

УДК 541.64:546.22:547.538.141

СТРОЕНИЕ СООЛИГОМЕРОВ СТИРОЛА С ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРОЙ

© 1997 г. Т. В. Максимов, С. В. Черезов, В. В. Лексин, Ю. В. Чугунов, А. В. Зверев,
Я. Д. Самуилов, Н. А. Охотина, А. Г. Филиппова

Казанский государственный технологический университет

420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

Поступила в редакцию 20.06.96 г.

Принята в печать 26.09.96 г.

Методами двумерной спектроскопии ЯМР и хромато-масс-спектрометрии исследована структура продукта взаимодействия стирола с элементарной серой. Аддукт, полученный при 130°C в отсутствие растворителя, имеет сополимерное строение с чередующимися стирольными звеньями и цепочками серы. Концевые группы (1-фенилэтильная и 2-фенилэтильная) присутствуют в аддукте в соотношение ~7 : 1. Наличие стирол-стирольных фрагментов незначительно. Сульфидные мостики содержат в основном два атома серы. Среднечисленная MM аддукта составляет 1000–1400.

Использование элементарной серы для создания новых серосодержащих полимеров издавна привлекает внимание исследователей [1–7]. При взаимодействии стирола с серой при 130–140°C образуется продукт олигомерного строения, который нашел применение в качестве эффективного вулканизующего агента для непредельных каучуков [8, 9].

Относительно структуры образующегося продукта в литературе существуют определенные разнотечения. В работе [10] аддукту приписано сополимерное строение на основании отличия его спектров от спектров ПС. Судя по приведенным спектрам, авторы получили продукт, содержащий значительное количество ПС-блоков. Изучение методами ГПХ, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии [11] позволило представить строение олигомерного аддукта в виде



где $X = -CH(Ph)CH_3$, $-CH=CH_2-SH$. В работе [12] высказано мнение, что образующийся сополимер кроме основных 1-фенилэтильных концевых групп содержит большое количество сульфидильных окончаний.

Однако приведенные выше данные в значительной степени являются умозрительными. Ни в одной из работ не было дано какой-либо расшифровки спектров ЯМР продукта. Затруднения, вероятно, были связаны с отсутствием резонансных сигналов в области 2.5–3.0 м. д., характерной для тиометиленовых протонов [13], и наличием ряда сигналов в значительно более слабых полях. Эти особенности спектров не позволяли однозначно их интерпретировать и соответственно корректно отнести сигналы к определенной структуре.

Цель настоящей работы – исследование структуры продукта взаимодействия элементарной серы со стиролом с привлечением комплекса физических и химических методов. Применение методов двумерной корреляционной спектроскопии ЯМР позволило провести расшифровку спектров и вместе с результатами ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии представить строгие доказательства в пользу того, что полученный олигомер содержит чередующиеся стирольные звенья и полисульфидные цепочки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сополимера стирола с серой осуществлялся по методике [11]. Полученный продукт представлял собой вязкое вещество желтого цвета, содержащее, по данным элементного анализа, 40% серы. Восстановительную деструкцию сополимера литийалюмогидридом проводили аналогично методике [14]. Навеску сополимера массой 0.8 г растворяли в 25 мл абсолютного толуола. К полученному раствору в течение 15 мин прикалывали суспензию 0.4 г литийалюмогидрида (двойной избыток) в 30 мл абсолютного эфира. Образовавшуюся бесцветную суспензию разлагали 20 мл воды, нейтрализовали до pH 7 соляной кислотой. Осадок фильтровали и промывали небольшой порцией эфира, органический слой в фильтрате отделяли и водную фазу дважды экстрагировали эфиrom по 15 мл. Объединенные органические вытяжки сушили над безводным сульфатом магния и упаривали до объема 5 мл.

Спектры ЯМР снимали на спектрометре "Gemini-200". Рабочая частота прибора 200 МГц

для ядер ^1H и 50 МГц для ядер ^{13}C . Двумерные корреляционные спектры COSY, HETCOR, HOM2DJ снимали с использованием известных многоимпульсных последовательностей [15]. Образцы исследовали в растворе в дейтеробензоле при 25°C.

ИК-спектры сняты в пленке из бензола на ИК-фурье-спектрометре "Perkin-Elmer 16PC FT-IR".

Масс-спектральное исследование проводили на масс-спектрометре "Incos 50B". Режим ионизации – электронный удар, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ток катода 0.7 мА, температура ионного источника 150°C. Разделение пробы проводили на капиллярном газовом хроматографе "Varian 3400" с колонкой 30 м × 0.25 мм и фазой DB-1. Температуру колонки изменяли по программе, температура инжектора составляла 250°C.

Масс-спектр 1-фенилэтантиола (I) m/z ($I_{\text{отн.}}, \%$): 140 (1), 138 (18), 123 (2), 105 (100), 104 (16), 91 (8), 77 (19), 51 (13), 39 (7), 33 (14).

Масс-спектр 2-фенилэтантиола (II) m/z ($I_{\text{отн.}}, \%$): 140 (2), 138 (27), 105 (4), 104 (10), 91 (72), 78 (10), 77 (10), 51 (13), 47 (100), 39 (7), 33 (44).

Масс-спектр фенилэтандитиола (III) m/z ($I_{\text{отн.}}, \%$): 172 (10), 170 (10), 137 (22), 123 (100), 122 (65), 104 (78), 103 (47), 91 (17), 78 (33), 77 (27), 51 (26), 47 (47), 45 (79), 39 (13), 33 (44).

Масс-спектр 2,3-дигидробензотиофена (IV) m/z ($I_{\text{отн.}}, \%$): 136 (88), 135 (100), 134 (29), 103 (10), 91 (44), 77 (12), 65 (7), 63 (7), 51 (10), 39 (6), 28 (4).

Масс-спектр 2,4-дифенилтиофена (V) m/z ($I_{\text{отн.}}, \%$): 238 (4), 237 (13), 236 (100), 234 (18), 221 (2), 203 (3), 202 (10), 200 (3), 191 (11), 190 (4), 189 (11), 176 (2), 165 (5), 152 (2), 150 (2), 134 (7), 121 (5), 102 (3), 89 (3), 77 (2), 63 (2), 51 (2), 39 (1), 28 (2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ЯМР- и ИК-спектры

В спектре ЯМР ^1H синтезированного олигомера в области 0–6 м. д. наблюдается пять широ-

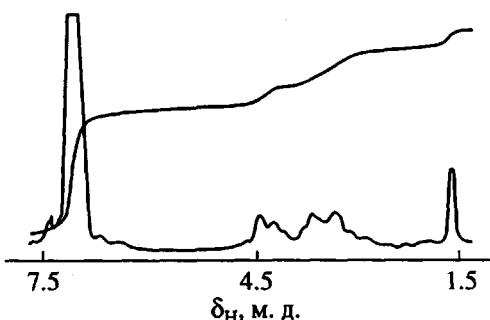


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H олигомера стирола с серой.

роких пологих пиков с неразрешенными константами спин-спинового взаимодействия с центрами при 1.5, 3.3, 3.7, 4.2 и 4.5 м. д. для пиков 1–5 соответственно (рис. 1). Углеродный спектр олигомера в области 20–60 м. д. представлен четырьмя значительно уширенными сигналами (рис. 2). Отнесение сигналов в ЯМР-спектрах, их мультиплетность и, где возможно, константы спин-спинового взаимодействия представлены в табл. 1.

Сигналы 1 и 4 спектра ЯМР ^1H относятся к поглощению соответственно метильного и метинового протонов концевых $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Ph})\text{S}_x$ -фрагментов олигомера. Такое отнесение не вызывает сомнений, поскольку в двумерном спектре гомоядерной корреляции COSY (рис. 3) эти резонансные пики связаны кросс-сигналом лишь друг с другом. Спектр гетероядерной корреляции НЕТКОР позволяет связать сигналы протонного и углеродного спектров между собой. В частности, пики 1 и 4 коррелируют с сигналами при 21.5 и 51 м. д. в спектре ЯМР ^{13}C . Наиболее слабопольный сигнал 5 протонов и соответствующий ему пик ядра ^{13}C с центром при 55 м. д. относятся к поглощению метиновой группы в неконцевых звеньях олигомера.

Сигналы ПМР 2 и 3 относятся к резонансу диастереотопных протонов тиометиленовой группы, поэтому в спектре НЕТКОР оба сигнала коррелируют лишь с одним пиком при 44 м. д. на углеродной оси. Наличие в спектре COSY кросс-пиков между всеми парами сигналов 2, 3 и 5 (рис. 3) позволяет отнести их к фрагменту $-\text{S}_x\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{S}_x$ цепи олигомера, представляющему трехспиновую систему протонов типа АВМ [16].

Поглощение слабой интенсивности в области 2.7–3.1 м. д. относится к резонансу концевых метиленовых протонов PhCH_2CH_2 -групп, присутствие которых показано методом хромато-масс-спектрометрии (табл. 2). Наблюданное усиление сигналов спектров обусловлено нерегулярностью вхождения стирольных фрагментов по типу "голова к голове" и "голова к хвосту", а также атактичностью стереоструктуры олигомера. Наиболее чувствительными к флуктуациям строения олигомерной цепи оказываются иссо-атомы углерода фенильного кольца (табл. 1). Однако отнесение наблюдавшегося расщепления сигналов в спектре ЯМР ^{13}C к конкретным подструктуркам требует дополнительных исследований.

Значительный низкопольный сдвиг резонанса тиометиленовых и тиометиновых протонов связан, вероятно, с полисульфидной природой аддукта [17]. Согласно данным элементного анализа, синтезированный продукт содержит в своем со-

ставе около 40% связанной серы, что соответствует среднему содержанию 2.2 атома серы на стирольное звено. Наличие лишь одного набора сигналов неконцевых углеродных ядер в спектре ЯМР ^{13}C свидетельствует об узком распределении числа атомов серы в цепочках, преимущественно равном двум, с небольшим содержанием звеньев большей сульфидности. Моносульфидные фрагменты были зарегистрированы методом хромато-масс-спектроскопии в количестве ~5% (табл. 2).

По спектрам ЯМР можно определить среднюю длину олигомерной цепочки и среднечисленную ММ аддукта. Исходя из интегральных интенсивностей сигналов протонного спектра и с учетом соотношения концевых групп, взятых из табл. 2, значения n составляют 4–6 при расчете по разным группам сигналов, что соответствует ММ аддукта 1000–1400. Вследствие перекрывания сигналов в протонном спектре для количественных выкладок предпочтительнее использовать интегральные интенсивности сигналов 4 и 5 метиновых углеродных ядер в спектре ЯМР ^{13}C (табл. 1). Расчет, проведенный этим методом, дает значения $n \sim 4$.

В ИК-спектре сополимера наряду с широким набором полос, характерных для стирольных звеньев атактического полистирола [18], име-

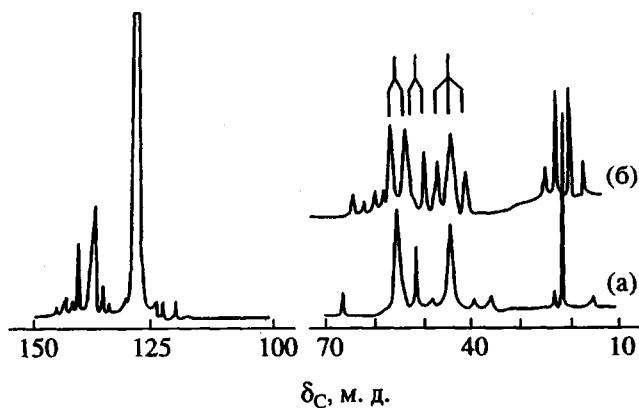


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C олигомера стирола с серой: а – с полным подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами; б – в отсутствие подавления.

ются полосы с частотами 492, 725, 1406 см $^{-1}$, которые можно отнести к колебаниям групп S–S, C–S и $\text{CH}_2\text{–S}$ соответственно [10]. Эти данные согласуются с результатами исследований, проведенных методом ЯМР. Наличия в олигомере заметного количества сульфогидрильных или виниловых концевых групп, отмеченных в работах [11, 12], в спектрах ИК и ЯМР нами не обнаружено.

Таблица 1. Хим. сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия продукта взаимодействия стирола с серой:
 2, 3 5 6
 $\text{X}–[\text{S}_x\text{–CH}_2\text{–CH(Ph)}]_n\text{–S}_x\text{X}$, где $x = 2.2$, $n = 4\text{--}6$, $\text{X} = \text{–CH(Ph)CH}_3$, $\text{–CH}_2\text{–CH}_2\text{–Ph}$
 4 6 1 2, 3 * 6

Сигнал, №	Группа	Хим. сдвиги, м. д.	
		$\delta_{\text{H}}^{**} (J, \text{Гц})$	$\delta_{\text{C}}^{**} (J, \text{Гц})$
1	CH_3	1.5 д (~7)***	21.5 кв (128)
2	CH_AH_B	3.2–3.5	43–45.5 т
3	CH_AH_B	3.5–3.8	43–45.5 т
4	CH_3CH	4.0–4.4 кв (~7)***	50.5–52 д
5	CH_2CH	4.3–4.7	54–55.5 д
6	Ph	7.1–7.2	–
	upco-C		136, 137–138.5, 141
	para-C		128.3 д (158)
	ortho, мета-C		128.5–129.5 д (160)

* Слабоинтенсивный широкий сигнал $\delta = 2.7\text{--}3.1$ м. д.

** Мультиплетность сигналов: д – дублет, т – триплет, кв – квартет.

*** Мультиплетность и значения констант спин-спинового взаимодействия сигналов протонного спектра найдены из двумерного гомоядерного J -разрешенного корреляционного эксперимента (HOM2DJ).

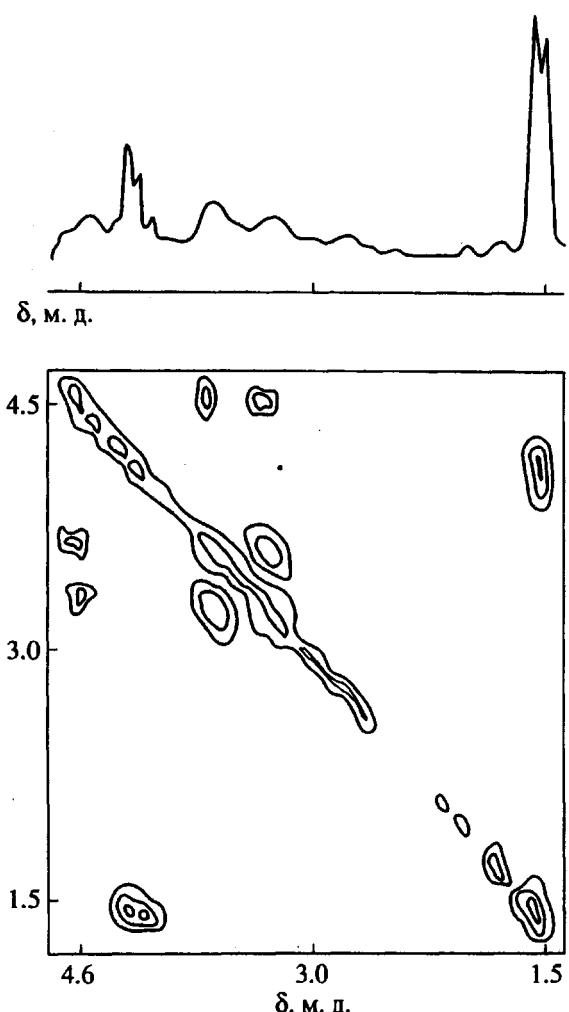
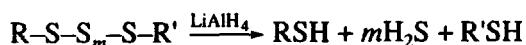


Рис. 3. Двумерный гомоядерный корреляционный спектр (COSY) олигомера стирола с серой. Одномерный спектр находится на диагонали рисунка, сигналы вне диагонали (кросс-пик) относятся к протонам, связанным спин-спиновым взаимодействием.

Хромато-масс-спектральные исследования

Для подтверждения сделанных выводов о строении исследуемый сополимер был подвергнут восстановительному расщеплению литий-алюмогидридом по схеме



При этом разрушению подвергаются лишь связи S–S с образованием меркаптанов для концевых стирольных звеньев и димеркаптанов для фрагментов стирола в середине цепи олигомера. Связь C–S алюмогидридом не расщепляется, поэтому моносульфидные мостики остаются незатронутыми [9].

Анализ продуктов восстановительной деструкции проводили методом хромато-масс-спектрометрии. Полученные результаты представлены в табл. 2, а параметры масс-спектров идентифицированных соединений – в табл. 3.

Обсуждение масс-спектров соединений I, II, III дано в работе [19]. Образование мономеркаптанов I и II в процессе деструкции свидетельствует о наличии двух типов концевых групп в аддукте, соответствующих присоединению серы к метиновому или концевому метиленовому атому двойной связи стирола. Полагая, что соотношение тиолов примерно равно их содержанию в аддукте, можно оценить отношение концевых групп $MeCH(Ph)$ - и $PhCH_2CH_2$ - как ~7 : 1. Источником водорода, необходимого для обрыва цепи олигомера, служит, вероятно, процесс образования дифенилтиофена V. Отношение содержания димеркаптана III к мономеркаптанам I и II составляет ~6 : 2, что дает качественную оценку $n \sim 6$, согласующуюся с данными ЯМР.

2,3-Дигидробензо[B]тиофен (IV) и 2,4-дифенилтиофен (V) были определены сравнением с данными библиотеки масс-спектров NBS (США) и по характеру фрагментации их молекулярных ионов. Образование этих побочных продуктов при взаимодействии стирола с элементарной серой отмечено ранее в работах [10, 11].

Близость времен выхода из колонки соединений VI–X позволяет предположить, что эти вещества являются изомерами. Три из них имеют молекулярные ионы с одинаковой массой 274. Отсутствие подобного иона в масс-спектре соединений IX, X связано с его нестабильностью, а максимальный по массе для них пик 240 образуется в результате отщепления сероводорода.

Характер фрагментации соединений VI–VII позволяет приписать им изомерные структуры $HS-St-S-St-H$ с различной ориентацией стирольного (St) фрагмента в цепочке. Все они имеют интенсивные осколочные ионы 105 ($St-H$) и 169 ($HS-St-S$). Большая интенсивность пиков с половинной массой 137 ($H-St-S$ или $St-SH$) хорошо согласуется с предполагаемым строением, поскольку связь C–S является менее прочной по сравнению со связью C–C. Ион 227, присутствующий в спектре соединения VIII, может образоваться в результате отрыва концевых групп HS и CH_3 , это возможно только в том случае, если строение вещества будет $HSCH(Ph)CH_2SCH(Ph)CH_3$. На основании дальнейшего анализа относительной интенсивности характерных осколков с $M = 105$ ($St-H$), 137 ($H-St-S$ или $St-SH$), 151 ($H-St-S-CH_2$), 152 ($H-St-S-CH_3$), 227 ($M-CH_2SH$) можно с большой долей уверенности приписать соединениям VI–VII также конкретные структуры, указанные в табл. 2.

Таблица 2. Хромато-масс-спектрометрический анализ продуктов восстановительной деструкции аддукта стирола с серой

Соединение	Формула вещества	Молекулярный ион	ГЖХ	
			относительная площадь пика	время удерживания, с
I	CH ₃ CH(Ph)SH	138	7.38	127
II	PhCH ₂ CH ₂ SH	138	1.12	130
III	HSCH ₂ CH(Ph)SH	170	25.58	158
IV	2,3-Дигидробензотиофен	136	3.58	136
V	2,4-Дифенилтиофен	236	5.41	457
VI	HSCH ₂ CH(Ph)SCH ₂ CH ₂ Ph	274	0.43	382
VII	HSCH ₂ CH(Ph)SCH(Ph)CH ₃	274	0.48	394
VIII	HSCH(Ph)CH ₂ SCH(Ph)CH ₃	274	1.34	426
IX	HS-St-St-SH*	(240)**	1.56	407
X	HS-St-St-SH*	(240)**	2.07	419
XI	HS-St-S-St-SH*	(272)**	0.56	594

* St – стирольное звено –CH(Ph)CH₂–, либо –CH₂CH(Ph)–.

** Пик молекулярного иона отсутствует; приведен ион с наибольшей массой.

Таблица 3. Масс-спектры идентифицированных соединений VI–XI

m/e	Относительная интенсивность пика для соединений						Структура осколка
	VI	VII	VIII	IX	X	XI	
274	14	71	11	–	–	4	St ₂ H ₂ S ₂
272	–	–	–	–	–	60	St ₂ S ₂
242	–	–	–	4	4	–	HSt-St-SH, St ₂ ³⁴ S
240	–	–	–	100	100	27	St ₂ S
227	100	87	6	–	–	–	Ph ₂ C ₃ H ₅ S
207	–	2	–	3	4	73	Ph ₂ C ₄ H ₅
206	1	–	–	8	6	–	Ph ₂ C ₄ H ₄
193	–	–	–	36	36	72	Ph ₂ C ₃ H ₃
179	–	–	–	14	15	14	Ph ₂ C ₂ H
178	–	–	–	16	13	–	Ph ₂ C ₂
169	11	9	7	–	–	4	HS-St-S
168	–	–	4	–	–	37	S-St-S
162	–	–	–	19	47	4	PhC ₄ H ₅ S
152	–	–	32	3	3	–	H-St-S-CH ₃
151	–	–	14	–	–	–	H-St-S-CH ₂
137	22	20	8	4	6	5	PhC ₂ H ₄ S
136	11	9	9	24	31	11	PhC ₂ H ₃ S
135	20	19	12	30	45	27	PhC ₂ H ₂ S
123	16	15	20	9	11	4	PhCH(SH)
115	–	–	–	20	23	27	PhC ₃ H ₂
106	11	12	8	–	–	–	PhC ₂ H ₅
105	95	100	100	–	6	12	PhC ₂ H ₄
104	28	32	32	11	13	100	PhC ₂ H ₃ =St
103	24	23	25	11	15	33	PhC ₂ H ₂
91	13	8	9	18	23	31	PhCH ₂
78	13	12	11	6	9	20	PhH
77	24	21	18	10	12	18	Ph

Образование сопоставимых количеств изомеров VII и VI + VIII свидетельствует о том, что стирольные фрагменты в цепи олигомера в целом ориентированы нерегулярно преимущественной ориентацией по типу "голова к хвосту".

Соединения IX и X представляют собой димер-каптаны HS-St-St-SH, в условиях получения масс-спектра они циклизуются по схеме



Существование изотопного иона 242 в количестве 4% от интенсивности иона 240 свидетельствует о наличии одного атома серы в данном осколке. Веским доказательством в пользу отнесения веществ IX и X к предлагаемым структурам, содержащим непосредственно связанные фрагменты двух молекул стирола, является присутствие в спектре осколочных ионов 193, 206 и 207, представляющих цепочку из трех и четырех атомов углерода ($\text{Ph}_2\text{C}_3\text{H}_3$, $\text{Ph}_2\text{C}_4\text{H}_4$ и $\text{Ph}_2\text{C}_4\text{H}_5$). Наличие ионов с молекулярной массой 115 и 123 значительной интенсивности позволяет исключить из рассмотрения изомер



при фрагментации которого невозможно получить осколки PhC_3H_2 и PhCHSH . Следовательно, одно из соединений IX, X имеет строение $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{SH}$, другое – $\text{HSCH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{SH}$. Провести более точное отнесение к данным структурам на основании анализа масс-спектров не представляется возможным. Таким образом, наиболее чувствительный из используемых метод хромато-масс-спектроскопии показывает наличие в исследуемом олигомере небольшого количества фрагментов с непосредственно связанными стирольными звеньями.

Соединение XI выходит из колонки гораздо позже изомеров VI–X с массой 274, поэтому наиболее тяжелый его ион 272 не является молекулярным. Изотопный ион 274 с интенсивностью 6.7% от интенсивности осколка 272 свидетельствует о наличии в них двух атомов серы. Вероятно, вещество XI имеет структуру HS-St-S-St-SH. Под действием электронного удара оно отщепляет H_2S с образованием шестичленного цикла



В целом можно заключить, что результаты исследования продуктов взаимодействия стирола с серой, проведенные с помощью комплекса современных физических и химических методов, не оставляют сомнений в структуре образующегося аддукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pojol J.M., Brossas J., Catala J.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. P. 1573.
2. Martita G. // Canad. J. Chem. 1985. V. 63. P. 667.
3. Sokołowska A., Duda A. // Polim. tworz. wielkocząsteczk. 1982. V. 27. P. 201.
4. Бондарь Л.П., Пилипчук Л.А., Орыщак Е.А., Ракач А.Н., Гринь В.А. // Техника и технология получения серы. М.: ЦНИИТЭХим, 1983. С. 41.
5. Catala J.M., Brossas J. // Int. Union Pure and Appl. Chem. 28th Macromol. Symp. Amherst., 1982. S. 1. P. 105.
6. Лиакумович А.Г., Аверко-Антонович Л.А., Губайдуллин Л.Ю., Охотина Н.А., Самуилов Я.Д., Ямалиева Л.Н. // Тез. Докл. Междунар. конф. по каучуку и резине IRC-94. М., 1994. Т. 2. С. 156.
7. Лиакумович А.Г., Будкин В.А., Губайдуллин Л.Ю., Лексин В.В., Охотина Н.А., Самуилов Я.Д. // Тез. докл. Междунар. конф. по каучуку и резине IRC-94. М., 1994. Т. 2. С. 162.
8. Аверко-Антонович И.Ю., Аверко-Антонович Л.А., Кирличников П.А. Синтез серосодержащих полимеров и их использование для модификации эластомеров. М.: ЦНИИТЭХим, 1992.
9. Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович И.Ю. Полимеры и сополимеры серы в качестве модификаторов и вулканизующих агентов для каучуков. М.: ЦНИИТЭХим, 1994. № 1.
10. Ahmed A., Blanchard L.-P. // J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. № 4. P. 1225.
11. Гонюх А.В., Шарафутдинова Д.Р., Ефремов Ю.Я., Аверко-Антонович И.Ю., Коршунов Р.Л., Аверко-Антонович Л.А., Тейтельбаум Б.Я. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 298.
12. Тодорова Д.Д., Коченов В.К. А.с. 40411 НРБ. 1986 // РЖХим. 1989. 19C526П.
13. Ионин Б.И., Ериков Б.А., Кольцов А.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1983.
14. Мичович В., Михайлович М. Алюмогидрид лития и его применение в органической химии. М.: Издво иностр. лит., 1957. С. 148.
15. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. Пер. с англ. М.: Мир, 1992.
16. Ivin K.J., Lillie E.D., Petersen J.H. // Makromol. Chem. 1973. B. 168. S. 217.
17. Grant D., Van Waser I.R. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 15. P. 3012.
18. Liang C.Y., Krimm S. // J. Polym. Sci. 1958. V. 27. P. 241.
19. Максимов Т.В., Чугунов Ю.В., Охотина Н.А., Самуилов Я.Д. // Журн. прик. химии. 1996. Т. 69. № 9. С. 1543.

The Structure of Styrene and Elemental Sulfur Cooligomers

**T. V. Maksimov[†], S. V. Cherezov, V. V. Leksin, Yu. V. Chugunov,
A. V. Zverev, Ya. D. Samuilov, N. A. Okhotina, and A. G. Filippova**

Kazan State Thecnological University, ul. K. Marks 68, Kazan, Tatarstan, 420015 Russia

Abstract—The structure of the products of interaction between styrene and elemental sulfur was investigated by two-dimensional NMR and chromato-mass-spectrometry techniques. The adduct obtained at 130°C in the absence of solvent has a structure of copolymer with alternating styrene fragments and sulfur chains. The molecules of adduct terminated with 1-phenylethyl- and 2-phenylethyl-groups are found in the proportion ~7 : 1. The styrene-styrene units are present in negligible amounts. Sulfide bridges were found to contain mainly two S atoms. The number-average molecular weight of the adduct is about 1000–1400.