

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07F 7/18

C08K 5/548 C08L 21/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01815313.5

[43] 公开日 2003 年 10 月 29 日

[11] 公开号 CN 1452625A

[22] 申请日 2001.9.4 [21] 申请号 01815313.5

[30] 优先权

[32] 2000. 9. 8 [33] US [31] 09/657,934

[86] 国际申请 PCT/US01/28079 2001.9.4

[87] 国际公布 WO02/20534 英 2002.3.14

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.7

[71] 申请人 克鲁普顿公司

地址 美国康涅狄格

[72] 发明人 R·W·克鲁斯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 5 页 说明书 42 页

[54] 发明名称 填充型弹性体组合物用烃芯聚硫硅烷偶联剂

[57] 摘要

本发明公开新型烃芯聚硫硅烷及其制备方法。本发明的优选硅烷包含连在硫原子链一端的单一结构单元的可水解硅烷基团的链段，且若干个这些链段可借助硫原子链的另一端结合到一个共同的中心烃芯上。烃芯聚硫硅烷可引入填充型弹性体组合物中，用以提高填充材料的分散性。而矿物填料在应用于弹性体组合之前应用烃芯聚硫硅烷对其进行预处理。

ISSN 1008-4274

1. 一种下式的聚硫硅烷组合物:



式中 p 为 3~12, x 为 2~20, X^1 为选自 -Cl、-Br、-OH、-O-N=C(R)₂、-OR 和 RC(=O)O- 的可水解官能团, 式中 R 为由 1~20 个碳原子的烃失去一个氢原子后得到的烃残基, X^2 和 X^3 为 X^1 、R 或 H, J 为 R 失去一个氢原子后得到的烃残基, 且 G 为 1~30 个碳原子的烃失去 p 个氢原子后得到的烃残基。

2. 权利要求 1 的聚硫硅烷组合物, 其中 X^1 、 X^2 和 X^3 为相同的可水解官能团。

3. 权利要求 1 的聚硫硅烷组合物, 其中 X^1 、 X^2 和 X^3 是乙氧基。

4. 权利要求 1 的聚硫硅烷组合物, 其中 X^1 、 X^2 和 X^3 是各不相同的可水解官能团。

5. 权利要求 1 的聚硫硅烷组合物, 其中 p 为 3~6。

6. 权利要求 1 的聚硫硅烷组合物, 其中 x 为 2~8。

7. 权利要求 1 的聚硫硅烷组合物, 其中 R 为选自直链烷基、链烯基、芳基、芳烷基的烃残基。

8. 权利要求 1 的聚硫硅烷组合物, 其中 J 选自亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚异丁基和由降冰片烷在 2,4 或 2,5 位、2-降冰片基乙烷的 α 位、2-降冰片基乙烷的 β 位、2-降冰片基乙烷的 4 位或 2-降冰片基乙烷的 5 位失去氢原子得到的二价基团。

9. 权利要求 1 的聚硫硅烷组合物, 其中 p 为 3 且 G 为甘油基。

10. 权利要求 1 的聚硫硅烷组合物, 其中 p 为 3 且 G 为由 2-降冰片基乙烷失去 3 个氢原子得到的烃残基。

11. 权利要求 1 的聚硫硅烷组合物, 其中 p 为 3 且 G 为由三羟甲基链烷失去三个羟基得到的烃残基。

12. 权利要求 1 的聚硫硅烷组合物, 其中 p 为 4 且 G 为季戊四醇基。

13. 权利要求 1 的聚硫硅烷组合物, 其中 p 为 4 且 G 为由 2-降冰片基乙烷失去 4 个氢原子得到的烃残基。

14. 权利要求 1 的聚硫硅烷组合物, 其中 p 大于 4 且 G 是由选自环十二烷、三乙基环己烷、2,6-二甲基辛烷和异三十烷的烃失去 4 个以上氢原子得到的烃残基。

15. 权利要求 1 的聚硫硅烷组合物, 其中 G 包含一个叔胺官能团。

16. 权利要求 1 的聚硫硅烷组合物, 其中 G 包含一个氰基官能团。

17. 一种包括四-1,3,4,5-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)新戊烷的一个或多个异构体的聚硫硅烷组合物。

18. 一种包括三-1,2,3-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)丙烷的一个或多个异构体的聚硫硅烷组合物。

19. 一种下式烃芯聚硫硅烷的制备方法:



式中 p 为 3~12, x 为 2~20, X^1 为选自 -Cl、-Br、-OH、-O-N=C(R)₂、-OR 或 RC(=O)O-的可水解官能团, 式中 R 为由 1~20 个碳原子的烃失去一个氢原子后得到的烃残基, X^2 和 X^3 为 X^1 、 R 或 H , J 为 R 失去一个氢原子后得到的烃残基, 且 G 为 1~30 个碳原子的烃失去 p 个氢原子后得到的烃残基, 包括如下步骤:

提供一种硫醇;

将硫醇脱去质子;

提供一种元素硫源;

通过将脱质子的硫醇与元素硫反应来形成活性硫阴离子;

以及将活性硫阴离子与含碳基体进行偶合。

20. 权利要求 19 的方法, 其中提供硫醇的步骤包括提供一种式如 $X^1X^2X^3Si-J-SH$ 的硫醇。

21. 权利要求 20 的方法, 其中提供硫醇的步骤包括提供选自 3-巯基-1-丙基三乙氧基硅烷和 3-巯基-1-丙基甲基二乙氧基硅烷的硫醇。

22. 权利要求 19 的方法, 其中提供硫醇的步骤包括提供一种式如 $(HS_x)_pG$ 的硫醇。

23. 权利要求 22 的方法, 其中提供硫醇的步骤包括提供选自 2,2-二(巯甲基)-1,3-二巯基丙烷和 1,2,3-三巯基丙烷的硫醇。

24. 权利要求 19 的方法, 其中硫醇脱质子的步骤包括用 Brønsted 碱(每摩尔硫醇用 p 当量的碱)脱去硫醇的质子。

25. 权利要求 19 的方法, 其中硫醇脱质子的步骤包括用胺类碱脱去硫醇的质子。

26. 权利要求 19 的方法, 其中形成活性硫阴离子的步骤在引入含碳基体之前充分完成。

27. 一种包括至少一种下式烃芯聚硫硅烷、一种不饱和有机聚合物和一种填料的弹性体组合物:



式中 p 为 3~12, x 为 2~20, X^1 为选自含 -Cl、-Br、-OH、-O-N=C(R)₂、-OR 或 RC(=O)O-的可水解官能团, 式中 R 为由 1~20 个碳原子的烃失去一个氢原子后得到的烃残基, X^2 和 X^3 为 X^1 、R 或 H, J 为 R 失去一个氢原子后得到的烃残基, 且 G 为 1~30 个碳原子的烃失去 p 个氢原子后得到的烃残基。

28. 权利要求 27 的弹性体组合物, 其中至少一种烃芯聚硫硅烷为四-1,3,4,5-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)新戊烷的一个或多个异构体。

29. 权利要求 27 的弹性体组合物, 其中至少一种烃芯聚硫硅烷为三-1,2,3-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)丙烷的一个或多个异构体。

30. 权利要求 27 的弹性体组合物, 其中至少一种烃芯聚硫硅烷的含量为约 0.05~25 份 phr。

31. 权利要求 27 的弹性体组合物, 其中填料包括约 1~85%(重)碳黑(按填料总重量计)且至少一种烃芯聚硫硅烷的含量约 0.1~20%(重)(按填料总重量计)。

32. 一种橡胶组合物的制备方法, 包括如下步骤:
提供至少一种下式的烃芯聚硫硅烷异构体



式中 p 为 3~12, x 为 2~20, X^1 为选自 -Cl、-Br、-OH、-O-N=C(R)₂、-OR 或 RC(=O)O- 的可水解官能团, 式中 R 为由 1~20 个碳原子的烃失去一个氢原子后得到的烃残基, X^2 和 X^3 为 X^1 、R 或 H, J 为 R 失去一个氢原子后得到的烃残基, 且 G 为 1~30 个碳原子的烃失去 p 个氢原子后得到的烃残基;

提供一种有机聚合物;

提供一种填料;

将有机聚合物、填料和烃芯聚硫硅烷进行热机械混炼, 形成橡胶混合物;

将橡胶混合物进行硫化, 形成填料分散性提高的橡胶组合物。

33. 权利要求 32 的方法, 其中提供填料的步骤中, 填料已用烃芯聚硫硅烷进行了预处理。

34. 权利要求 32 的方法, 还包括在另一热机械混炼阶段将硫化剂加入橡胶混合物的步骤。

35. 权利要求 32 的方法, 其中烃芯聚硫硅烷是四-1,3,4,5-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)新戊烷的一个或多个异构体。

36. 权利要求 32 的方法, 其中烃芯聚硫硅烷是三-1,2,3-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)丙烷的一个或多个异构体。

37. 一种分散于弹性体组合物中的填料, 包括矿物颗粒和至少一种下式所示的烃芯聚硫硅烷异构体



式中 p 为 3~12, x 为 2~20, X^1 为选自含 -Cl、-Br、-OH、-O-N=C(R)₂、-OR 或 RC(=O)O- 的可水解官能团, 式中 R 为由 1~20 个碳原子的烃失去一个氢原子后得到的烃残基, X^2 和 X^3 为 X^1 、R 或 H, J 为 R 失去一个氢原子后得到的烃残基, 且 G 为 1~30 个碳原子的烃失去 p 个氢原子后得到的烃残基。

38. 权利要求 37 的填料, 其中矿物颗粒是硅石颗粒。

39. 权利要求 37 的填料, 还包括碳黑。

40. 权利要求 37 的填料, 其中至少一种烃芯聚硫硅烷是四-1,3,4,5-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫) 新戊烷的一个或多个异构体

41. 权利要求 37 的填料, 其中至少一种烃芯聚硫硅烷是三-1,2,3-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫) 丙烷的一个或多个异构体。

填充型弹性体组合物用烃芯聚硫硅烷偶联剂

1.技术领域

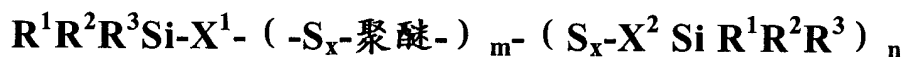
本发明涉及包括新型聚硫硅烷偶联剂（又称作烃芯聚硫硅烷偶联剂）的组合物、引入新型聚硫硅烷偶联剂的橡胶组合物和该偶联剂制备方法。本发明的烃芯聚硫硅烷偶联剂可用于偶合弹性体组合物特别是橡胶中的矿物填料，其中聚硫硅烷偶联剂的特性可以根据弹性体组合物的特性而定制。

2.背景技术

一般来说，用于矿物填充型弹性体的含硫偶联剂包括硅烷，其中两个烷氧基甲硅烷基各自键合到硫原子链一端。在这些分子中两个硅原子与硫之间的化学键是间接的，中间有两个类似的通常是相同的烃残基。此常见的硅烷结构几乎总是依靠一个由三个亚甲基组成的链作为中间的烃单元，同时还包括两个三乙氧基甲硅烷基。在最值得注意的例外情况中，亚甲基链很短，每个链仅含一或两个亚甲基。

先有工艺技术公开了这些偶联剂的组合物、制备和在若干应用中的使用方法，但主要是作为矿物填充型弹性体的偶联剂。在用于橡胶应用时，这些偶联剂的作用机理是使二氧化硅或其它矿物填料与聚合物发生化学键合。通过使硅烷的硫与聚合物之间形成化学键以及硅烷的烷氧基水解后与二氧化硅的羟基缩合而实现偶合。

授权 Scholl 等人的加拿大专利申请 2231302 (Scholl 等人的 '302) 公开了含至少一种橡胶、一种填料、任选的橡胶助剂和至少一种具有如下化学式的聚硫聚醚硅烷的橡胶混合物：



该橡胶混合物用于制备硫化橡胶，由此来生产具有良好耐湿滑性和高耐磨性的低滚动阻力轮胎。所公开的橡胶混合物含重量百分比为 0.1~10% 的聚硫聚醚硅烷。采用聚硫聚醚硅烷低聚物的橡胶混合物，其平

均分子量约为 800~10000。

在 Scholl 等人的 '302 中, 分子中的聚醚部分在放置时会形成过氧化物, 造成所得橡胶组合物的降解。而且, 硅烷的聚醚部分与其它橡胶配料有不相容现象。

因此, 最好是提供一种带有两个以上不需要醚链接的甲硅烷基的新型聚硫组合物, 用于在填充型弹性体组合物、橡胶组合物和用于轮胎组合物中改善性能。

考虑到先有工艺技术的问题和不足, 因而本发明的一个目的是提供一种带有两个以上甲硅烷基的新型聚硫硅烷组合物及其制备方法。

本发明的另一个目的是提供能改善填料在弹性体组合物、橡胶组合物和轮胎组合物中分散性的一种非共线型聚硫硅烷组合物及其制备方法。

本发明的另一个目的是提供一种包含能改善填料分散性的聚硫硅烷的填充型弹性体组合物、橡胶组合物和轮胎组合物。

本发明还有一个目的是提供一种性能提高的低滚动阻力轮胎。

本发明的其它目的和优点一部分显而易见, 一部分将在说明书中阐明。

发明内容

上述和本领域技术人员可显见的其它目的和优点可在本发明中达到, 其中第一方面是针对一种聚硫硅烷组合物, 如下式所示:



式中 p 为 3~12, x 为 2~20, X¹ 为选自 -Cl、-Br、-OH、-O-N=C(R)₂、-OR 和 RC(=O)O- 的可水解官能团, 式中 R 为由 1~20 个碳原子的烃失去一个氢原子后得到的烃残基, X² 和 X³ 为 X¹、R 或 H, J 为 R 失去一个氢原子后得到的烃残基, 且 G 为 1~30 个碳原子的烃失去 p 个氢原子后得到的烃残基。

优选 X¹、X² 和 X³ 为相同的可水解官能团, 最优选乙氧基。或者 X¹、X² 和 X³ 也可是各不相同的可水解官能团。优选 p 为 3~6, x 为 2~

8, R为选自直链烷基、链烯基、芳基、芳烷基的烃官能团,且J选自亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚异丁基和由降冰片烷在2,4或2,5位、2-降冰片基乙烷的 α 位、2-降冰片基乙烷的 β 位、2-降冰片基乙烷的4位或2-降冰片基乙烷的5位失去氢原子得到的二价基团。

当p为3时,G优选为甘油基,或者G可以是由2-降冰片基乙烷失去3个氢原子得到的烃残基。G也可以是由三羟甲基链烷失去三个羟基得到的烃残基。当P为4时G优选为季戊四醇基,或者G可以是由2-降冰片基乙烷失去4个氢原子得到的烃残基。当P大于4时G可以是由选自环十二烷、三乙基环己烷、2,6-二甲基辛烷和异三十烷的烃失去4个以上氢原子得到的烃残基。G也可以含一个叔胺官能团或一个氰基官能团。

第二方面中,本发明针对一种包括四-1,3,4,5-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)新戊烷的一或多个异构体的聚硫硅烷组合物。

第三方面中,本发明针对一种包括三-1,2,3-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)丙烷的一或多个异构体的聚硫硅烷组合物。

第四方面中,本发明针对一种下式所示烃芯聚硫硅烷的制备方法:



式中p为3~12,x为2~20, X^1 为选自含-Cl、-Br、-OH、-O-N=C(R)₂、-OR或RC(=O)O-的可水解官能团,式中R为由1~20个碳原子的烃失去一个氢原子后得到的烃残基, X^2 和 X^3 为 X^1 、R或H,J为R失去一个氢原子后得到的烃残基,且G为1~30个碳原子的烃失去p个氢原子后得到的烃残基,本方法包括如下步骤:提供一种硫醇,将硫醇脱去质子,提供一种元素硫,通过将脱质子的硫醇与元素硫反应来形成活性硫阴离子,和将活性硫阴离子与含碳基体进行偶合。

提供硫醇的优选步骤包括提供一种如式 $X^1X^2X^3-Si-J-SH$ 的硫醇,其中硫醇最优选自3-巯基-1-丙基三乙氧基硅烷和3-巯基-1-丙基甲基二乙氧基硅烷。

或者,提供硫醇的步骤包括提供一种如式 $(HSx)_pG$ 的硫醇,其中硫醇最优选自2,2-二(巯甲基)-1,3-二巯基丙烷和1,2,3-三巯基丙

烷。

硫醇脱质子的步骤包括用 Brönsted 碱(每摩尔硫醇用 p 当量的碱)或用胺型碱脱去硫醇的质子。

形成活性硫阴离子的最优步骤应在引入含碳基体之前充分完成。

第五方面中,本发明针对一种包括至少一种下式所示烃芯聚硫硅烷、一种不饱和有机聚合物和一种填料的弹性体组合物:



式中 p 为 3~12, x 为 2~20, X^1 为选自含 -Cl、-Br、-OH、-O-N=C(R)₂、-OR 或 RC(=O)O-的可水解官能团, 式中 R 为由 1~20 个碳原子的烃失去一个氢原子后得到的烃残基, X^2 和 X^3 为 X^1 、R 或 H, J 为 R 失去一个氢原子后得到的烃残基, 且 G 为 1~30 个碳原子的烃失去 p 个氢原子后得到的烃残基。

至少一种烃芯聚硫硅烷优选是四-1,3,4,5-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)新戊烷的一个或多个异构体或三-1,2,3-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)丙烷的一个或多个异构体。至少一种烃芯聚硫硅烷的含量最优选为约 0.05~25phr。

弹性体组合物优选包括一种碳黑重量百分含量约为 1~85% (按填料总重量计) 的填料, 且至少一种烃芯聚硫硅烷的重量百分含量约为 0.1~20% (按填料总重量计)。

第六方面中,本发明针对一种橡胶组合物的制备方法, 包括如下步骤: 提供至少一种下式所示的烃芯聚硫硅烷异构体



式中 p 为 3~12, x 为 2~20, X^1 为选自 -Cl、-Br、-OH、-O-N=C(R)₂、-OR 或 RC(=O)O-的可水解官能团, 式中 R 为由 1~20 个碳原子的烃失去一个氢原子后得到的烃残基, X^2 和 X^3 为 X^1 、R 或 H, J 为 R 失去一个氢原子后得到的烃残基, 且 G 为 1~30 个碳原子的烃失去 p 个氢原子后得到的烃残基; 提供一种有机聚合物; 提供一种填料; 将有机聚合物、填料和烃芯聚硫硅烷进行热机械混炼, 形成橡胶混合物; 将橡胶混合物进行硫化, 形成填料分散性提高的橡胶组合物。

在提供填料的步骤中，优选填料已用全部或部分至少一种烃芯聚硫硅烷异构体进行了预处理。

本方法可进一步包括在另一热机械混炼阶段将硫化剂加入橡胶混合物的步骤中。

烃芯聚硫硅烷优选是四-1,3,4,5-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)新戊烷的一个或多个异构体或三-1,2,3-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)丙烷的一个或多个异构体。

第七方面中，本发明针对一种分散于弹性体组合物中的填料，包括矿物颗粒和至少一种下式所示的烃芯聚硫硅烷异构体



式中 p 为 3~12, x 为 2~20, X^1 为选自 -Cl、-Br、-OH、-O-N=C(R)₂、-OR 或 RC(=O)O- 的可水解官能团，式中 R 为由 1~20 个碳原子的烃失去一个氢原子后得到的烃残基， X^2 和 X^3 为 X^1 、R 或 H, J 为 R 失去一个氢原子后得到的烃残基，且 G 为 1~30 个碳原子的烃失去 p 个氢原子后得到的烃残基。

矿物颗粒优选是硅石颗粒。这方面的填料可进一步包括炭黑。至少一种烃芯聚硫硅烷优选是四-1,3,4,5-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)新戊烷的一个或多个异构体或三-1,2,3-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)丙烷的一个或多个异构体。

具体实施方式

本发明公开一种在作为矿物填料偶联剂方面表现优于现有技术聚硫硅烷的新型烃芯聚硫硅烷偶联剂。本发明中的聚硫硅烷优于现有技术之处在于由特定的分子结构而使其具有定制特性来提高性能。本发明进一步涉及制备新型烃芯聚硫硅烷的方法、新型弹性体组合物和一种用新型烃芯聚硫硅烷处理的填料。

本文所用术语“烷基”包括直链、支化和环状烷基，“链烯基”包括含一或多个碳碳双键的直链、支化和环状链烯基，“链炔基”包括含一个或多个碳碳三键且任选另含一个或多个碳碳双键的直链、支化和

环状链炔基。“芳基”包括芳烃，且“芳烷基”包括脂肪族取代的芳烃。具体的烷基包括甲基、乙基、丙基、异丁基，具体的芳基包括苯基，且具体的芳烷基包括甲苯基和苯乙基。本文所述的“环烷基”、“环链烯基”和“环链炔基”也包括双环、三环和更高级环结构，并且上述环结构可进一步用烷基、链烯基和/或链炔基取代。上述环结构的代表性实例包括降冰片烷基、降冰片烯基、乙基降冰片烷基、乙基降冰片烯基、乙基环己基、乙基环己烯基、环己基环己基和环十二碳三烯基。

本发明的炔芯聚硫硅烷用下面的通式表示：



式中 p 为 3~12, x 为 2~20, X^1 为选自含 -Cl、-Br、-OH、-O-N=C(R)₂、-OR 或 RC(=O)O- 的可水解官能团，式中 R 为由 1~20 个碳原子的烃失去一个氢原子后得到的任意烃残基包括支化或直链烷基、链烯基、芳基或芳烷基， X^2 和 X^3 可以是氢、上文所列 R 的成员或上文所列 X^1 的成员，J 优选是上文所列的任意 R 基团失去一个氢原子后得到的烃残基，且 G 为任何 1~30 个碳原子的烃失去所给的 p 个氢原子后得到的烃残基。

G 包括但不限于支化、直链、环状和/或多环脂肪族烃残基。或者 G 可以含一个借助氮原子各键合三个独立碳原子的叔胺官能团和/或氰基 (CN)、芳烃和由上述芳族化合物被支化或直链烷基、链烯基、芳基和/或芳烷基取代所得到的芳烃。

X^1 的代表性实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、酚氧基、苄氧基、羟基、氯和乙酰氧基。优选甲氧基、乙氧基和异丙氧基。最优选为乙氧基。 X^2 和 X^3 的代表性实例包括上文所列的 X^1 代表性实例以及氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、苯基、乙烯基、环己基和更高级直链烷基如丁基、己基、辛基、十二烷基和十八烷基。优选甲氧基、乙氧基、异丙氧基、甲基、乙基、苯基和更高级直链烷基作为 X^2 和 X^3 ，最优选为乙氧基、甲基和苯基。在最优选的实施方案中， X^1 、 X^2 和 X^3 是相同的烷氧基，且乙氧基最为理想。

J 的代表性实例包括另一端被进一步端基取代的末端直链烷基，

如 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 的和它们的 β 取代同类物, 如 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{CH}_3)-$ (式中 m 为 $0 \sim 17$); $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$; 由甲代烯丙基氯派生的结构, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$; 由二乙烯基苯派生的任何结构如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ (式中符号 C_6H_4 表示二取代的苯环; 由丁二烯派生的任何结构, 如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$; 由间戊二烯派生的任何结构, 如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$; 由异戊二烯派生的任何结构, 如 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 降冰片基-、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 环己基-的任何异构体; 由降冰片烷、环己烷、环戊烷、四氢二茂或环十二碳烯失去两个氢原子得到的任何二价基团; 由柠檬烯 ($\text{CH}_2\text{CH}(4\text{-甲基-1-C}_6\text{H}_9\text{-})\text{CH}_3$ 派生的结构, 式中符号 C_6H_9 表示在 2 位无取代的三取代环己烷环异构体; 任何由三乙烯基环己烷派生的含单乙烯基的结构如

$\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{乙烯基 C}_6\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2-$

和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{乙烯基 C}_6\text{H}_9)\text{CH}(\text{CH}_3)-$, 式中符号 C_6H_9 表示任何三取代的环己烷环异构体; 任何由月桂烯派生的含三取代 $\text{C}=\text{C}$ 的单不饱和结构如

$-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{CH}_2-$,

$-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}(\text{CH}_3)-$,

$-\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2](\text{CH}_2\text{CH}_3)-$,

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2-$,

$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C-})(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$,

$-\text{CH}_2\text{CH}\{\text{CH}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]-$; 任何由月桂烯派

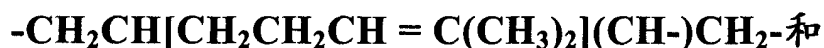
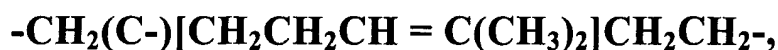
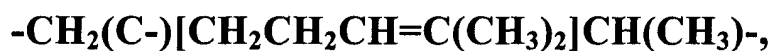
生的非三取代 $\text{C}=\text{C}$ 的单不饱和结构如

$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$,

$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$,
 $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{CHCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$
 $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{CHCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 和
 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$ 。优选的 J 结构是
 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 和通过上文
 所列降冰片烷派生结构在 2,4 或 2,5 位双取代所得到的任何二价基团，
 最优选为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

三齿型 G 的代表性实例包括由非共轭的末端二烯烃派生的任何结
 构如 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{q+1}\text{CH}(\text{CH}_2)-$ 和 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_q\text{CH}(\text{CH}_2)-$ ，式中 q
 为 0~20；由二乙烯基苯派生的任何结构如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_2)-$
 和 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_2)-$ ，式中符号 C_6H_4 表示一个二取代苯
 环；由丁二烯派生的任何结构如 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和
 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2)-$ ；由间戊二烯派生的任何结构，如 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)$
 $(\text{CH}-)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}-)$
 $\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 和 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}-)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ；由异戊二烯派生的任何结
 构，如 $-\text{CH}_2(\text{C}-)(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{C}-)(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、
 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}-)\text{CH}_2-$ 和 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}-)\text{CH}_2-$ ；由乙烯基降冰片烯
 和乙烯基环己烯派生的任何结构，如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 降冰片基(-)₂、
 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 降冰片基(-)₂、 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)$ 降冰片基-、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$
 环己基(-)₂、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 环己基(-)₂和 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)$ 环己基-；任何由柠
 檬烯派生的结构如 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)[4\text{-甲基-1-C}_6\text{H}_8(-)_2\text{CH}_3]$ 、
 $-(\text{CH}_3)_2\text{C}[4\text{-甲基-1-C}_6\text{H}_8(-)_2\text{CH}_3]$ 和 $-\text{CH}_2(\text{C}-)(\text{CH}_3)[(4\text{-甲基-1-C}_6\text{H}_9-)\text{CH}_3]$ ，
 式中符号 C_6H_9 表示在 2 位无取代的三取代环己烷
 环异构体，符号 C_6H_8 表示 1,4 位二取代的环己烯环；由三乙烯基环
 己烷派生的任何含乙烯基的结构，如 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)(\text{乙烯基 C}_6\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2-$
 和 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)(\text{乙烯基 C}_6\text{H}_9)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ；由三乙烯基环己烷派生的任何

饱和结构，如 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_9$ 、 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}(\text{CH}_3)-]_2$ 和 $\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}(\text{CH}_3)-]_3$ ，式中符号 C_6H_9 表示任何三取代环己烷环异构体；由三取代环戊烷、四氢环戊二烯、环十二烷或任何环十二碳烯派生的任何结构；由月桂烯派生的任何含一个三取代 $\text{C}=\text{C}$ 的单不饱和结构，如



$-\text{C}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2](\text{CH}-)\text{CH}_2-$ ；由月桂烯派生的非三取代 $\text{C}=\text{C}$ 的任何单不饱和结构，如



$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2-)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 和环 $\text{C}_{12}\text{H}_{15}(-)_3$ ；由月桂烯派生的任何饱和结构如



-C(CH₃)(CHCH₂-)CH₂CH₂(CH-)CH(CH₃)₂ 和
 -C(CH₃)(CH₂CH₂-)CH₂CH₂CH₂C(CH₃)₂-; 由三羟甲基链烷派生的结构, 如 CH₃CH₂CH₂C(CH₂-)₃ 和 CH₃CH₂C(CH₂-)₃; 结构为 -CH₂(CH-)CH₂-的丙三基和它的结构为 -CH₂(-CCH₃)CH₂-的甲基同类物; 和三羟乙基胺衍生物(-CH₂CH₂)₃N。

三齿型 G 的优选结构包括由乙烯基降冰片烯和乙烯基环己烯派生的结构, 如 -CH₂CH₂-降冰片基(-)₂、 -CH(CH₃)-降冰片基(-)₂、 -CH₂(CH-)-降冰片基-、 -CH₂CH₂-环己基(-)₂、 -CH(CH₃)-环己基(-)₂ 和 -CH₂(CH-)-环己基-; 由三乙烯基环己烷派生的任何结构, 如 (-CH₂CH₂)₃C₆H₉、 (-CH₂CH₂)₂C₆H₉CH(CH₃)-、 -CH₂CH₂C₆H₉[CH(CH₃)-]₂ 和 C₆H₉[CH(CH₃)-]₃, 式中符号 C₆H₉ 表示任何三取代环己烷环异构体; 任何三取代环十二烷结构; 由月桂烯派生的饱和结构, 如 -CH₂CH(-CHCH₃)CH₂CH₂(CH-)CH(CH₃)₂、 -CH₂CH(-CHCH₃)CH₂CH₂CH₂C(CH₃)₂-、 -CH₂CH(CH₂CH₂-)CH₂CH₂(CH-)CH(CH₃)₂、 -CH₂CH(CH₂CH₂-)CH₂CH₂CH₂C(CH₃)₂-、 -C(CH₃)(-CHCH₃)CH₂CH₂(CH-)CH(CH₃)₂、 -C(CH₃)(-CHCH₃)CH₂CH₂CH₂C(CH₃)₂-、 -C(CH₃)(CH₂CH₂-)CH₂CH₂(CH-)CH(CH₃)₂ 和 -C(CH₃)(CH₂CH₂-)CH₂CH₂CH₂C(CH₃)₂-; 由三羟甲基链烷派生的结构, 如 CH₃CH₂C(CH₂-)₃ 和 CH₃C(CH₂-)₃; 和结构为 -CH₂(CH-)CH-的丙三基。

最优选是丙三基; 由三羟甲基链烷派生的结构如 CH₃CH₂C(CH₂-)₃ 和 CH₃C(CH₂-)₃; 和由乙烯基降冰片烯派生的任何结构, 如 -CH₂CH₂-降冰片基(-)₂、 -CH(CH₃)-降冰片基(-)₂ 和 -CH₂(CH-)-降冰片基-。

四齿型 G 的代表性实例包括由非共轭的末端二烯烃派生的任何结构如 -CH(CH₂)(CH₂)_qCH(CH₂)-, 式中 q 为 0~20; 由二乙烯基苯派生的任

何结构如 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_2)-$ ，式中符号 C_6H_4 表示一个二取代苯环；由丁二烯派生的任何结构如 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)(\text{CH}-)\text{CH}_2-$ ；由间戊二烯派生的任何结构，

如 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)(\text{CH}-)\text{CH}_2(\text{CH}_3)-$ ；由异戊二烯派生的任何结构，如 $-\text{CH}_2(\text{C}-)(\text{CH}_3)(\text{CH}-)\text{CH}_2-$ ；由乙烯基降冰片烯或乙烯基环己烯派生的任何结构，如 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)$ 降冰片基 $(-)_2$ 和 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)$ 环己基 $(-)_2$ ；任何由柠檬烯派生的结构如 $-\text{CH}_2(\text{C}-)(\text{CH}_3)[4\text{-甲基-1-C}_6\text{H}_8(-)_2\text{CH}_3]$ ，式中符号 C_6H_8 表示1,4位二取代的环己烯环；由三乙烯基环己烷派生的任何含乙烯基的结构，如 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)(\text{乙烯基C}_6\text{H}_9)(\text{CH}-)\text{CH}_2-$ ，式中符号 C_6H_9 表示任何三取代环己烷环异构体；由三乙烯基环己烷派生的任何饱和结构，如 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}(\text{CH}_3)-]_2$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}_2\text{CH}_2-]_2$

和 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}(\text{CH}_3)-][\text{CH}_2\text{CH}_2-]$ ，式中符号 C_6H_9 表示任何三取代环己烷环异构体；由四取代环戊烷、四氢环戊二烯、环十二烷或任何环十二碳烯派生的任何结构；由月桂烯派生的含一个三取代 $\text{C}=\text{C}$ 的任何单不饱和结构，如

$-\text{CH}_2(\text{C}-)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}(\text{CH}_3)-$,

$-\text{CH}_2(\text{C}-)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{CH}_2-$,

$-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}-)\text{CH}_2-$ 和

$-\text{C}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2](\text{CH}-)\text{CH}_2-$ ；以及由月桂烯派生的任何

不饱和结构，如 $-\text{CH}_2(\text{C}-)(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}(\text{CH}_3)_2-$,

$-\text{CH}_2\text{C}(=\text{CHCH}_2-)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}(\text{CH}_3)_2-$,

$-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 和

$-\text{CH}_2(\text{C}-)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2](\text{CH}-)\text{CH}_2-$ ；

由月桂烯派生的任何饱和结构如

$-\text{CH}_2\text{CH}(-\text{CHCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}(\text{CH}_3)_2-$,

$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2-)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}(\text{CH}_3)_2-$,

$-\text{C}(\text{CH}_3)(-\text{CHCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}(\text{CH}_3)_2-$,

$-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2-)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}(\text{CH}_3)_2-$,

$-\text{CH}_2(\text{C}-)(-\text{CHCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$,
 $-\text{CH}_2(\text{C}-)(-\text{CHCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$,
 $-\text{CH}_2(\text{C}-)(\text{CH}_2\text{CH}_2-)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$,
 $-\text{CH}_2(\text{C}-)(\text{CH}_2\text{CH}_2-)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}(-\text{CHCH}_2-)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}(-\text{CHCH}_2-)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$,
 $\text{CH}_3(\text{C}-)(-\text{CHCH}_2-)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 和
 $\text{CH}_3(\text{C}-)(-\text{CHCH}_2-)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$; 结构式为 $\text{C}(\text{CH}_2-)_4$ 的季戊四基。四齿型 G 的优选结构包括季戊四基和由乙烯基降冰片烯派生的任何结构如 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)$ -降冰片基 $(-)_2$ 。最优选为季戊四基。

多齿型 G 的代表性实例包括任何由三乙烯基环己烷派生的结构, 如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH}-)\text{CH}_2-]_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH}-)\text{CH}_2-]_2$, 式中符号 C_6H_9 表示任何三取代环己烷环异构体; 由五取代或六取代环十二烷派生的任何结构; 由月桂烯派生的任何结构, 如

$-\text{C}(\text{CH}_3)(-\text{CHCH}_2-)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}(\text{CH}_3)_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}(-\text{CHCH}_2-)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}(\text{CH}_3)_2-$,
 $-\text{CH}_2(\text{C}-)(\text{CH}_2\text{CH}_2-)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}(\text{CH}_3)_2-$,
 $-\text{CH}_2(\text{C}-)(-\text{CHCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}(\text{CH}_3)_2-$,
 $-\text{CH}_2(\text{C}-)(-\text{CHCH}_2-)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$,
 $-\text{CH}_2(\text{C}-)(-\text{CHCH}_2-)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 和
 $-\text{CH}_2(\text{C}-)(-\text{CHCH}_2-)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}(\text{CH}_3)_2-$; 以及由三十碳六烯通过卤化和/或氢卤化反应派生的任何基团。

本发明的烃芯聚硫硅烷的代表性实例可根据从烃芯接枝出的甲硅烷基数目来分类。例如从三齿型烃芯接枝出三个甲硅烷基, 从四齿型烃芯接枝出四个甲硅烷基, 如此类推。本发明中具有三齿型烃芯的烃芯聚硫硅烷的代表性实例包括下述化合物的任何异构体:

三-1,2,3-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)丙烷、
 三-1,1,1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫甲基)丙烷、
 三-1,1,1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫甲基)乙烷、

三-1,2,3-(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)丙烷、
三-1,1,1-(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫甲基)丙烷、
三-1,1,1-(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫甲基)乙烷、
三-1,2,3-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)丙烷、
三-1,1,1-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫甲基)丙烷、
三-1,1,1-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫甲基)乙烷、
三-1,2,3-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)丙烷、
三-1,1,1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫甲基)丙烷、
三-1,1,1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫甲基)乙烷、
三-1,2,3-(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)丙烷、
三-1,1,1-(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫甲基)丙烷、
三-1,1,1-(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫甲基)乙烷、
三-1,2,3-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基三硫)丙烷、
三-1,1,1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基三硫甲基)丙烷、
三-1,1,1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基三硫甲基)乙烷、
三-1,2,3-(三乙氧基甲硅烷基降冰片基三硫)丙烷、
三-1,1,1-(三乙氧基甲硅烷基降冰片基三硫甲基)丙烷、
三-1,1,1-(三乙氧基甲硅烷基-降冰片基三硫甲基)乙烷、
三-1,2,3-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基三硫)丙烷、
三-1,1,1-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基三硫甲基)丙烷、
三-1,1,1-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基三硫甲基)乙烷、
三-1,2,3-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基三硫)丙烷、
三-1,1,1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基三硫甲基)丙烷、
三-1,1,1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基三硫甲基)乙烷、
三-1,2,3-(三乙氧基甲硅烷基甲基三硫)丙烷、
三-1,1,1-(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫甲基)丙烷、
三-1,1,1-(三乙氧基甲硅烷基甲基三硫甲基)乙烷、
三-1,2,3-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基二硫)丙烷、
三-1,1,1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基二硫甲基)丙烷、

三-1,1,1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基二硫甲基)乙烷、
 三-1,2,3-(三乙氧基甲硅烷基降冰片基二硫)丙烷、
 三-1,1,1-(三乙氧基甲硅烷基降冰片基二硫甲基)丙烷、
 三-1,1,1-(三乙氧基甲硅烷基降冰片基二硫甲基)乙烷、
 三-1,2,3-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基二硫)丙烷、
 三-1,1,1-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基二硫甲基)丙烷、
 三-1,1,1-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基二硫甲基)乙烷、
 三-1,2,3-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基二硫)丙烷、
 三-1,1,1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基二硫甲基)丙烷、
 三-1,1,1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基二硫甲基)乙烷、
 三-1,2,3-(三乙氧基甲硅烷基甲基二硫)丙烷、
 三-1,1,1-(三乙氧基甲硅烷基甲基二硫甲基)丙烷、
 三-1,1,1-(三乙氧基甲硅烷基甲基二硫甲基)乙烷、
 2-[二(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)降冰片基乙基四硫]-1-乙基降冰片基三乙氧基硅烷、
 2-[二(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)环己基乙基四硫]-1-乙基降冰片基三乙氧基硅烷、
 2-[二(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)(甲基环己基)异丙基四硫]-1-乙基降冰片基三乙氧基硅烷、
 二(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)降冰片基乙基四硫降冰片基三乙氧基硅烷、
 二(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)环己基乙基四硫降冰片基三乙氧基硅烷、
 二(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)(甲基环己基)异丙基四硫降冰片基三乙氧基硅烷、
 3-[二(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)降冰片基乙基四硫]-1-丙基三乙氧基硅烷、
 3-[二(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)环己基乙基四硫]-1-丙基三乙氧基硅烷、

- 3-[二(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)(甲基环己基)异丙基四硫]-1-丙基三乙氧基硅烷、
- 2-[二(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)降冰片基乙基四硫]-1-乙基三乙氧基硅烷、
- 2-[二(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)环己基乙基四硫]-1-乙基三乙氧基硅烷、
- 2-[二(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)(甲基环己基)异丙基四硫]-1-乙基三乙氧基硅烷、
- 二(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)降冰片基乙基四硫甲基三乙氧基硅烷、
- 二(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)环己基乙基四硫甲基三乙氧基硅烷、
- 二(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)(甲基环己基)异丙基四硫甲基三乙氧基硅烷、
- 3-[二(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)降冰片基乙基四硫]-1-丙基三乙氧基硅烷、
- 3-[二(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)环己基乙基四硫]-1-丙基三乙氧基硅烷、
- 3-[二(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)(甲基环己基)异丙基四硫]-1-丙基三乙氧基硅烷、
- 3-[二(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)降冰片基乙基四硫]-1-丙基三乙氧基硅烷、
- 3-[二(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)环己基乙基四硫]-1-丙基三乙氧基硅烷、
- 3-[二(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)(甲基环己基)异丙基四硫]-1-丙基三乙氧基硅烷、
- 2-[二(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)降冰片基乙基四硫]-1-乙基三乙氧基硅烷、
- 2-[二(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)环己基乙基四硫]-1-乙基三乙氧基硅烷、

2-[二(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)(甲基环己基)异丙基四硫]-1-乙基三乙氧基硅烷、

[二(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)乙基](2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫乙基)苯、

三(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)环戊烷、

氢化二茂三(2-四硫降冰片基-1-乙基三乙氧基硅烷)、

[二(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)乙基](三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫乙基)苯、

三(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)环戊烷、

氢化二茂三(四硫降冰片基三乙氧基硅烷)、

[二(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)乙基](3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫乙基)苯、

三(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)环戊烷、

氢化二茂三(3-四硫-1-丙基三乙氧基硅烷)、

[二(3-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)乙基](2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫乙基)苯、

三(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)环戊烷、

氢化二茂三(2-四硫-1-乙基三乙氧基硅烷)、

[二(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)乙基](三乙氧基甲硅烷基甲基四硫乙基)苯、

三(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)环戊烷、

氢化二茂三(四硫甲基三乙氧基硅烷)、

三(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫乙基)环己烷、

三(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)环十二烷、

2,6-二甲基三(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)辛烷、

2-乙基-6-甲基三(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)庚烷

三(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫乙基)环己烷、

三(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)环十二烷、

2,6-二甲基三(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)辛烷、

2-乙基-6-甲基三(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)庚烷、
 三(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫乙基)环己烷、
 三(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)环十二烷、
 2,6-二甲基三(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)辛烷、
 2-乙基-6-甲基三(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)庚烷、
 三(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫乙基)环己烷、
 三(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)环十二烷、
 2,6-二甲基三(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)辛烷、
 2-乙基-6-甲基三(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)庚烷
 三(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫乙基)环己烷、
 三(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)环十二烷、
 2,6-二甲基三(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)辛烷、
 2-乙基-6-甲基三(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)庚烷、
 2,6,10,15,19,23-六甲基三(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)
 二十四碳三烯、
 2,6,10,15,19,23-六甲基三(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)二十四碳
 三烯、
 2,6,10,15,19,23-六甲基三(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)二十四碳
 三烯、
 2,6,10,15,19,23-六甲基三(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)二十四碳
 三烯、
 2,6,10,15,19,23-六甲基三(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)二十四碳
 三烯和 2,6,10,15,19,23-六甲基三(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)二十
 四碳三烯。

本发明中具有三齿型烃芯的烃芯聚硫硅烷的代表性实例包括下述
 化合物的任何异构体：

四-1,3,4,5-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)新戊烷、
 四-1,3,4,5-(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)新戊烷、
 四-1,3,4,5-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)新戊烷、

四-1,3,4,5-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)新戊烷、
四-1,3,4,5-三乙氧基甲硅烷基甲基四硫新戊烷、
四-1,3,4,5-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基三硫)新戊烷、
四-1,3,4,5-(三乙氧基甲硅烷基降冰片基三硫)新戊烷、
四-1,3,4,5-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基三硫)新戊烷、
四-1,3,4,5-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基三硫)新戊烷、
四-1,3,4,5-三乙氧基甲硅烷基甲基三硫新戊烷、
四-1,3,4,5-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)新戊烷、
四-1,3,4,5-(三乙氧基甲硅烷基降冰片基二硫)新戊烷、
四-1,3,4,5-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基二硫)新戊烷、
四-1,3,4,5-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基二硫)新戊烷、
四-1,3,4,5-三乙氧基甲硅烷基甲基二硫新戊烷、
四-1,3,4,5-(2-甲基二甲氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)新戊烷、
四-1,3,4,5-(甲基二甲氧基甲硅烷基降冰片基四硫)新戊烷、
四-1,3,4,5-(3-甲基二甲氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)新戊烷、
四-1,3,4,5-(2-甲基二甲氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)新戊烷、
四-1,3,4,5-甲基二甲氧基甲硅烷基甲基四硫新戊烷、
四-1,3,4,5-(2-甲基二甲氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基三硫)新戊烷、
四-1,3,4,5-(甲基二甲氧基甲硅烷基降冰片基三硫)新戊烷、
四-1,3,4,5-(3-甲基二甲氧基甲硅烷基-1-丙基三硫)新戊烷、
四-1,3,4,5-(2-甲基二甲氧基甲硅烷基-1-乙基三硫)新戊烷、
四-1,3,4,5-甲基二甲氧基甲硅烷基甲基三硫新戊烷、
四-1,3,4,5-(2-甲基二甲氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)新戊烷、
四-1,3,4,5-(甲基二甲氧基甲硅烷基降冰片基二硫)新戊烷、
四-1,3,4,5-(3-甲基二甲氧基甲硅烷基-1-丙基二硫)新戊烷、
四-1,3,4,5-(2-甲基二甲氧基甲硅烷基-1-乙基二硫)新戊烷、
四-1,3,4,5-甲基二甲氧基甲硅烷基甲基二硫新戊烷、
二-1,2-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)乙基-二(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)降冰片烷

二-1,2-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)乙基-二 (2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)环己烷、

甲基二-1,2-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)异丙基-二 (2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)环己烷、

二-1,2-(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)乙基-二 (三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)降冰片烷、

二-1,2-(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)乙基-二 (三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)环己烷、

甲基二-1,2-(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)异丙基-二 (三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)环己烷、

二-1,2-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)乙基-二 (3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)降冰片烷

二-1,2-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)乙基-二 (3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)环己烷、

甲基二-1,2-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)异丙基-二 (2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)环己烷、

二-1,2-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)乙基-二 (2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)降冰片烷

二-1,2-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)乙基-二 (2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)环己烷、

甲基二-1,2-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)异丙基-二 (2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)环己烷、

二-1,2-(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)乙基-二 (三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)降冰片烷

二-1,2-(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)乙基-二 (三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)环己烷、

甲基二-1,2-(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)异丙基-二 (三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)环己烷、

二[二-1,2-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)乙基]苯、

四（2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫）环庚烷、
二茂四（2-四硫降冰片基-1-乙基三乙氧基硅烷）、
二[二-（1,2-三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫）乙基]苯、
四（三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫）环庚烷、
二茂四（四硫降冰片基三乙氧基硅烷）、
二[二-1,2-（3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫）乙基]苯、
四（3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫）环庚烷、
二茂四（3-四硫-1-丙基三乙氧基硅烷）、
二[二-1,2-（2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫）乙基]苯、
四（2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫）环庚烷、
二茂四（2-四硫-1-乙基三乙氧基硅烷）、
二[二-1,2-（三乙氧基甲硅烷基甲基四硫）乙基]苯、
四（三乙氧基甲硅烷基甲基四硫）环庚烷、
二茂四（四硫甲基三乙氧基硅烷）、
四（2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫）环十二碳烯、
四（2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫）环十二烷、
2,6-二甲基四（2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫）辛烷、
2-乙基-6-甲基四（2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫）庚烯-1、
四（三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫）环十二碳烯、
四（三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫）环十二烷、
2,6-二甲基四（三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫）辛烷、
2-乙基-6-甲基四（三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫）庚烯-1、
四（3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫）环十二碳烯、
四（3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫）环十二烷、
2,6-二甲基四（3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫）辛烷、
2-乙基-6-甲基四（3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫）庚烯-1、
四（2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫）环十二碳烯、
四（2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫）环十二烷、
2,6-二甲基四（2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫）辛烷、

2-乙基-6-甲基四(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)庚烯-1、
四(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)环十二碳烯、
四(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)环十二烷、
2,6-二甲基四(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)辛烷、
2-乙基-6-甲基四(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)庚烯-1、
2,6,10,15,19,23-六甲基四(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)
二十四碳二烯、
2,6,10,15,19,23-六甲基四(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)二十四碳
二烯、
2,6,10,15,19,23-六甲基四(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)二十四碳
二烯、
2,6,10,15,19,23-六甲基四(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)二十四碳
三烯、
2,6,10,15,19,23-六甲基四(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)二十四碳
三烯、
2,6,10,15,19,23-六甲基四(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)二十四碳
二烯和 2,6,10,15,19,23-六甲基四(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)二十四
碳二烯。

本发明中具有多齿型烃芯的烃芯聚硫硅烷的代表性实例包括下述
化合物的任何异构体:

五(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫乙基)环己烷、
五(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)环十二烷、
2,6-二甲基五(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)辛烷、
五(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫乙基)环己烷、
五(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)环十二烷、
2,6-二甲基五(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)辛烷、
五(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫乙基)环己烷、
五(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)环十二烷、
2,6-二甲基五(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)辛烷

五(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫乙基)环己烷、
五(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)环十二烷、
2,6-二甲基五(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)辛烷、
五(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫乙基)环己烷、
五(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)环十二烷、
2,6-二甲基五(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)辛烷、
2,6,10,15,19,23-六甲基五(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)
二十四碳烯、
2,6,10,15,19,23-六甲基五(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)二十四碳
烯、
2,6,10,15,19,23-六甲基五(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)二十四碳
烯、
2,6,10,15,19,23-六甲基五(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)二十四碳
二烯、
2,6,10,15,19,23-六甲基五(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)二十四碳
三烯、
2,6,10,15,19,23-六甲基五(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)二十四碳
烯和 2,6,10,15,19,23-六甲基五(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)二十四
碳烯, 以及六(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫乙基)环己烷、
六(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)环十二烷、
2,6-二甲基六(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)辛烷、
六(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫乙基)环己烷、
六(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)环十二烷、
2,6-二甲基六(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)辛烷、
六(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫乙基)环己烷、
六(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)环十二烷、
2,6-二甲基六(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)辛烷、
六(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫乙基)环己烷、
六(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)环十二烷、

2,6-二甲基六(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)辛烷、
 六(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫乙基)环己烷、
 六(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)环十二烷、
 2,6-二甲基六(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)辛烷、
 2,6,10,15,19,23-六甲基六(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)
 二十四烷、
 2,6,10,15,19,23-六甲基六(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)二十四烷、
 2,6,10,15,19,23-六甲基六(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)二十四烷、
 2,6,10,15,19,23-六甲基六(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)二十四碳
 烯、
 2,6,10,15,19,23-六甲基六(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)二十四碳
 二烯、
 2,6,10,15,19,23-六甲基六(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)二十四碳
 三烯、
 2,6,10,15,19,23-六甲基六(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)二十四烷
 和 2,6,10,15,19,23-六甲基六(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)二十四烷。

本发明优选实施方案所包括的组分含至少一种下述化合物的任何
 异构体:

三-1,2,3-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)丙烷、
 三-1,1,1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫甲基)丙烷、
 三-1,1,1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫甲基)乙烷、
 三-1,2,3-(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)丙烷、
 三-1,1,1-(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫甲基)丙烷、
 三-1,1,1-(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫甲基)乙烷、
 三-1,2,3-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)丙烷、
 三-1,1,1-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫甲基)丙烷、
 三-1,1,1-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫甲基)乙烷、
 三-1,2,3-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)丙烷、
 三-1,1,1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫甲基)丙烷、

三-1,1,1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫甲基)乙烷、
 三-1,2,3-(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)丙烷、
 三-1,1,1-(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫甲基)丙烷、
 三-1,1,1-(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫甲基)乙烷、
 三(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)环十二烷、
 2,6-二甲基三(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)辛烷、
 2-乙基-6-甲基三(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)庚烷、
 2,6-二甲基三(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)辛烷、
 2-乙基-6-甲基三(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)庚烷、
 三(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)环十二烷、
 2,6-二甲基三(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)辛烷、
 2-乙基-6-甲基三(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)庚烷、
 三(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)环十二烷、
 2,6-二甲基三(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)辛烷、
 2-乙基-6-甲基三(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)庚烷、
 三(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)环十二烷、
 2,6-二甲基三(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)辛烷、
 2-乙基-6-甲基三(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)庚烷；
 下述化合物的任何异构体：
 四-1,3,4,5-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)新戊烷、
 四-1,3,4,5-(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)新戊烷、
 四-1,3,4,5-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)新戊烷、
 四-1,3,4,5-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)新戊烷、
 四-1,3,4,5-三乙氧基甲硅烷基甲基四硫新戊烷、
 四-1,3,4,5-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基三硫)新戊烷、
 四-1,3,4,5-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基二硫)新戊烷、
 四(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)环十二烷、
 2,6-二甲基四(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基降冰片基四硫)辛烷、
 四(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)环十二烷、

2,6-二甲基四(三乙氧基甲硅烷基降冰片基四硫)辛烷、
 四(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)环十二烷、
 2,6-二甲基四(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)辛烷、
 四(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)环十二烷、
 2,6-二甲基四(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基四硫)辛烷、
 四(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)环十二烷、
 2,6-二甲基四(三乙氧基甲硅烷基甲基四硫)辛烷; 以及下述化合物的
 任何异构体: 2,6,10,15,19,23-六甲基五(2-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四
 硫)二十四碳烯和 2,6,10,15,19,23-六甲基六(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙
 基四硫)二十四烷。

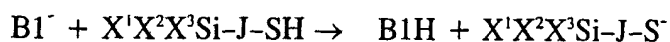
本发明特别优选的实施方案所包括的组分含至少一种下述化合物的
 的任何异构体:

三-1,2,3-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)丙烷、
 三-1,1,1-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫甲基)丙烷、
 三-1,1,1-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫甲基)乙烷、
 四-1,3,4,5-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)新戊烷和
 四-1,3,4,5-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基三硫)新戊烷。最优选为四
 -1,3,4,5-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)新戊烷。

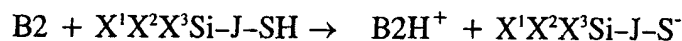
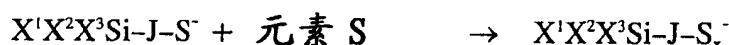
上述烃芯聚硫硅烷的部分水解产物或缩合产物包括在本发明范围
 内。部分水解产物或缩合产物在聚硫硅烷中的存在量可高达约 10%
 (重)。也可采用更高量的水解产物或缩合产物,但与单体相比这样做
 通常会降低效力。

本发明烃芯聚硫硅烷的一般制备方法可根据用于脱去硫醇起始原
 料质子的碱类型和有多少硅官能团引入最终组合物中来分类。反应式
 序列 1 示例说明了本发明形成烃芯聚硫硅烷的反应,其中的甲硅烷基
 是借助硫醇引入的:

反应式序列 1:

反应式 1A

或

反应式 1B**反应式 1C****反应式 1D**

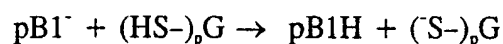
第 I 类反应包括一种起 Brönsted 碱作用的阴离子碱 B1^- ，且包括醇盐。Brönsted 碱是那些能接受一或多个质子的碱。或者第 II 类反应包括中性 Brönsted 碱或非离子型 Brönsted 碱，例如胺类。在 I 类和 II 类反应中甲硅烷基都是借助硫醇引入的，而烃芯则是借助基体 L_pG 或 $\text{X}^1\text{X}^2\text{X}^3\text{Si-J-L}$ 引入的，基体含碳和离去基团 L，与硫阴离子有反应活性。

反应式序列 2 例示说明了当硅官能团是借助基体引入时，本发明

的烃芯聚硫硅烷是如何形成的。

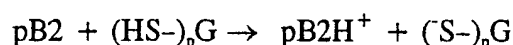
反应式序列 2

反应式 2A



或

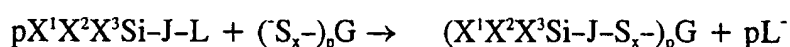
反应式 2B



反应式 2C



反应式 2D



第Ⅲ类反应是利用一种阴离子型 Brönsted 碱，而第Ⅳ类反应包括非离子型 Brönsted 碱，例如胺类。

反应式序列 1 和 2 的起始原料是一种期望的硫醇如 $X^1X^2X^3Si-J-SH$ 或 $(HS^-)_pG$ 、一种能脱去硫醇质子的碱、能与脱质子的硫醇如 $X^1X^2X^3Si-J-S^-$ 或 $(S^-)_pG$ 反应形成活性硫阴离子 $X^1X^2X^3Si-J-S^-_x$ 或 $(S_x^-)_pG$ (硫亲核试剂) 的元素硫和一种能与硫亲核试剂偶合的基体。如上所示，碱从硫醇提取出一个质子，但也可使用能提取多个质子的碱，在此情况下，需相应地调整化学计量值。例如，碱的期望用量是每摩尔硫醇 $(HS^-)_pG$ 用 p 当量的 $B1^-$ 或 $B2$ ，再加入 $p(x-1)$ 当

量元素形式的硫和 p 摩尔的基体 $X^1X^2X^3Si-J-L$ 。 $B1^-$ 的反阳离子优选为碱金属，通常最优选为钠。当使用位阻较大的醇和/或醇盐作为碱和/或溶剂（如叔丁氧基）时，可优选钾离子。在含有醚溶剂时，可优选锂离子。 x 和 p 的值以及 X^1 、 X^2 、 X^3 、 J 和 G 的结构见式 I 的详细说明。

L 可以是其阴离子 L^- 为可离去基团的任何基团。 L^- 的实例包括但不限于氯离子、溴离子、碘离子、硫酸根、三氟乙酸根和任何磺酸根如甲苯磺酸根、苯磺酸根和三氟甲磺酸根。由于市场可购，优选为氯化物。当希望活性强于氯化物时，如在反应所需条件更苛刻的芳烃卤代反应中，可优选溴化物。

制备本发明烃芯聚硫硅烷过程所用的优选溶剂一般是质子型溶剂如醇和胺，因为它们易于溶解硫阴离子和/或促进硫阴离子的形成、易于作为化学反应的介质且生成的副产物易于从产品中除去。适宜的质子型溶剂的代表性实例包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、丁胺、乙二胺、二乙三胺等。也可采用非质子溶剂，包括醚、四氢呋喃、聚醚、甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚和更高的甘醇二甲醚、芳烃溶剂如甲苯和二甲苯（前提条件是硫阴离子要能充分溶解）、二甲基甲酰胺、二甲亚砜、 N -甲基吡咯烷二酮和叔胺如三乙胺。优选 N -甲基吡咯烷二酮用于直接取代到芳环上。在某些情况下，也可采用无溶剂体系。

醇类溶剂的好处是还能通过在移出溶剂之前的任何步骤中使用另一种醇或用另一种醇来替换溶剂，从而将本发明烃芯聚硫硅烷的制备过程与起始硅烷中存在的烷氧基的酯交换过程相结合。从混合物中蒸馏出醇的过程可能伴随硅上的烷氧基交换反应，硅上的烷氧基会被溶剂醇所引入的相应烷氧基替换。因此，挥发性较低的醇易于置换挥发性较高醇的相应烷氧基。逆反应也是可以实现的，但需要至少两次配对蒸馏过程。例如用于乙醇中的 3-巯基-1-丙基三甲氧基硅烷与甲醇钠、硫和季戊四醇，通过分馏移出溶剂，产生乙氧基烃芯聚硫硅烷。

制备本发明烃芯聚硫硅烷过程的适宜条件包括温度为约 0°C 到溶

剂的回流温度，视反应物浓度和所用压力而定。因此，例如若用二甲亚砜或 N-甲基吡咯烷二酮等作为溶剂，则反应温度可高达 190℃，甚或约 200℃。较为典型的反应条件为温度在 30℃ ~ 80℃ 之间，通常优选常压。

通常，制备本发明烃芯聚硫硅烷过程的准备工作的目标为在引入基体之前完成从脱质子的硫醇形成聚硫型硫阴离子的反应，在使用强碱如醇盐来脱硫醇质子的情况下，还希望在引入硫源之前脱去硫醇的质子，以使发黑现象和伴生的杂质量最小化，优选的原料加入顺序一般是先加入碱和硫醇，然后引入元素硫。若用醇盐作为碱时，硫醇在碱之后进料较为理想但非必须。这样就能考虑现场制备合适的碱溶液，例如金属钠与醇（如乙醇）的反应。优选在引入元素硫之前将碱和硫醇搅拌成均相溶液。由于元素硫的溶解和形成聚硫型硫阴离子的反应不是瞬时发生的，而是需要经历一段时间，最好是使用粉末状硫并在连续搅拌下升高混合物温度来加速溶解过程。优选的方法为将碱、硫醇和元素硫在约 40℃ ~ 80℃ 的温度下搅拌，一般在数小时或更短时间内使粉末状元素硫完全溶解。然后将基体加入此溶液中，最好在搅拌和控制加料速度的条件下进行，以使反应放热得以控制。然后通过诸如离心分离、过滤、倾析等方法移出沉淀的副产物。随后通过蒸发过程如蒸馏、汽提、旋转蒸发的方法移出残存的任何溶剂。

有关制备本发明烃芯聚硫硅烷所用的反应试剂、反应条件和准备工作的各种细节取决于上述四类制备过程。第 I 类制备过程中借助硫醇引入甲硅烷基，包括用一种阴离子型碱将巯基官能化硅烷脱质子的反应，该反应优选在对应于最终产品中所期望硅烷带有的烷氧基的醇内进行。在整个反应过程中所用醇和条件必须接近无水且最好是严格无水。尽管任何碱性强到足以脱去硫醇质子的碱都可用，但优选使用碱金属烷醇盐，更优选用烷醇钠，其中烷醇部分对应于所期望的最终产品中的硅烷烷氧基。例如若期望得到乙氧基硅烷，则优选用乙醇型的乙醇钠脱去起始巯基官能化硅烷中的质子。尽管可将碱金属烷醇盐加入巯基官能化硅烷中，但优选首先制备碱金属烷醇盐的醇溶液，然

后再将巯基官能化硅烷加入其中。碱金属烷醇盐的醇溶液可通过直接将适宜的钠化合物如钠金属、氢化钠等与醇反应，或是通过将碱金属烷醇盐溶于醇中来制备。另一种方法是将上述钠化合物即钠金属或烷醇钠直接加入到巯基官能化硅烷的醇溶液中。在这两种情况下，巯基官能化硅烷的脱质子反应都是在与碱完全混合后完成。现在将元素硫加入到脱质子的巯基官能化硅烷中形成所期望的活性亲核试剂。将混合物加热并搅拌来尽快加速溶解过程后，将基体加入此溶液中，反应继续进行，直到移出沉淀的盐和溶剂。

第Ⅱ类制备过程中，借助硫醇引入甲硅烷基，包括用一种非离子型碱如胺类直接脱去巯基官能化硅烷的质子或是脱质子反应与硫阴离子的置换反应相结合，这些制备过程可在任何上述溶剂中进行。优选制备过程在接近无水的条件下进行，最优选在严格无水的条件下进行。不用溶剂的纯体系或用过量胺型碱作为溶剂的体系也是可行的。优选所用溶剂为制备过程中脱质子的胺盐副产物的溶解度最小的溶剂。因此，优选醚如甘醇二甲醚和四氢呋喃。也可使用醇，但需要另外增加用低极性助溶剂将留在产物中的残留胺盐沉淀的步骤，如上述醚或者甲苯。推荐的做法是仅在元素硫可能已充分发生反应或至少与巯基官能化硅烷和碱的混合物已达到平衡后再加入基体。因此，优选基体以能控制反应放热的速度最后加入。同样，优选使用粉末状硫并在连续搅拌下升高混合物温度来尽可能加速溶解过程。然后通过诸如离心分离、过滤、倾析等方法移出任何得到的阴离子相。随后通过蒸发过程如蒸馏、汽提、旋转蒸发的方法移出所残留的任何溶剂和/或过量碱。在蒸发移出溶剂和/或过量碱之前溶液中所带有的和随后的蒸发过程中所分离的任何胺盐通过二次离心分离、过滤和/或倾析方法移出。

第Ⅲ类制备过程中借助基体引入甲硅烷基，包括用一种阴离子型碱将硫醇脱质子的反应，该反应优选在对应于最终产品中所期望硅烷氧基的醇内进行。不必要求严格无水的条件。在加入含硅基体之前的步骤可存在微量到适度量水，最高可达 10%（重），但优选不超过 5%（重）。但是，优选在加入含硅基体之前除去体系中残存的任何水。

尽管任何碱性强到足以脱去硫醇质子的碱都可用，但优选使用碱金属烷醇盐，更优选为烷醇钠。在某些情况下，也可使用碱金属氢氧化物。其中烷醇部分对应于所期望的最终产品中的硅烷烷氧基。若使用烷醇盐，它应对应于所期望的最终产品中的硅烷烷氧基。例如若期望得到乙氧基硅烷产品，则优选用乙醇型的乙醇钠脱去起始硫醇中的质子。尽管可将碱金属烷醇盐或氢氧化物加入硫醇中，但优选首先制备它们的醇溶液，然后再将硫醇加入其中。碱金属烷醇盐的醇溶液可通过直接将适宜的钠化合物如钠金属、氯化钠等与醇反应，或是通过将碱金属烷醇盐溶于醇中来制备。或者通过将氢氧化物简单溶解在醇中来制备碱金属氢氧化物的醇溶液。另一种方法是将上述钠化合物即钠金属、烷醇钠或氢氧化钠直接加入到硫醇的醇溶液中。在这两种情况下，硫醇的脱质子反应都是在与碱完全混合后完成。现在要将元素硫加入到脱质子的硫醇中来形成所期望的活性亲核试剂，加热并搅拌条件下使粉末状元素硫在数小时或更短时间内完全溶解。按照本领域已知方法，此时应除去体系中残存的任何水。然后将含硅基体加入此溶液中，优选在搅拌和控制加料速度的条件下操作，以使反应放热得以控制。由此反应逐步进行。

第IV类制备过程中借助底物引入甲硅烷基，包括硫醇直接脱质子反应或是脱质子反应与硫阴离子的置换反应相结合，在这两种情况下使用一种非离子型碱如胺类。可使用上述各种溶剂。不必严格要求无水的条件。在加入含硅基体之前的步骤可存在微量到适度量水，最高可达10%（重），但优选不超过5%（重）。但是，在加入含硅基体之前必须除去体系中残存的任何水。不用溶剂的纯体系或用过量胺型碱作为溶剂的体系也是可行的。优选所用溶剂为制备过程中脱质子的胺盐副产物的溶解度最小的溶剂，如醚类溶剂像甘醇二甲醚和四氢呋喃。也可使用醇，但需要另外增加用低极性助溶剂将留在产物中的残留胺盐沉淀的步骤，如上述醚或者甲苯。优选仅在元素硫可能已充分发生反应或至少与巯基官能化硅烷和碱的混合物已达到平衡后再加入基体。因此优选最后加入含硅基体。优选粉末状元素硫并在升温条件下

连续搅拌来尽可能加速溶解过程。按照本领域已知方法，此时应除去体系中残存的任何水。若胺型碱的沸点低于约 100℃，除水过程可移出胺，从而迫使其发生置换反应。然后在所得溶液中加入含硅基体，优选在搅拌和控制加料速度的条件下操作，以使反应放热得以控制。反应如上所述逐步进行。

适合本发明烃芯聚硫硅烷应用的弹性体包括含共轭二烯均聚物或共聚物或至少一种共轭二烯与芳族乙烯基化合物共聚物的可硫化橡胶。

本发明所应用的适宜聚合物的一个实例是溶聚丁苯橡胶 (SSBR)。此溶聚 SSBR 优选苯乙烯链节含量在约 5~50% 范围，更优选约 9~36%。其它适用的聚合物包括丁苯橡胶 (SBR)、天然橡胶 (NR)、乙烯-丙烯共聚物 and 三元共聚物 (EP, EPDM)、丁腈橡胶 (NBR)、聚丁二烯橡胶 (BR) 等。橡胶组合物优选由至少一种二烯基弹性体或橡胶组成。适宜的共轭二烯是异戊二烯和 1,3-丁二烯，适宜的乙烯基芳族化合物是苯乙烯和 α -甲基苯乙烯，聚丁二烯的特征为主要以约为 90% (重) 的顺-1,4-丁二烯形式存在。

优选橡胶为一种可硫化交联橡胶。如可选用二烯基弹性体或橡胶，例如选自至少一种顺 1,4-聚异戊二烯橡胶 (天然橡胶和/或合成橡胶，优选天然橡胶)、天然橡胶、乳聚苯乙烯/丁二烯共聚物橡胶、有机溶液聚合制得的苯乙烯/丁二烯橡胶、3,4-聚异戊二烯橡胶、异戊二烯/丁二烯橡胶、苯乙烯/异戊二烯/丁二烯三元共聚物橡胶、顺 1,4-聚丁二烯橡胶、中乙烯基含量聚丁二烯橡胶 (约 35~50% 乙烯基)、高乙烯基含量聚丁二烯橡胶 (约 50~75% 乙烯基)、苯乙烯/异戊二烯共聚物、乳聚苯乙烯/丁二烯/丙烯腈三元共聚物橡胶和丁二烯/丙烯腈共聚物橡胶。

对于某些应用来说，可采用具有含 20~28% 苯乙烯链节的常规苯乙烯含量的乳聚丁苯橡胶 (E-SBR)，或是具有约 30~45% 的中到高苯乙烯链节含量的 E-SBR。含约 2-40% (重) 丙烯腈链节的乳聚苯乙烯/丁二烯/丙烯腈三元共聚物橡胶也考虑作为本发明所能应用的二烯基

橡胶。

也可将颗粒填料加入到本发明的可交联弹性体组合物中，包括硅石填料、碳黑等。适用本发明的填料材料包括但不限于碳黑，金属氧化物如二氧化硅（煅制法二氧化硅或沉淀法二氧化硅）、二氧化钛、铝硅酸和氧化铝，粘土和滑石等等。颗粒状、沉淀法二氧化硅也可用于此目的，特别是当二氧化硅与硅烷结合使用时。在某些情况下，二氧化硅与碳黑组合用做各种橡胶产品包括轮胎面的增强填料。氧化铝可单独使用或与二氧化硅组合使用。本文所用术语“氧化铝”的定义是三氧化二铝或 Al_2O_3 。氧化铝填料可以是水合形式或无水形式。

烃芯聚硫硅烷可与填料颗粒预混或预先反应，或者在橡胶和填料加工过程中或混合阶段加入到橡胶化合物中。若在橡胶与填料混合过程中或加工阶段烃芯聚硫硅烷与填料颗粒分开加入，则要考虑烃芯聚硫硅烷与填料现场结合方式。本发明的聚硫硅烷可负载于低活性填料如碳黑上。

得到的含本发明聚硫硅烷的可硫化橡胶组合物优选包含一种足量的填料，使其能呈现相当高的模量和高耐撕裂性能，填料的混入重量为每百份橡胶（phr）加入从低约 5 份到高约 100 份，更优选为约 25 ~ 85 份 phr。

优选使用至少一种沉淀法二氧化硅作为填料。二氧化硅的特征为其 BET 表面积（用氮气测量）优选范围约为 $40 \sim 600\text{m}^2/\text{g}$ ，且更优选范围约为 $50 \sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 。测量表面积的 BET 方法可参见 Journal of the American Chemical Society 第 60 卷 304 页（1930）中的描述。二氧化硅也可表征为其邻苯二甲酸二丁酯（DPB）值在约 $100 \sim 350$ 范围内，且更优选约为 $150 \sim 300$ 。并且，可考虑 CTAB 表面积在约 $100 \sim 220$ 范围的二氧化硅以及上述氧化铝和铝硅酸。CTAB 表面积是通过 PH 为 9 的溴化三甲铵十六醇酯测算的外表面积。该方法参见 ASTM D 3849。

水银孔率法表面积是通过水银孔率法测定的比表面积。采用该方法，水银渗入已经热处理除去挥发物的样品的孔内。设定的相应条件

份至少一种可硫化橡胶和由至少一种共轭二烯与芳族乙烯基化合物制成的共聚物，约 5~100 份 phr、优选约 25~80phr 份的至少一种颗粒填料，最高达约 5 份 phr 的硫化剂和约 0.05~25 份 phr 的至少一种烃芯聚硫硅烷。

填料优选包括约 1~85% (重) 碳黑 (按填料总重量计) 和约 0.1~20% (重) 的至少一种烃芯聚硫硅烷 (按填料总重量计)。

在另一个具体实施方案中，本发明的橡胶组合物可通过在热机械混炼步骤中将橡胶、填料和烃芯聚硫硅烷于约 140℃ 到 190~200℃ 的温度下混炼约 2~20 分钟、优选约 4~15 分钟的方法来制备。中间间隔一次使橡胶从混合物移开的橡胶冷却步骤后再进行另一次热机械混炼。在第一次热机械混炼步骤前优选全部或部分烃芯聚硫硅烷对填料进行预处理。随后任选在另一次热机械混炼步骤中于 50℃ 的温度下经约 1~30 分钟时间将硫化剂加入。然后将温度升高到 130℃，最高可达 200℃，约 5~60 分钟时间内完成硫化交联反应。这样，可按此制备带有胎面的成套轮胎并在约 130℃~200℃ 下进行交联或硫化。可任选各种配合剂加入到本发明的橡胶组合物中，包括硫化剂即硫化化合物，包括硫化活性剂、硫化延迟剂和硫化促进剂，加工助剂如油，增塑剂，粘性树脂，二氧化硅，其它填料，颜料，脂肪酸，氧化锌，石蜡，抗氧剂和抗臭氧剂，胶溶剂，增强材料即碳黑等。这些添加剂要根据预期用途和所选用的可硫化橡胶材料来选择，如何选择这些添加剂及其用量属于本领域技术人员知识范围内。

下面所列的实施例展示本文所述硅烷比用于二氧化硅填充型橡胶的偶联剂的先有技术具有明显的优越性。

实施例 1

制备四-1,3,4,5-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫) 新戊烷组合物 (硅烷 1)

搭建一套由 5 升两颈瓶构成的反应装置，其中一个颈装上冷凝器，另一颈装上带有压力平衡用汽体旁通管的滴液漏斗。滴液漏斗能够输送多种液体且能控制流量。冷凝器顶端装有一个氮气鼓泡器。用变压

为使用 100mg 样品，在 105℃ 和常压下经 2 小时除去挥发物，操作压力为常压到 2000bar。该测算过程可按照 Winslow、Shapiro 在 ASTM 公报第 39 页（1959）或按照 DIN 66133 的方法操作。可使用 CARLO-ERBA 2000 型孔隙率仪来进行该测算过程。优选的二氧化硅水银孔率法表面积为约 100 ~ 300m²/g。二氧化硅、氧化铝和铝硅酸按照该水银孔率法测量的适宜孔径分布可考虑为：孔径低于 10nm 的约占 5% 或更少，孔径约 10 ~ 100nm 的约占 60 ~ 90%，孔径约 100 ~ 1000nm 的约占 10 ~ 30%，且孔径大于 1000nm 的约占 5 ~ 20%。

例如，二氧化硅的最终平均粒径可在约 10 ~ 50nm 范围（电镜测量），尽管也可以是更小或更大粒径。可考虑各种市购二氧化硅用于本发明，例如，其中来自宾夕法尼亚州 Pittsburgh 市 PPG 公司的 HI-SIL™210,243 等，来自新泽西州 Cranbury 市 Rhodia 公司的 ZEOSIL™1165MP。

在希望将硅石填料如二氧化硅、氧化铝和/或铝硅酸与碳黑增强颜料组合使用的组合物中，组合物可包括约 15 ~ 98%（重）硅石填料和约 2 ~ 85%（重）碳黑的填料混合物，其中碳黑的 CTAB 值在约 80 ~ 150 范围内。硅石填料与碳黑的重量比范围可从约 3: 1 到约 30: 1。更通常的是希望使用硅石填料与碳黑的重量比至少为约 3: 1，且优选为至少 10: 1。或者填料可包括约 60 ~ 95%（重）二氧化硅、氧化铝和/或铝硅酸，相应地碳黑约为 40 ~ 5%（重）。硅石填料和碳黑可预先掺混起来，或在可硫化橡胶的生产过程中掺混起来。或者，碳黑部分可以是具有高达约 800m²/g 的极高表面积等级的产品。

在本发明橡胶组合物的制备过程中，可在填料混入有机聚合物之前、混入过程中或混入后将一种或多种本发明烃芯聚硫硅烷与有机聚合物混合。优选在填料混入有机聚合物之前或混入过程中将至少一部分烃芯聚硫硅烷加入，因为这些硅烷能促进填料的分散。烃芯聚硫硅烷在所得组合物中存在的总量为约 0.05 ~ 25 份 phr，更优选 1 ~ 10 份 phr。填料的用量范围约为 5 ~ 100 份 phr，更优选为 25 ~ 80 份 phr。

因此，采用本发明烃芯聚硫硅烷的新型橡胶组合物可包括约 100

器调节的电加热套对烧瓶加热。变压器连接电子控温仪，能对水银温度计水银高度作出响应。温度计直接插入5升烧瓶的物料中。用一个涂聚四氟乙烯的搅拌棒进行搅拌。用氮气鼓泡器来维持系统处于氮气气氛下。在脱除溶剂之前，将反应产物中的固体在一个为维持物料在惰性气氛下而安装的容器中经一个烧结玻璃过滤器靠重力滤出。用旋转蒸发器通过减压蒸馏移出产物中的溶剂。脱除溶剂过程中所形成的少量固体通过倾析方法从产物中移出，

在下面的整个步骤中，整套装置要放置并维持在干燥氮气气氛下。将无水乙醇钠(92.0g, 1.35mol)以21%(重)无水乙醇溶液(438g, 505ml)形式加入烧瓶。随后搅拌下加入3-巯基-1-丙基三乙氧基硅烷(329g, 1.38mol)。然后，连续搅拌下将粉末状元素硫(“硫磺花”)(133g, 4.15mol)加入到烧瓶中。将混合物轻度回流并维持轻度回流状态过夜，确保硫已完全溶解，得到暗红棕色溶液。然后将季戊四醇四氯化物(72.5g, 0.345mol)于乙醇(319g, 406ml)与甲苯(103g, 119ml)的无水混合溶剂中形成的溶液加入滴液漏斗中。然后将该溶液加入烧瓶内正搅拌的物料中。调节加料速度使反应充分进行，但要控制因放热反应而产生的回流速度。25分钟后完成加料，此时已形成明显的盐沉淀物。然后将反应混合物冷却到室温并滤去固体。在低于1 torr的绝压和65℃下经旋转蒸发过程脱除溶剂，此时又会有少量固体出现，随后通过倾析方法将其从得到的暗红色液体中移出。

实施例 2

制备三-1,2,3-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫)丙烷组合物(硅烷2)、

使用类似实施例1的反应装置。整套装置要放置并维持在干燥氮气气氛下。将无水乙醇钠(299g, 4.39mol)以21%(重)无水乙醇溶液(1423g, 1639ml)形式加入烧瓶。随后搅拌下加入3-巯基-1-丙基三乙氧基硅烷(1071g, 4.49mol)。然后，连续搅拌下将粉末状元素硫(“硫磺花”)(432g, 13.5mol)加入到烧瓶中。将混合物轻度回流并维持轻度回流状态约40小时，确保硫已完全溶解，得到暗红棕色溶液。然后将1,2,3-三氯丙烷(221g, 1.50mol)加入滴液漏斗中。然后将滴液漏

斗中的物料加入烧瓶内正搅拌的物料中。调节加料速度使反应充分进行，但要控制因放热反应而产生的回流速度。注意当滴液漏斗内的物料加完时就已开始形成沉淀。加料完成后，补加无水乙醇（188g, 239 ml）并维持回流若干小时，使反应完全，期间会有看到有更多沉淀物形成。然后将反应混合物冷却到室温并滤去固体。在低于 1 torr 的绝压和 65℃ 下经旋转蒸发过程脱除溶剂，此时又会有少量固体出现，随后通过倾析方法将其从得到的暗红色粘稠液体中移出。

实施例 3 和 4

将实施例 1 和 2 所制备的烃芯聚硫硅烷用做制备低滚动阻力轮胎胎面配方的偶联剂。所用橡胶配方如下所示，在 PHR 表头下列出的数字表示相应组分相对于 100 质量单位所用总聚合物（在此例中，为 SSBR 和聚丁二烯）使用的质量：

| PHR | 组分 |
|------|--|
| 75 | SSBR (12% 苯乙烯, 46% 乙烯基, Tg: 42℃) |
| 25 | 顺-1, 4-聚丁二烯 (98% 顺式, Tg: 104℃) |
| 80 | 二氧化硅 (150-190m ² /gm, ZEOSIL™1165MP, Rhone-Poulenc) |
| 32.5 | 芳族工艺油 (高粘度, Sundex™8125, Sun Co., Inc.) |
| 2.5 | 氧化锌 (KADOX™720C, Zinc Corp) |
| 1 | 硬脂酸 (INDUSTRENE™, Crompton Corp., Greenwich, CT) |
| 2 | 6PPD 抗氧化剂 (SANTOFLEX™6PPD, Flexsys) |
| 1.5 | 微晶石蜡 (M-4067, Schumann) |
| 3 | N330 碳黑 (Engineered Carbons) |
| 1.4 | 硫 (#104, Sunbelt) |
| 1.7 | CBS 促进剂 (SANTOCURE™, Flexsys) |
| 2 | DPG 促进剂 (PERKACIT™DPG-C, Flexsys) |
| 见表 1 | 硅烷 |

将用实施例 1 和 2 所述步骤制成的炔芯聚硫硅烷用于制备实施例 3 和 4 所述的橡胶组合物。与实施例 3 和 4 同时进行一个对照试验，为本文所列的炔芯聚硫硅烷的代表性实例用作二氧化硅填充型橡胶偶联剂的性能提供一个比较的基础数值。对照试验所用偶联剂为目前橡胶工业用于二氧化硅填充型橡胶的名为四硫化二(3-乙氧基甲硅烷基-1-丙基)(TESPT)的标准橡胶偶联剂。实施例 3 和 4 所采用的橡胶混料配方和步骤与对照试验的相同，只是所用硅烷偶联剂不同。按所给出的硅填充量考虑，所用硅烷填充量也相同。由于所评价的硅烷分子量有所不同，按实际质量(即重量)计算，填充量必然会略有不同。用室体积为 103 立方英寸(1690cc)的 B 型 BANBURY(Farrell Corp.)混炼机制备样品。分两步制备橡胶胶料。混炼机设定为 120rpm，冷却水全开。将橡胶聚合物加入混炼机，同时开启机器并冲压混炼 30 秒，加入约一半的二氧化硅(约 35~40g)和全部炔芯聚硫硅烷(装在乙烯-乙酸乙烯酯高聚物(EVA)包内)并冲压混炼 30 秒。然后加入剩余的二氧化硅和油(装在 EVA 包内)并冲压混炼 30 秒。将混炼机进料口清扫三次并将混炼机每次冲压混炼 15 秒。按需要提高混炼机转速到约 160~240rpm 之间，使胶料温度在 1 分钟内升到约 160~165℃之间。将胶料从混炼机移出，并用此组合物在设定约 50~60℃温度的开炼机内成型为胶片，然后使其冷却到室温。

将胶料再次加入到转速为 120rpm 且冷却水全开的混炼机内，冲压混炼 30 秒。然后将其余的组分加入并冲压混炼 30 秒。清扫混炼机进料口，并将混炼机转速提高到约 160~240rpm 之间，使混合物的温度在 2 分钟内升到约 160~165℃。调节混炼机转速使混合物的温度维持约 160~165℃下将橡胶组合物混炼 8 分钟。将组合物从混炼机移出，并用此组合物在设定约 50~60℃温度的 6×12 英寸开炼机内成型为约 1/4 英寸厚的胶片，然后使其冷却到室温。

随后将得到的橡胶组合物于硫化剂在一个加热到约 50~60℃的 6 英寸×13 英寸(15cm×33cm)的双辊开炼机内混炼。然后将硫和促进剂加入到组合物内并在开炼机上充分混合，形成胶片。在橡胶硫化

交联之前将胶片冷却到室温条件放置 24 小时。

用 Monsanto R-100 振荡盘式流变仪和 Monsanto M1400 门尼粘度仪测定如此制成的橡胶掺混物的流变性能。流变学 ARES 用于动态力学分析。从于 160℃ 下硫化交联 35 分钟的 6mm 片材或于 160℃ 下硫化交联 25 分钟的 2mm 片材上切出用于测定物理机械性能样品。

将按实施例 1 和 2 所述制备过程得到的烃芯聚硫硅烷按上述步骤掺混入轮胎胎面配方中。实施例 3 采用实施例 1 所制备的烃芯聚硫硅烷，而实施例 4 采用实施例 2 所制备的烃芯聚硫硅烷。

与上述实施例对照试验则采用一种工业上的标准橡胶偶联剂，名为四硫化二(3-乙氧基甲硅烷基 1-丙基)(TESPT)。其实际组成是一个聚硫化物的混合物，其主要效力源于各种含 2~8 个硫原子的具体物种。采用标准试验步骤对组合物进行测试。测试结果列于下表 1。

试验方法

1. 门尼焦烧时间

ASTM D1646

2. 门尼粘度

ASTM D1646

3. 振荡盘式流变仪 (ODR)

ASTM D2084

4. 物理机械性能：储能模量、损耗模量、拉伸强度和伸长率

ASTM D412 和 D224

5. DIN 磨损

DIN 测试方法 53516

6. 生热值

ASTM D623

生热值是在 100℃ 下采用 18.5% 压缩率、143psi 的负载和 25 分钟试验时间进行测定的。将室温条件下的样品放置到已预热到 100℃ 的烘箱中。使样品置于 100℃ 条件下 20 分钟，然后进行 5 分钟运行试验。

7. 永久形变百分率

ASTM D623

8. 邵氏 A 硬度

ASTM D2240

表 1
性能和加工参数

| | 实施例 3 | | 实施例 4 | | 对照试验 | |
|--------------------------------|-------|------|-------|------|-------|------|
| 硅烷: 类型及用量 | 硅烷 1 | | 硅烷 2 | | TESPT | |
| 硅烷加料量(phr) | 9.5 | | 9.5 | | 7.0 | |
| 硅烷中 Si 加料量(每 100g 橡胶中含 Si 摩尔数) | 0.027 | | 0.027 | | 0.027 | |
| 有效元素硫 (phr) | 1.4 | --- | 1.4 | --- | 1.4 | --- |
| 门尼粘度 (100℃, ML1 + 4) | 90 | 76 | 80 | 87 | 70 | 71 |
| 门尼焦烧时间 (135℃, min) | | | | | | |
| MS1 + t ₃ | 5.0 | 3.7 | 4.2 | 3.5 | 6.6 | 6.6 |
| MS1 + t ₁₈ | 7.3 | 8.3 | 6.3 | 6.8 | 9.4 | 13.5 |
| MS1 + | 49.8 | 57.5 | 44.6 | 52.7 | 32.8 | 37.3 |
| ODR (149℃, 1°Arc; 30min) | | | | | | |
| M _L , dN-m | 12.3 | 12.0 | 11.3 | 11.1 | 10.1 | 9.8 |
| M _L , lb-in | 10.9 | 10.6 | 10.0 | 9.8 | 8.9 | 8.7 |
| M _H , dN-m | 35.8 | 22.5 | 34.6 | 21.5 | 32.9 | 18.5 |
| M _H , lb-in | 31.7 | 19.9 | 30.6 | 19.0 | 29.1 | 16.4 |
| t ₅₁ , (min) | 4.2 | 5.9 | 3.5 | 3.6 | 4.6 | 7.3 |
| t ₉₀ , (min) | 16.9 | 20.0 | 15.3 | 17.9 | 17.3 | 22.8 |
| 物理性能 (于 149℃ 下硫化 90min) | | | | | | |
| 邵氏 A 硬度 | 60 | 51 | 59 | 51 | 60 | 48 |
| % 伸长率 | 325 | 518 | 344 | 528 | 379 | 587 |

| | | | | | | |
|--|------|------|------|------|-------|------|
| 伸长 25% 模量 (MPa) | 0.93 | 0.63 | 0.96 | 0.63 | 0.84 | 0.57 |
| 伸长 25% 模量 (psi) | 135 | 91 | 139 | 92 | 122 | 83 |
| 伸长 100% 模量 (MPa) | 2.9 | 1.3 | 2.7 | 1.3 | 2.3 | 1.0 |
| 伸长 100% 模量 (psi) | 421 | 195 | 398 | 186 | 327 | 150 |
| 伸长 200% 模量 (MPa) | 9.9 | 3.3 | 8.9 | 2.9 | 7.0 | 2.1 |
| 伸长 200% 模量 (psi) | 1437 | 484 | 1287 | 427 | 1017 | 301 |
| 伸长 300% 模量 (MPa) | 19 | 7.0 | 18 | 5.8 | 15 | 3.9 |
| 伸长 300% 模量 (psi) | 2809 | 1017 | 2554 | 847 | 2157 | 560 |
| 拉伸模量 (MPa) | 21 | 16.2 | 21 | 13.6 | 22 | 10.3 |
| 拉伸模量 (psi) | 3078 | 2348 | 3086 | 1976 | 3123 | 1500 |
| 模量比 (300% / 25% Mod.) | 20.8 | 11.2 | 18.4 | 9.2 | 17.7 | 6.7 |
| 增强指数 (300% / 100% Mod.) | 6.7 | 5.2 | 6.4 | 4.6 | 6.6 | 3.7 |
| 低应变时动态力学性能: 简单剪切 (于 60°C, 5.0N 正交压力) | | | | | | |
| $G'_{0\% \text{应变}}$, MPa* | 2.12 | | 2.48 | | 2.45 | |
| $\Delta G' = G'_{0\% \text{应变}} - G'_{0\% \text{应变}}$, MPa* | 0.60 | | 0.83 | | 1.00 | |
| G''_{max} , MPa | 0.22 | | 0.28 | | 0.29 | |
| $\text{tg}\Delta_{\text{max}}$ | 0.13 | | 0.15 | | 0.165 | |
| 生热值 (测定条件: 100°C F, 17.5% 压缩率, 990kpa (143psi) 的负载, 25min) | | | | | | |
| ΔT (°C) | 14 | | 15 | | 17 | |
| 永久形变百分率 (%) | 4.5 | | 6.0 | | 6.5 | |

* $G'_{0\% \text{应变}}$ 表示应变越近于 0 时 G' 的极限值。

表 1 列出本发明炔芯聚硫硅烷和目前橡胶工业采用的先有技术的标准硅烷 TESPT 的性能参数。采用硅烷 1 的橡胶掺混物在低应变时的动态力学性能显著低于采用 TESPT 的产品。硅烷 1 的 $\Delta G'$ 、 G''_{\max} 和 $\text{tg} \Delta_{\max}$ 的值分别为 0.60、0.22 和 0.13，而 TESPT 的相应值为 1.00、0.29 和 0.165。尽管采用硅烷 2 的产品效果不太显著，但趋势类似。对本领域技术人员来说，硅烷 1 和 2 的这些参数值低于 TESPT 可清楚地表明硅烷 1 和 2 对填料的分散效果优于工业标准硅烷。

就此达到本发明的目标，本发明的炔芯聚硫硅烷提供了多个非醚链接的甲硅烷基，用于在填充型弹性体组合物、橡胶组合物和用于轮胎组合物中增强性能。非共线型结构的炔芯聚硫硅烷提高了填料在弹性体组合物中的分散性。使用本发明炔芯聚硫硅烷能得到性能特性提高的低滚动阻力轮胎。

尽管已结合具体优选实施方案对本发明进行了详细描述，但是很显然，本领域技术人员可根据上述内容看出许多替代、改动和变动方案。因此，期望所附的权利要求书能将任何这类的替代、改动和变动方案涵盖在本发明的真正精神实质和范围内。

因此，对已描述的发明，申请如下权利：