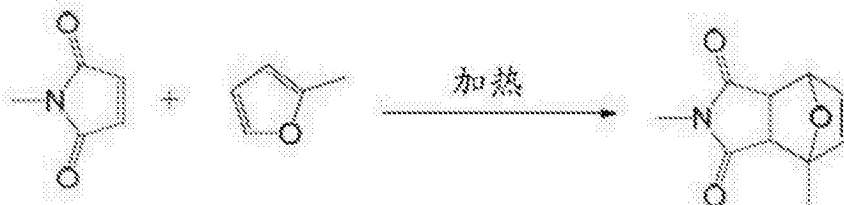
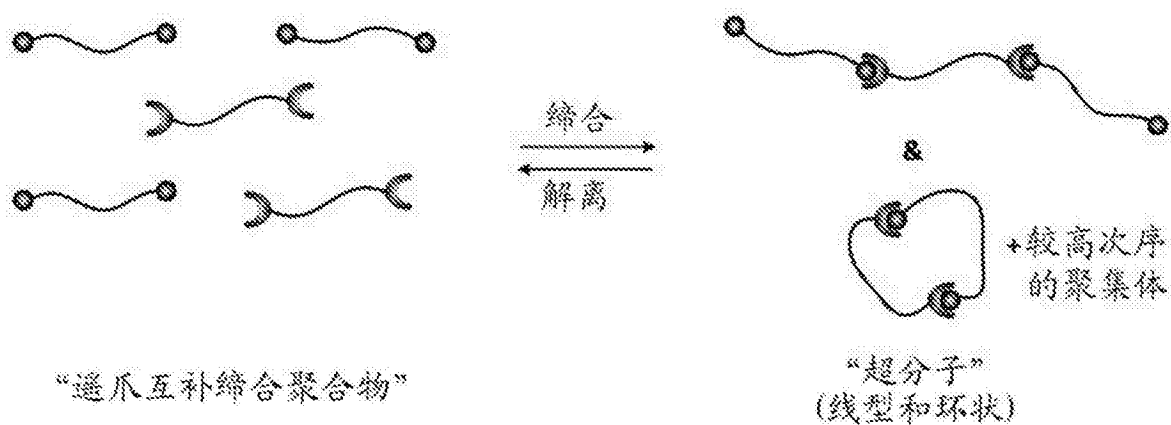


图21



●, ◐ : 互补的缔合单元

图22

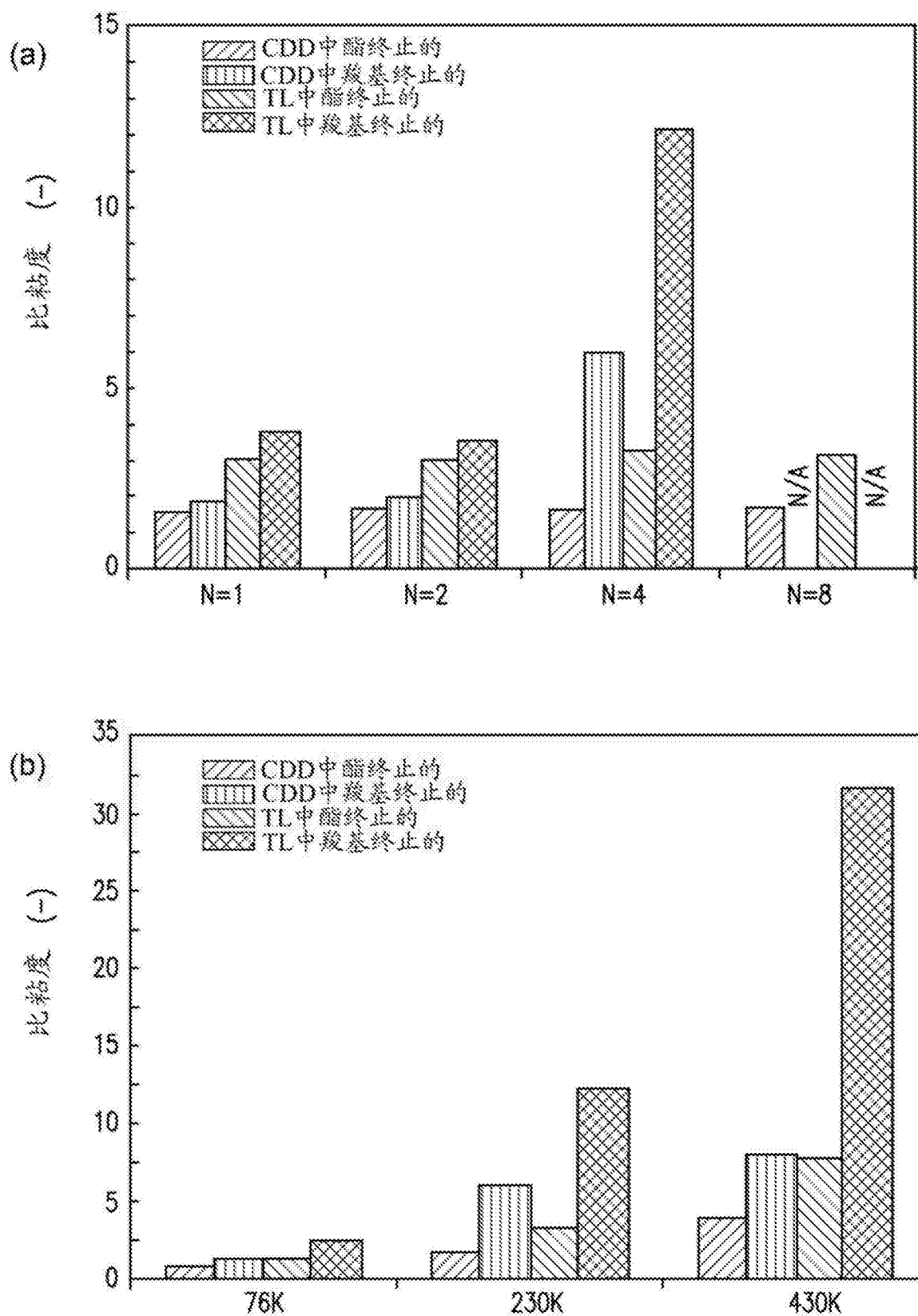


图 23

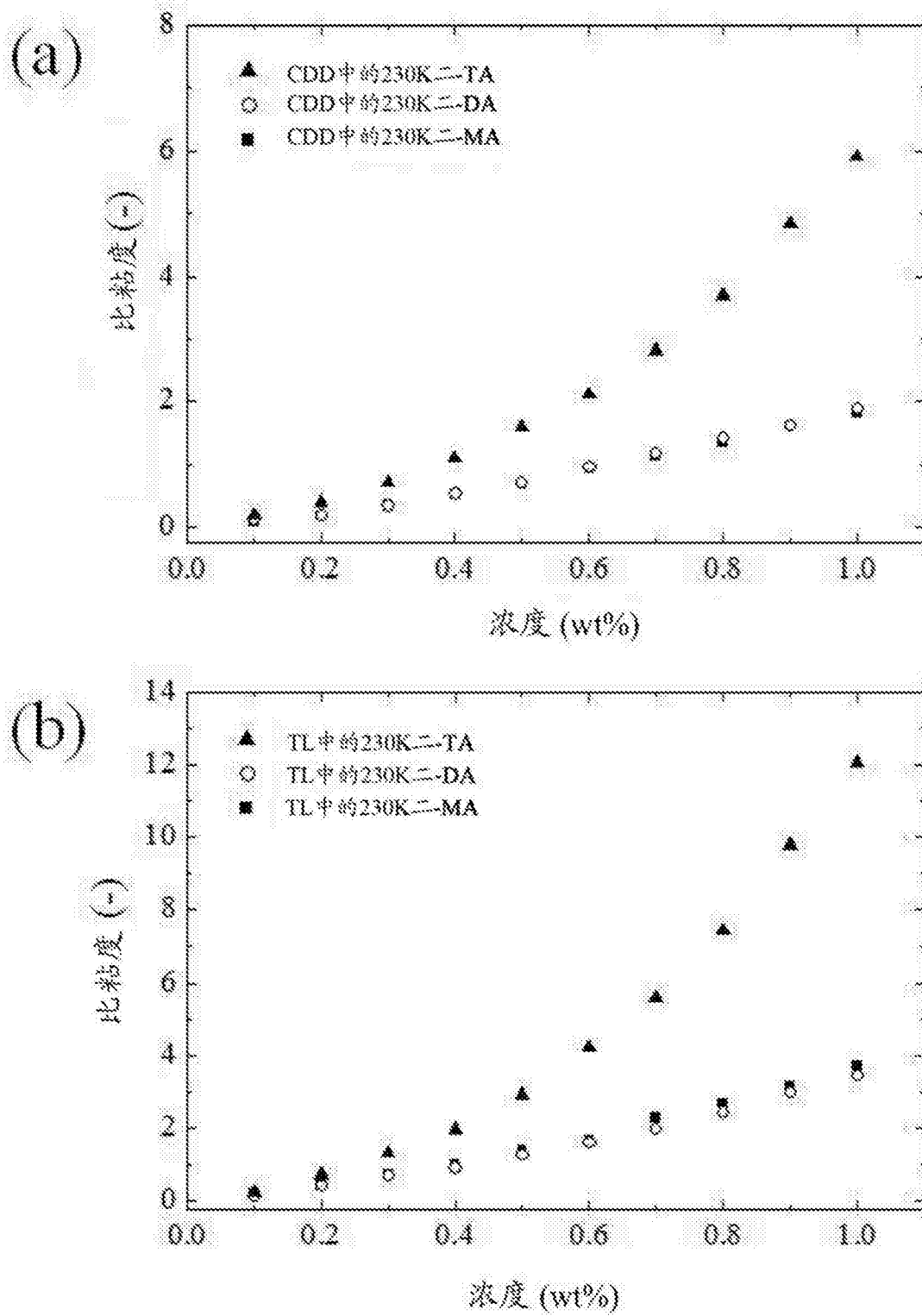


图24

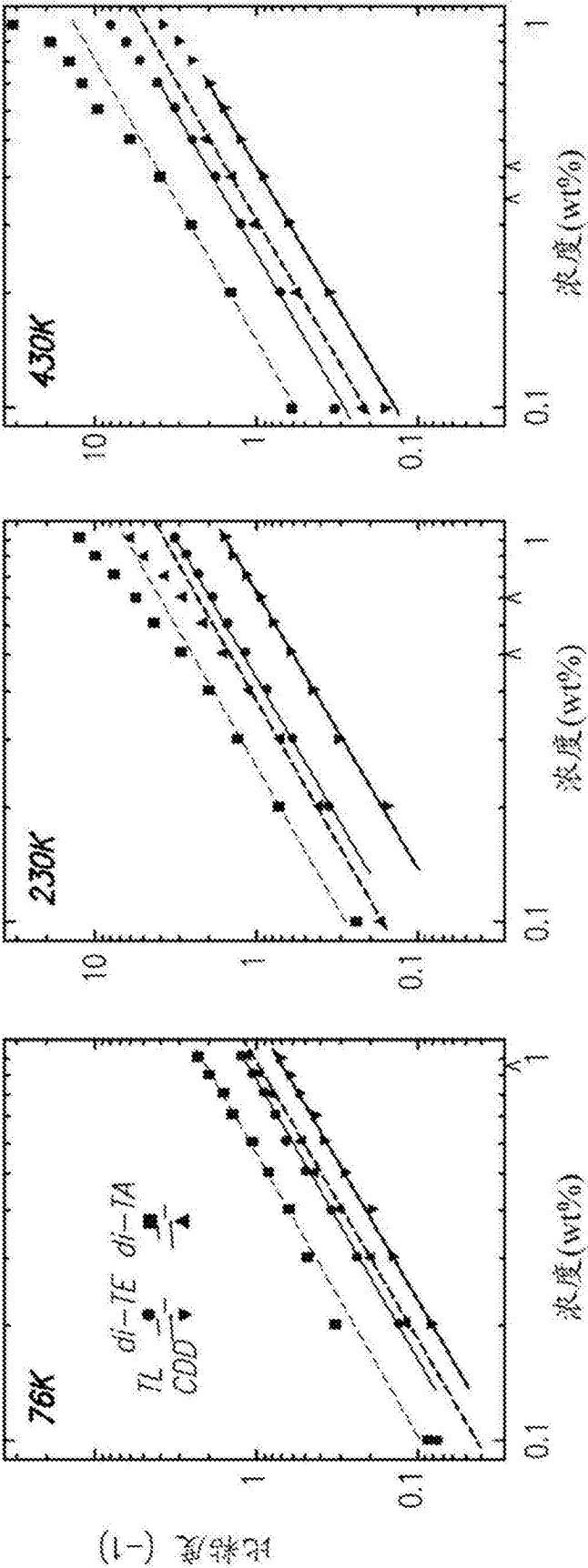


图25

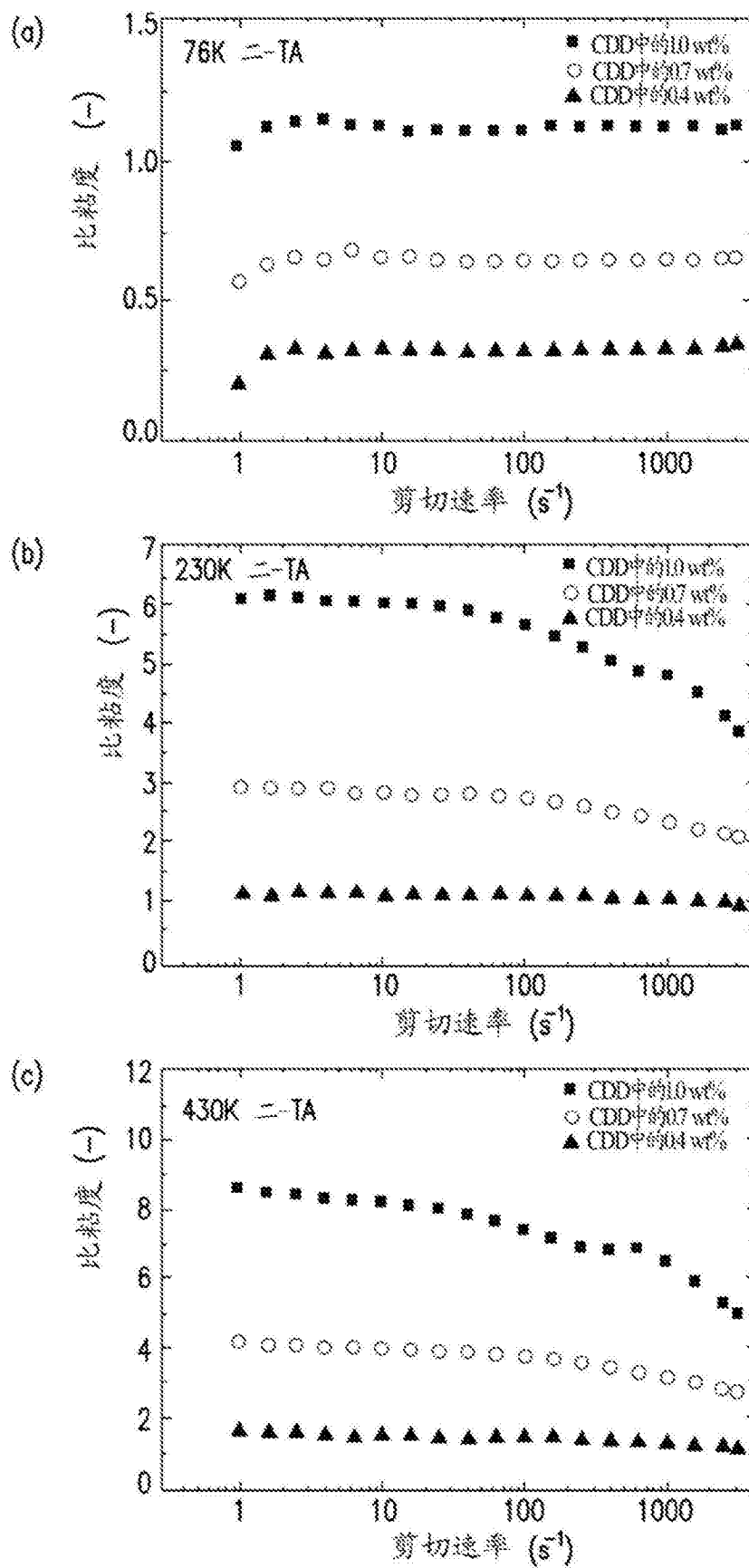


图26A

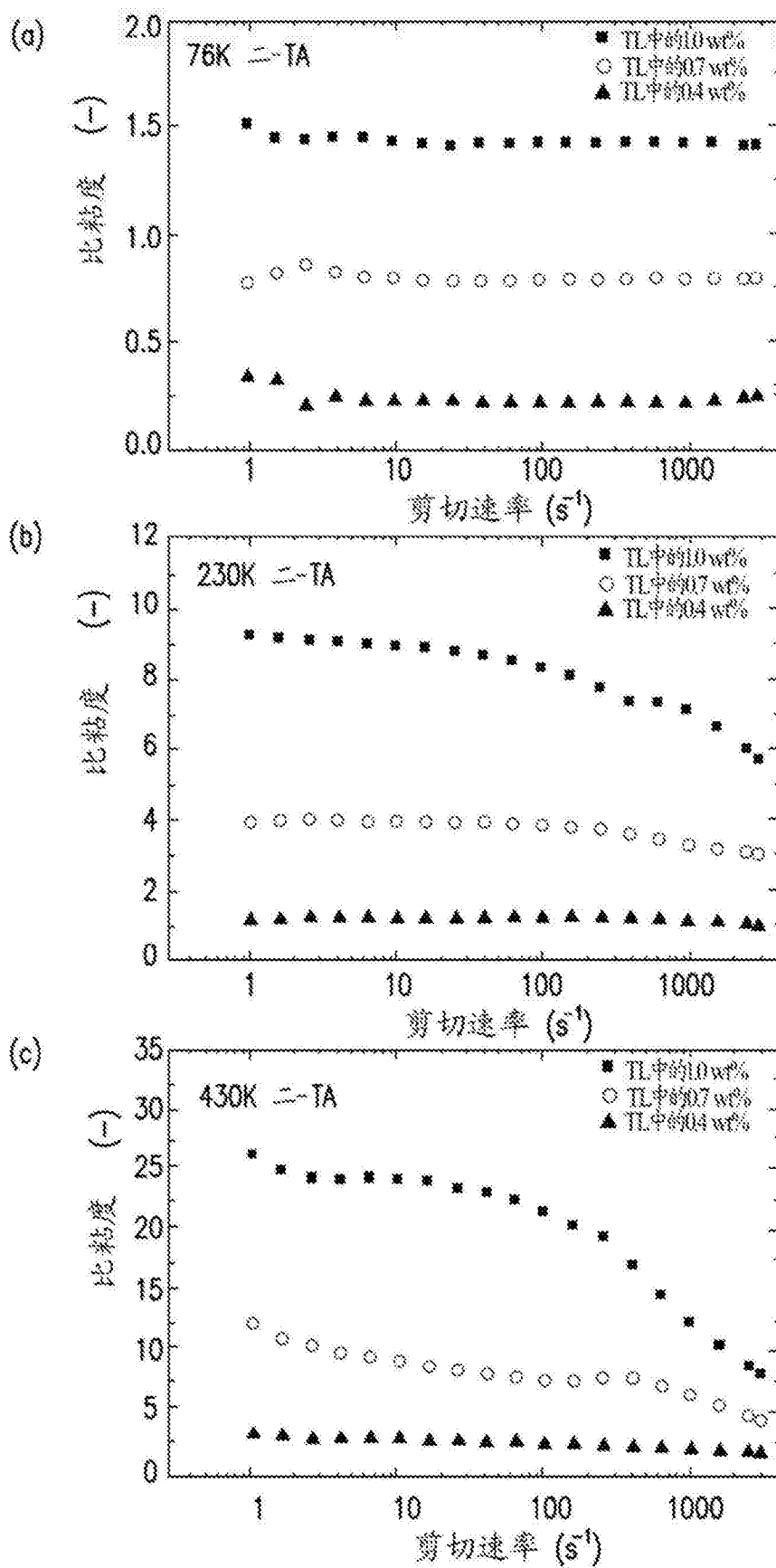


图26B

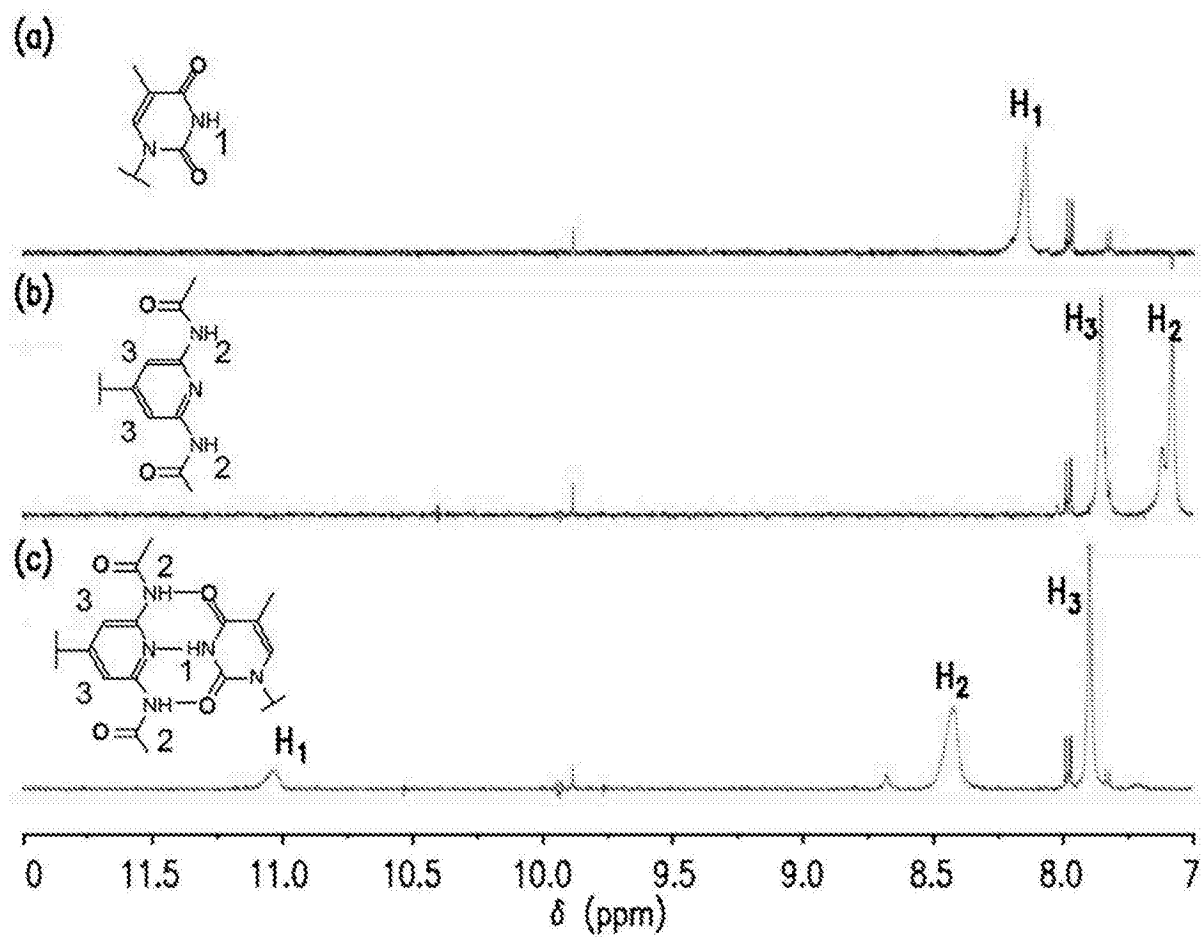


图27

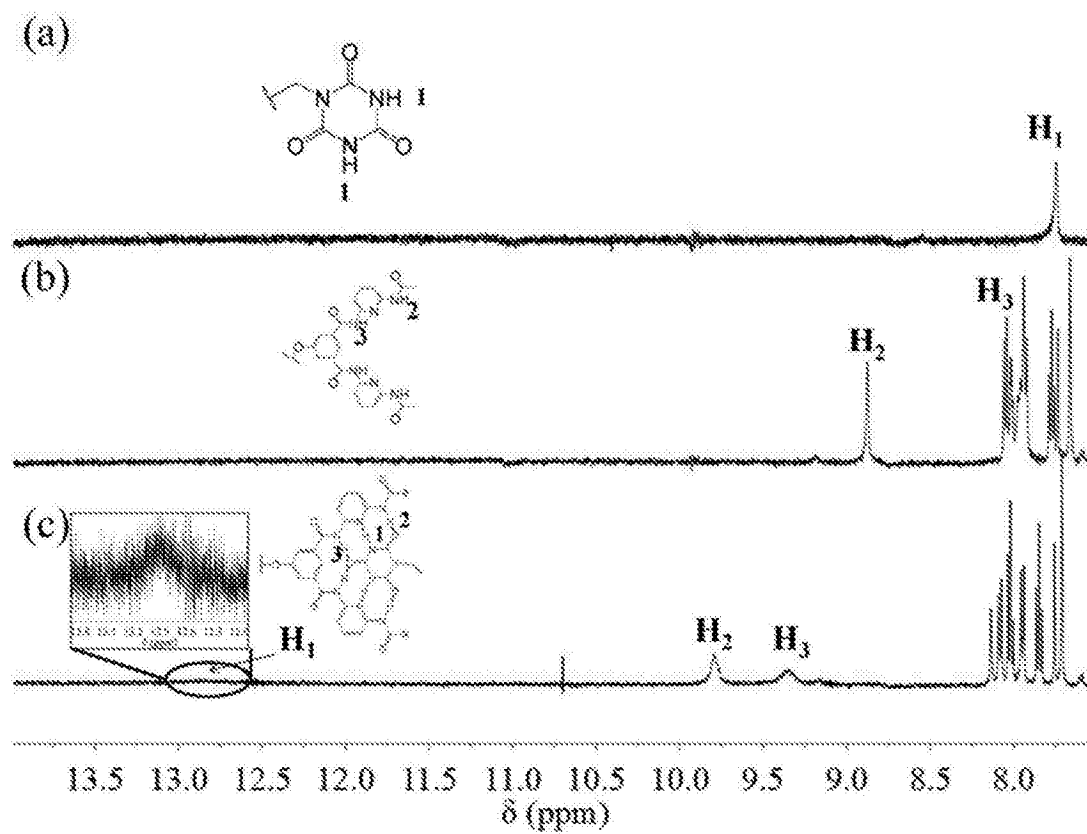


图28

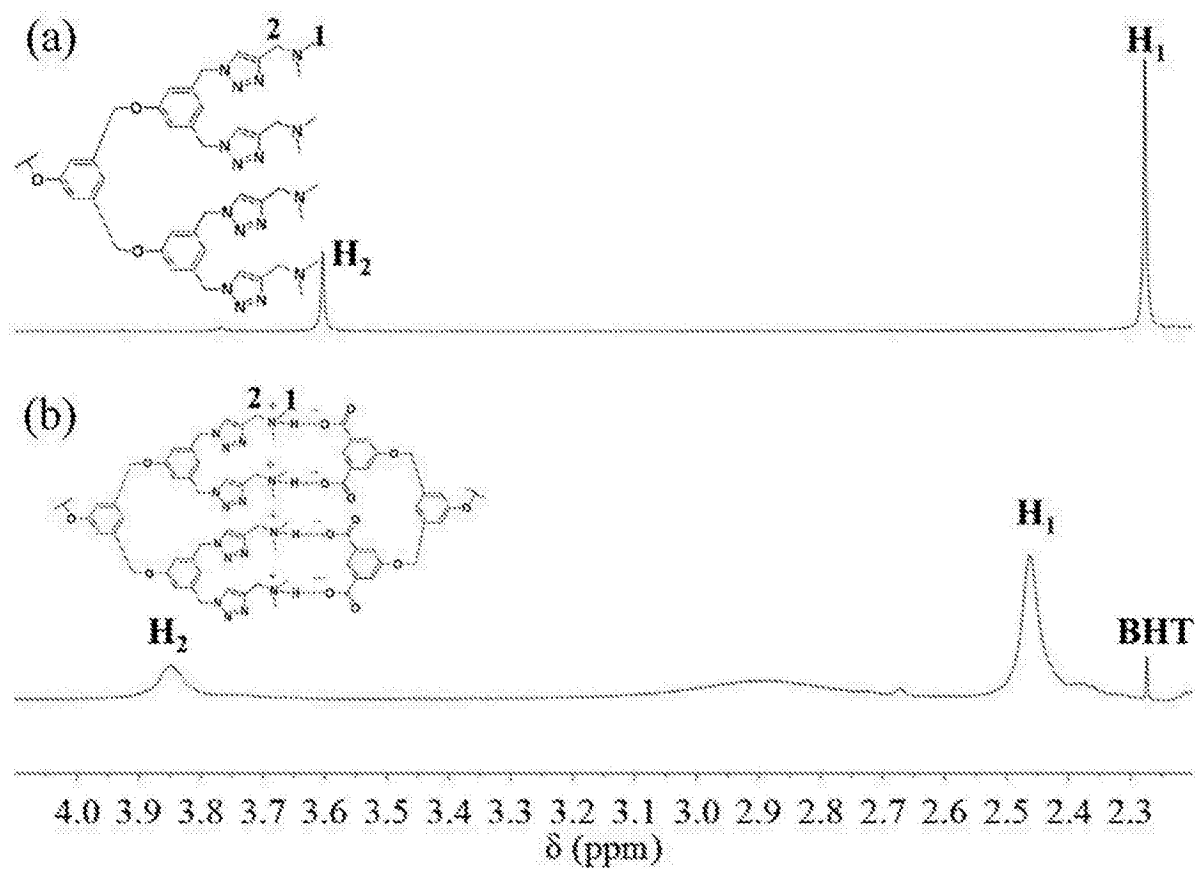


图29

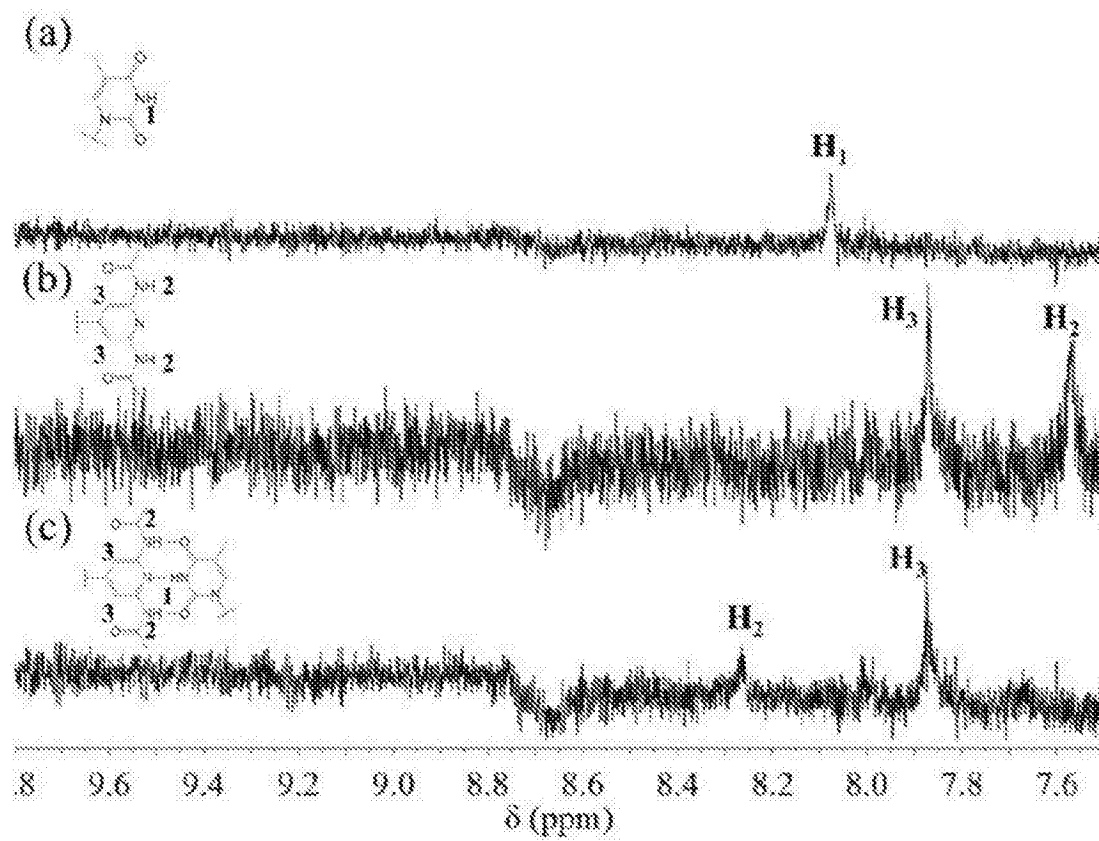


图30

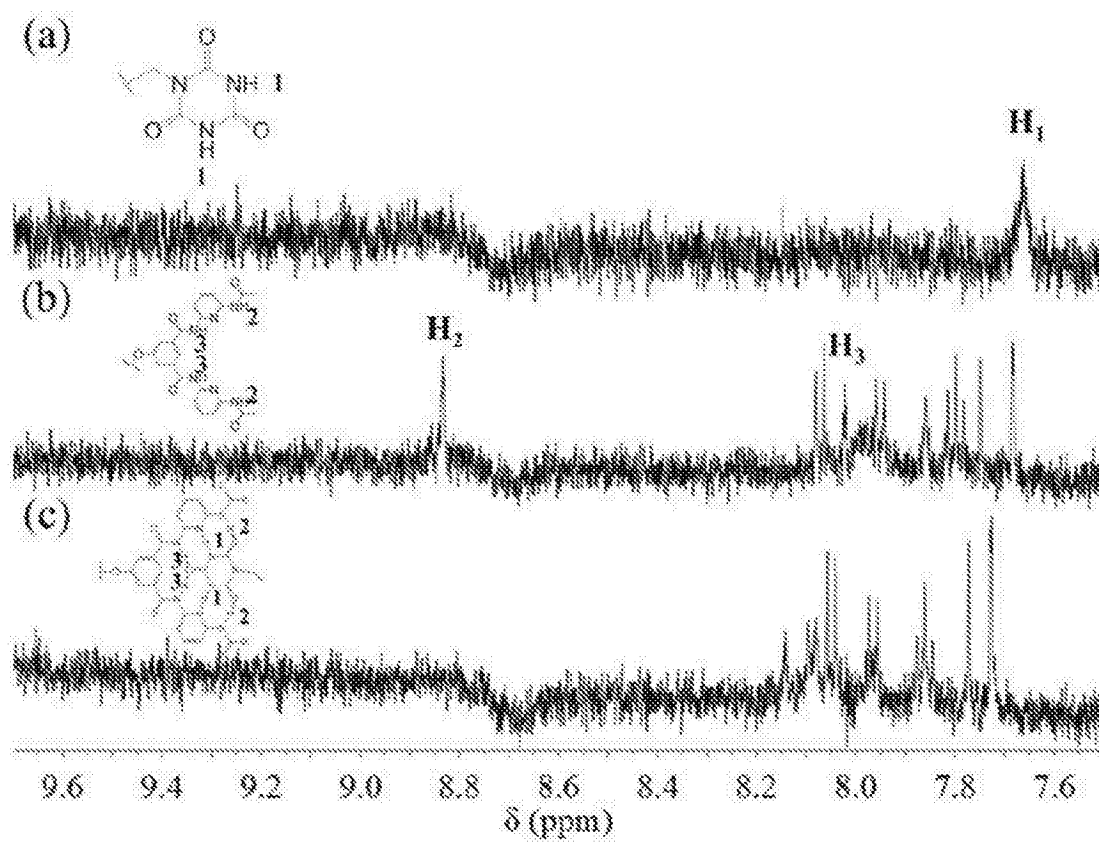


图31

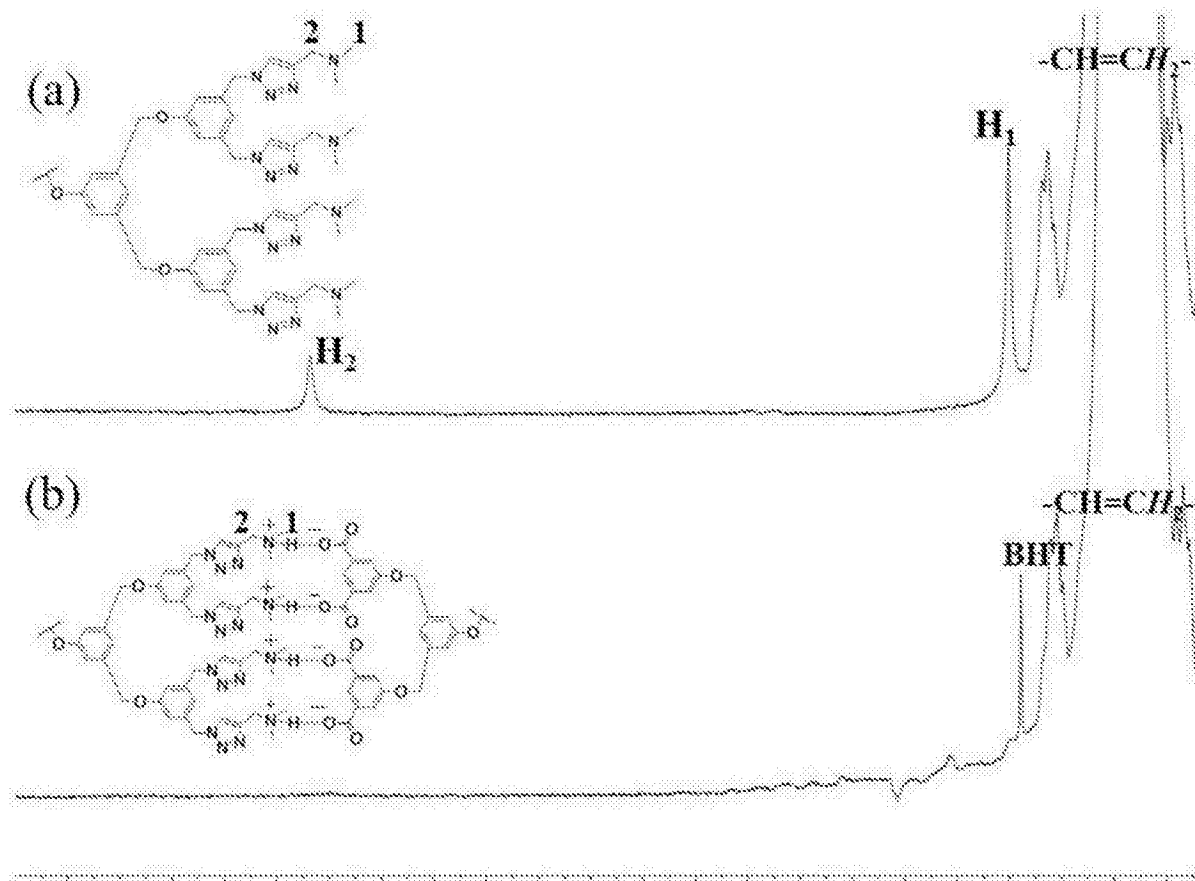


图32

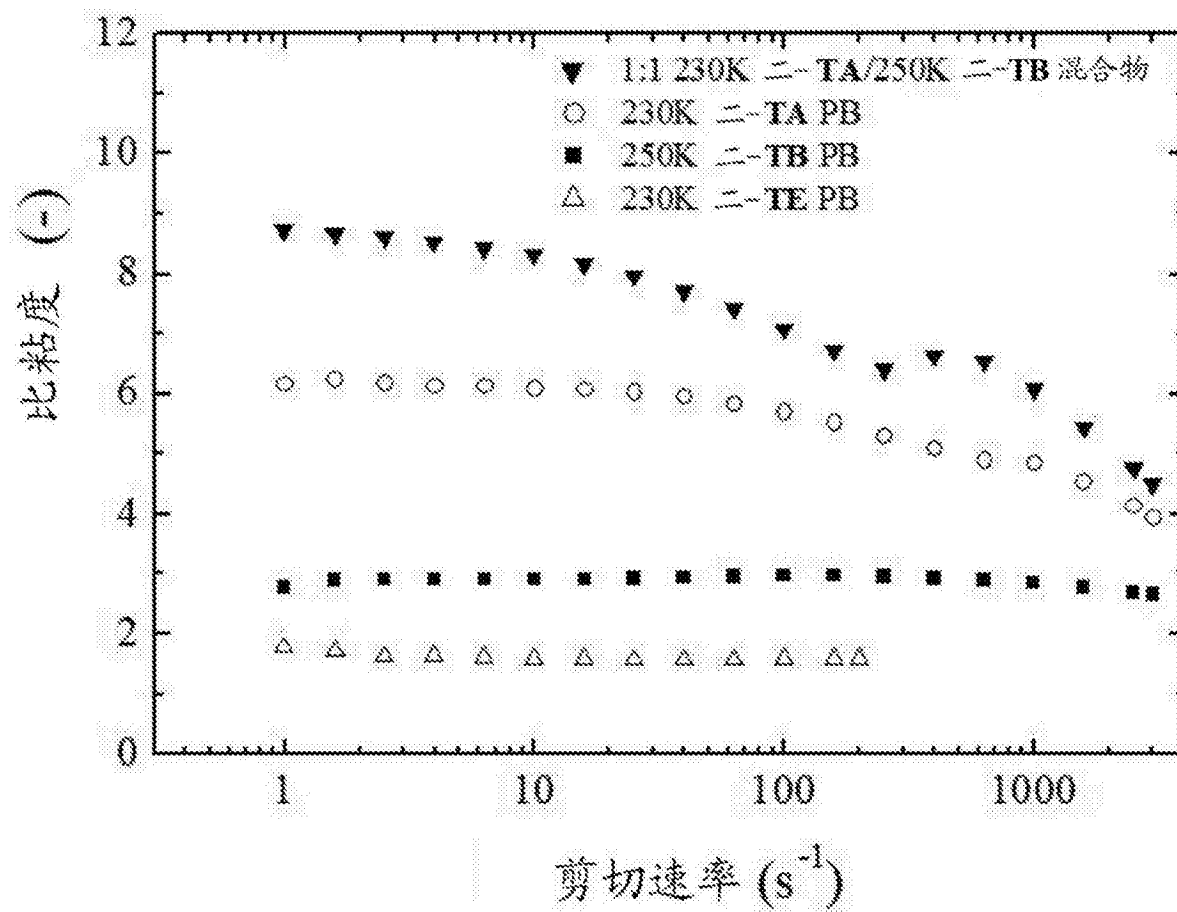


图33

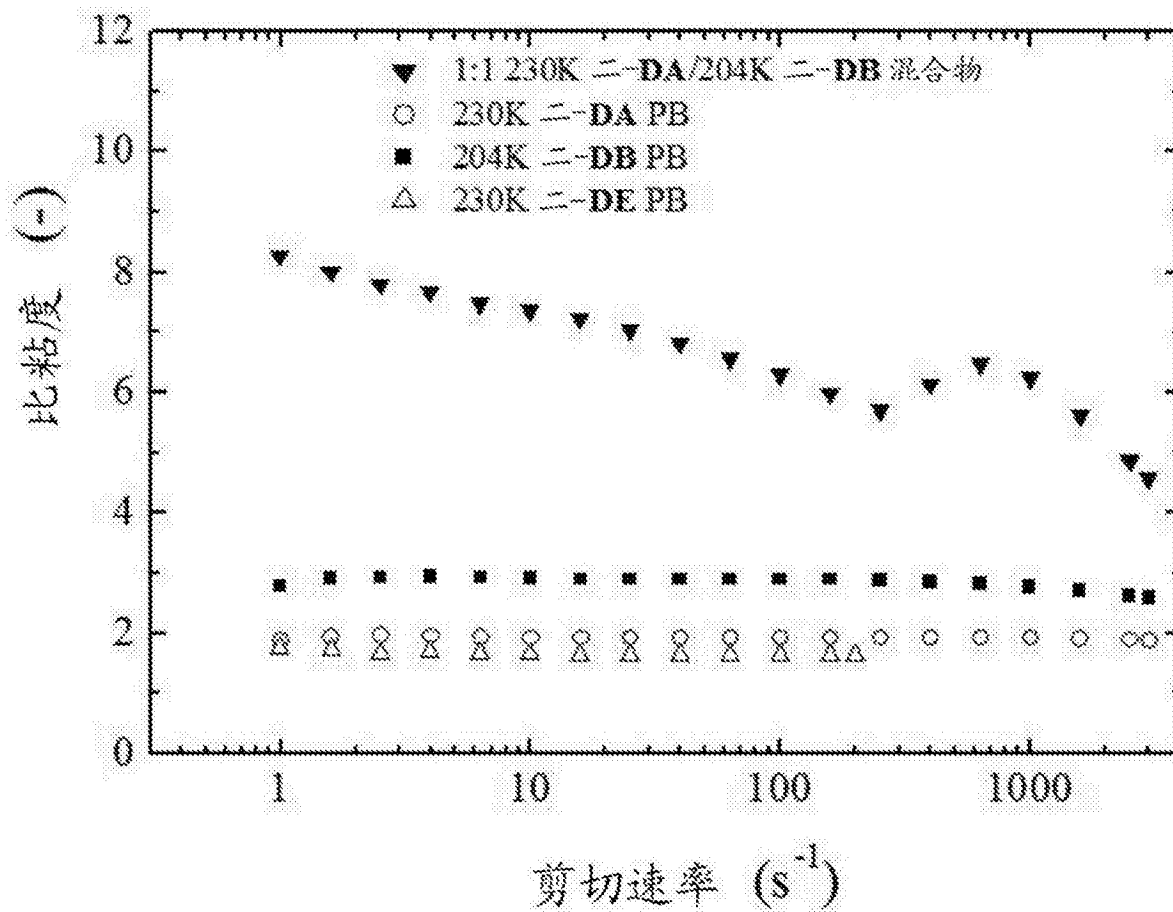


图34

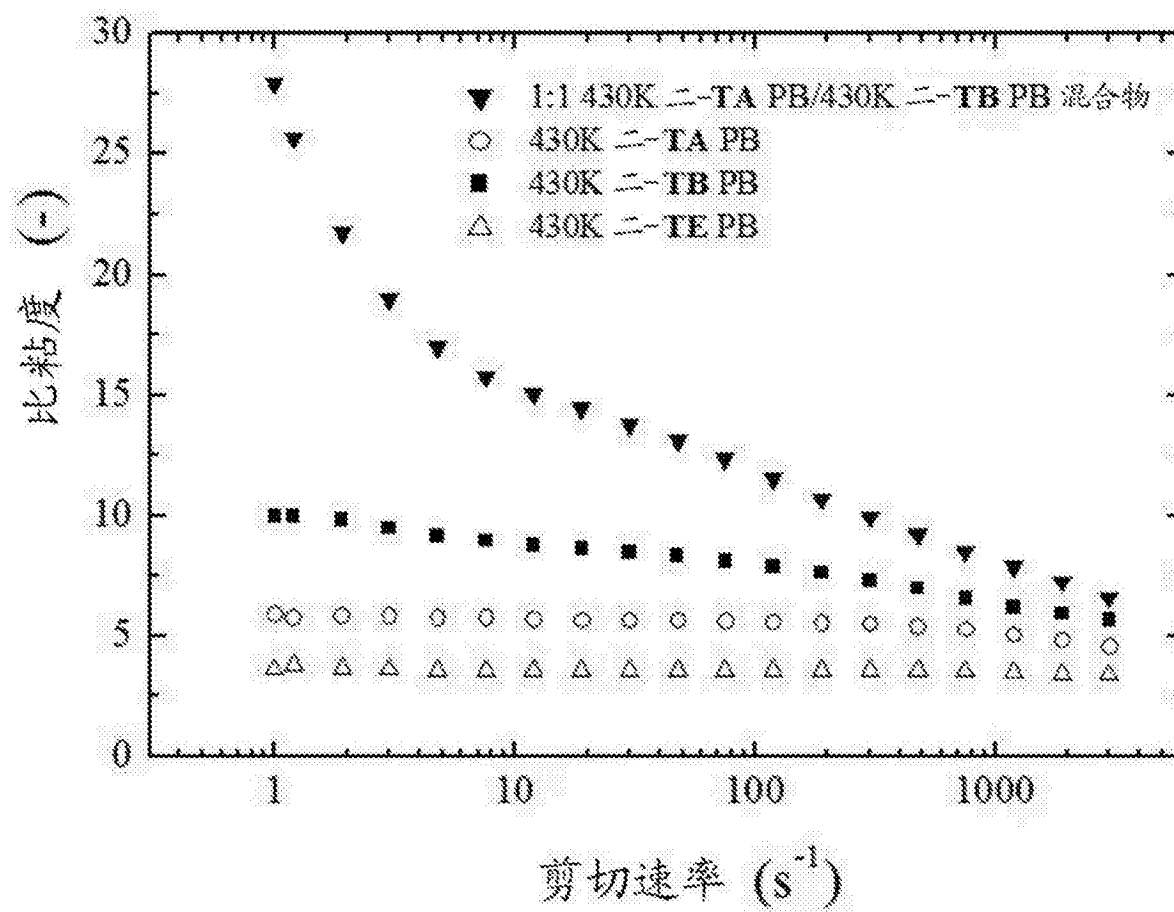


图35

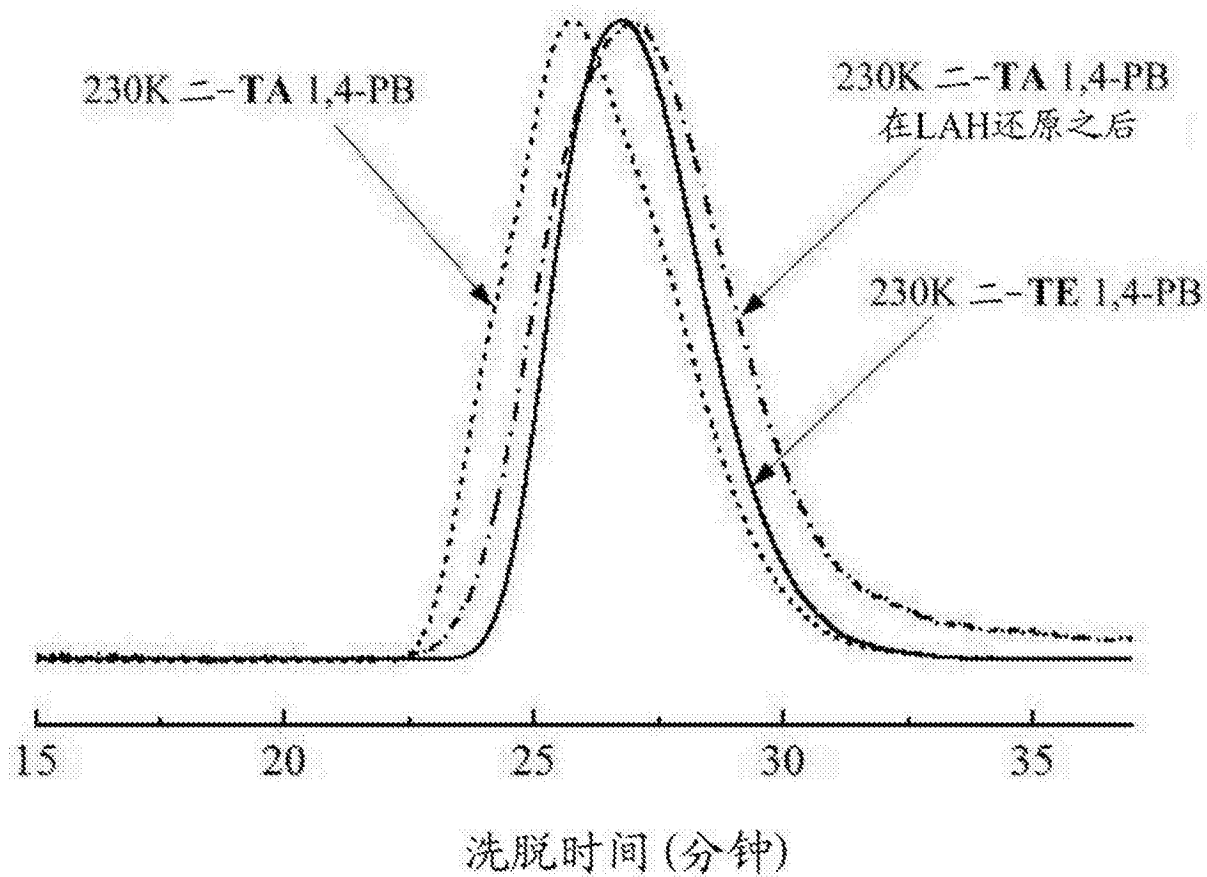


图36

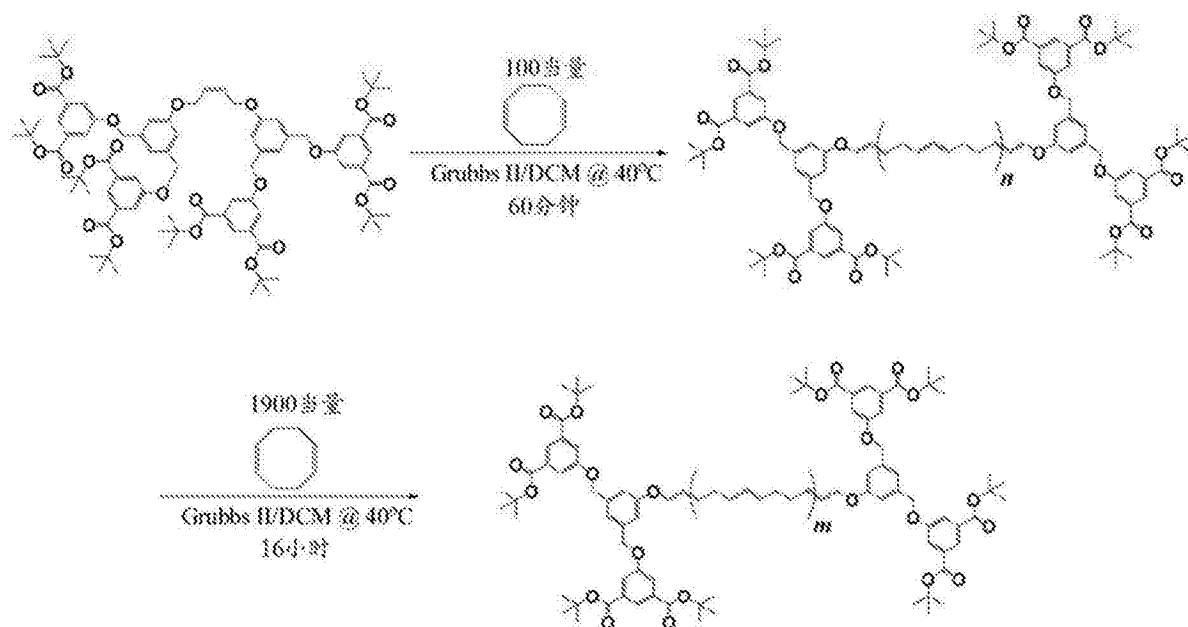


图37

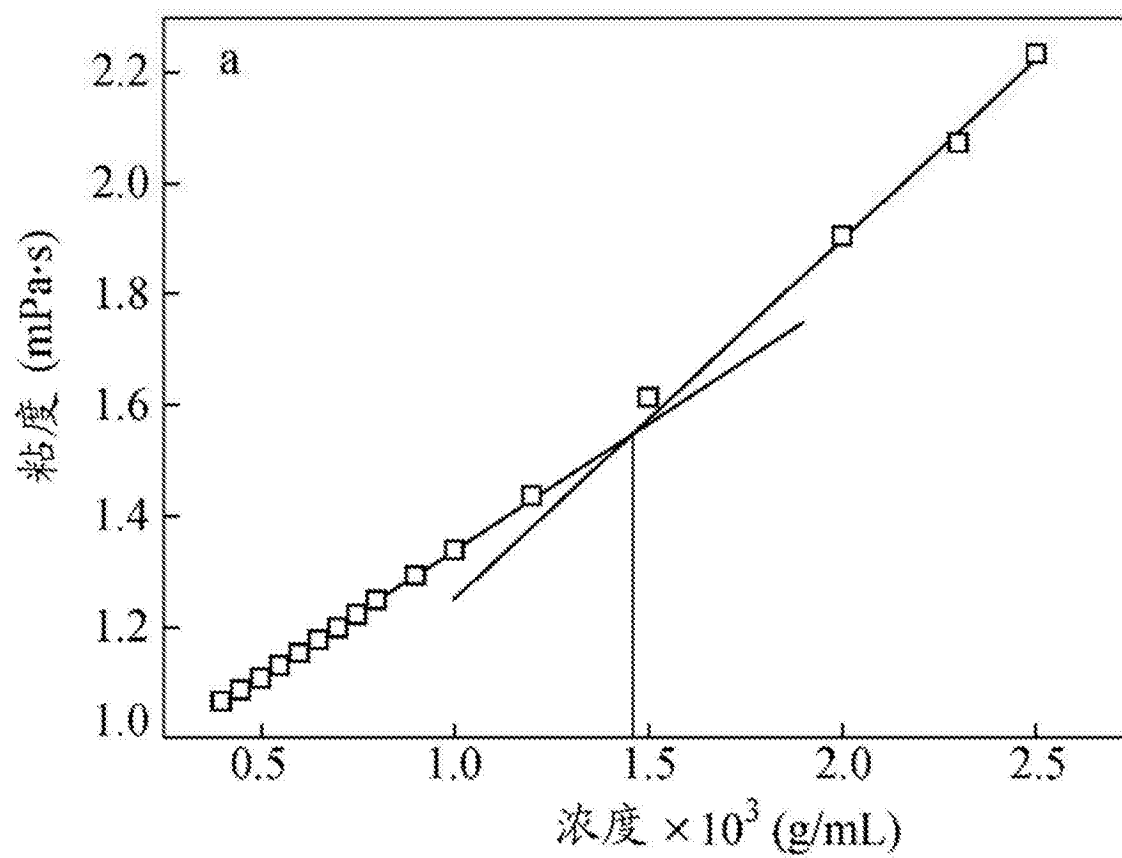


图38

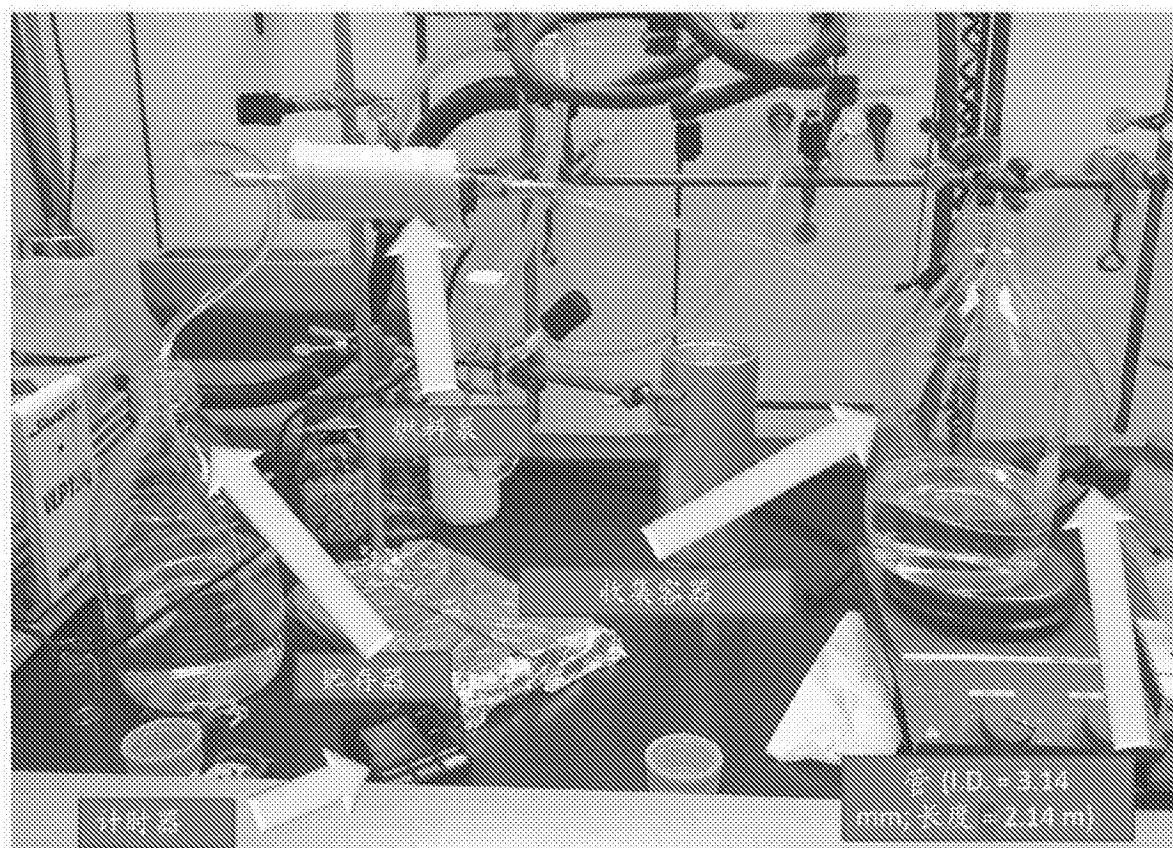


图39

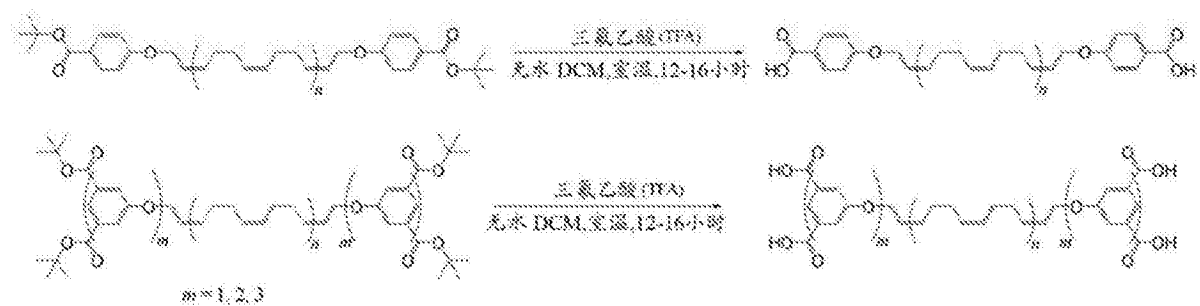


图42

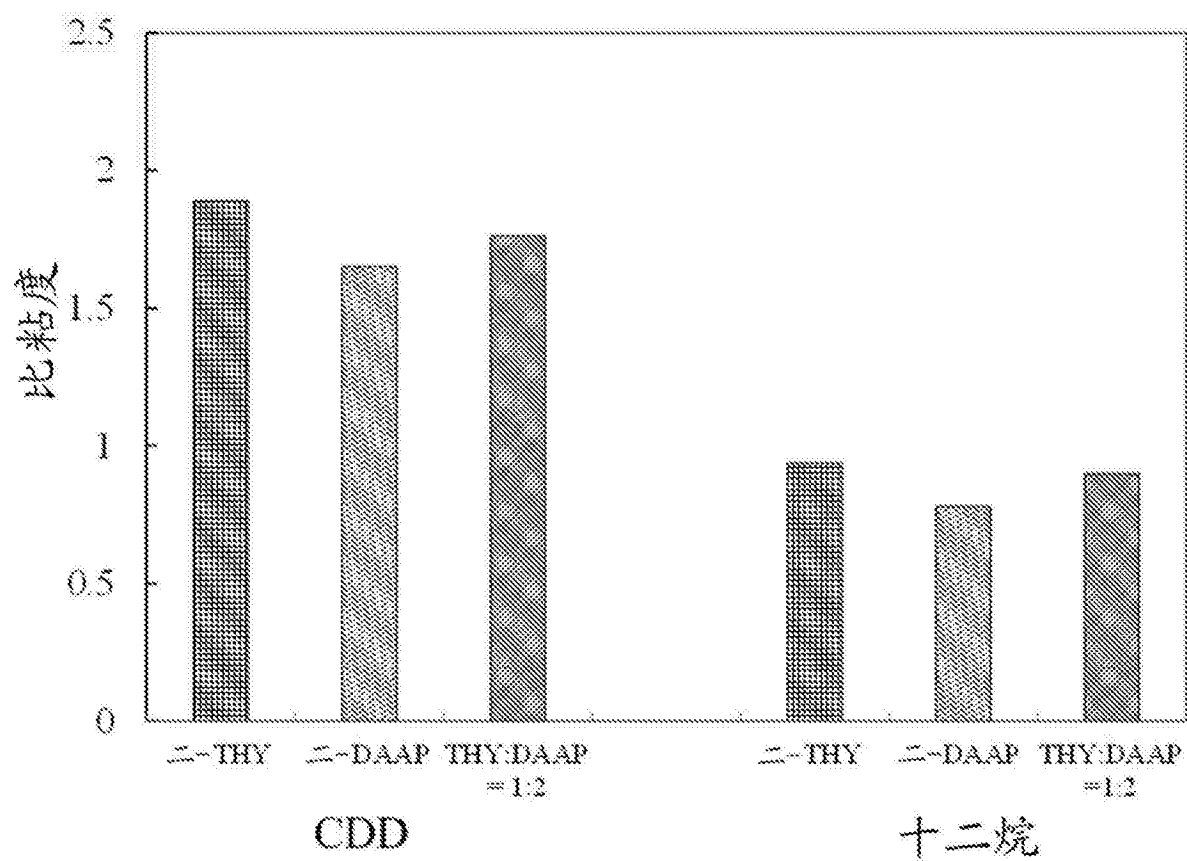


图43

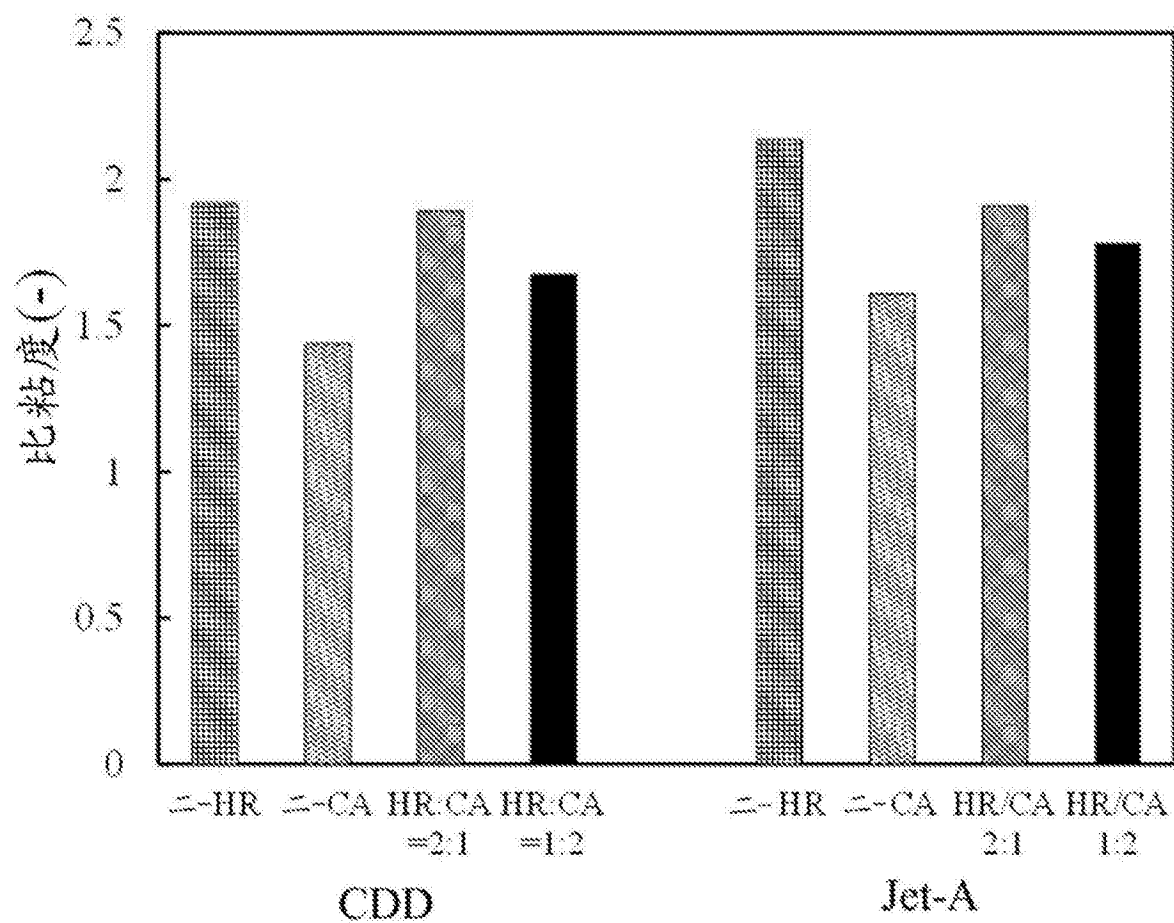


图44

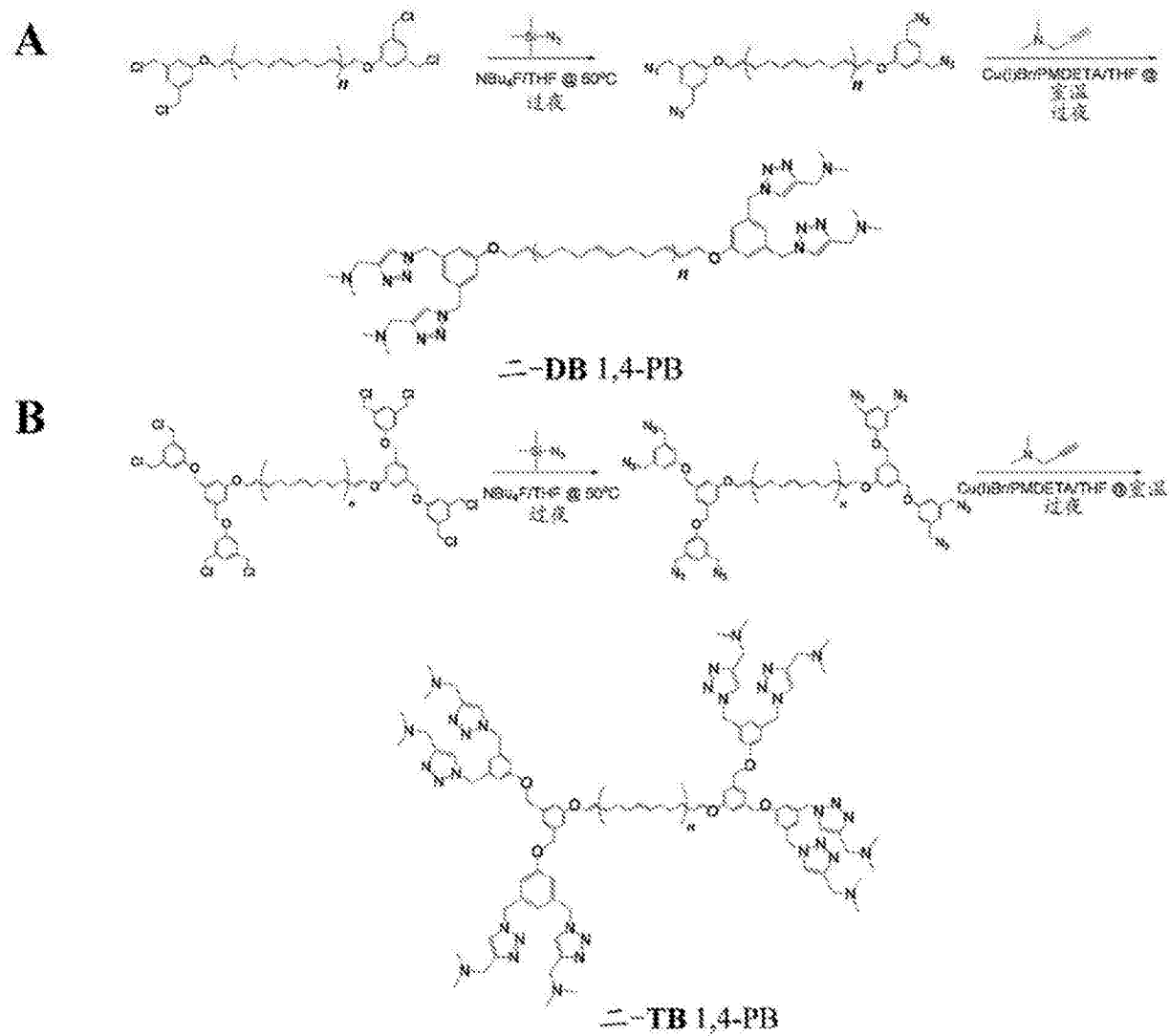


图45

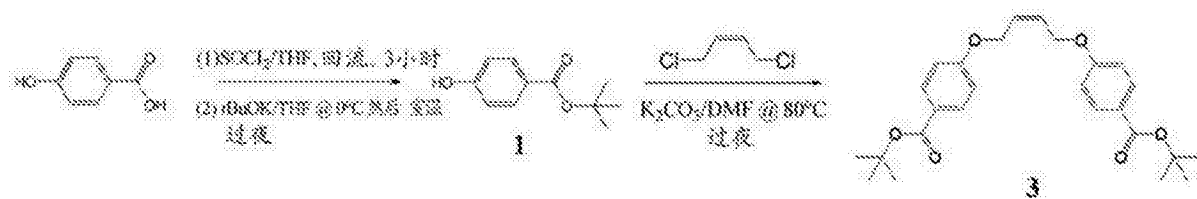


图46A

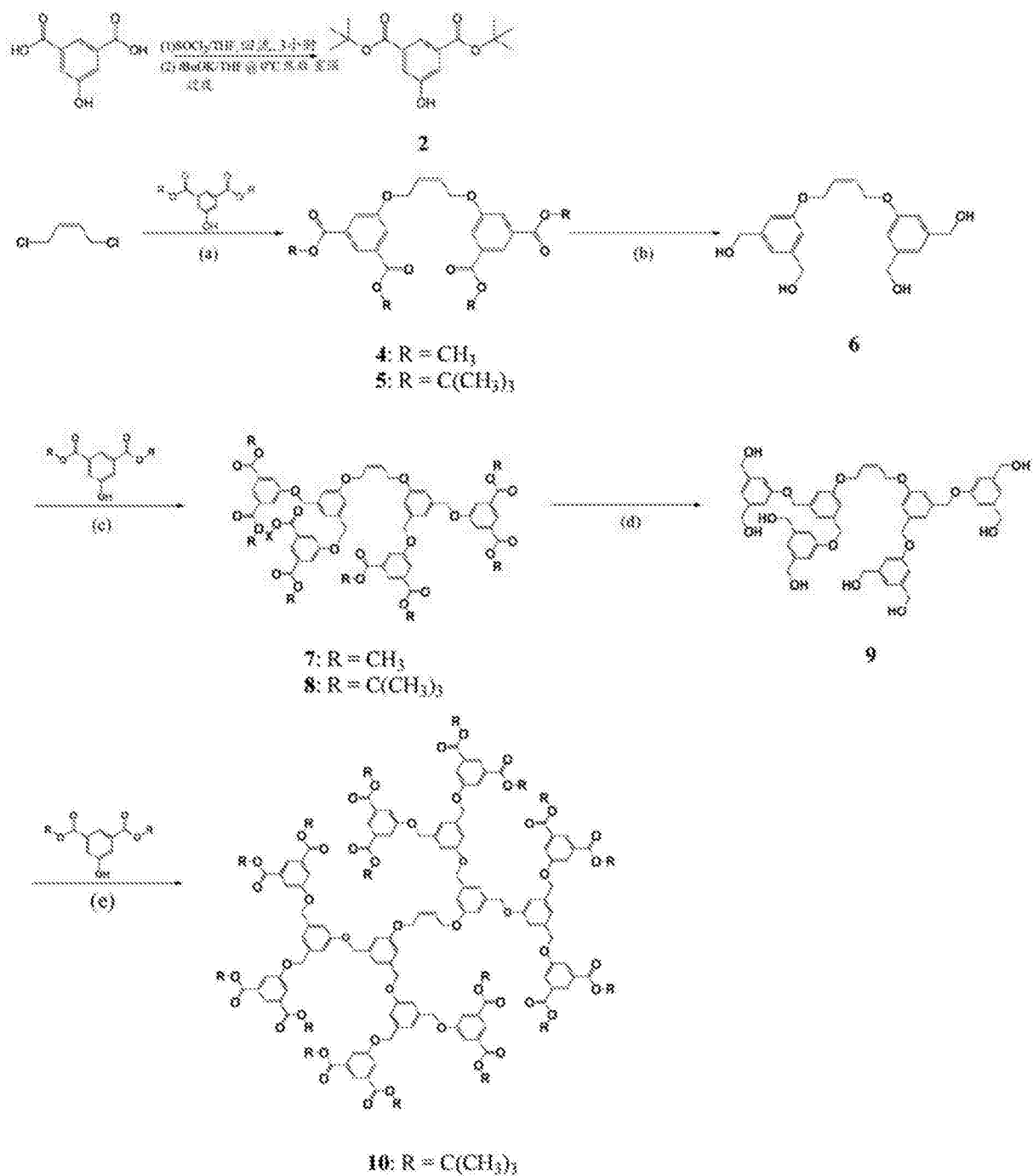


图46B