

## ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ (Обзор)

© Н. Н. Петрухина<sup>1</sup>, М. А. Голубева<sup>1</sup>, А. Л. Максимов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

E-mail: n.petrukhina@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 4 мая 2019 г.

После доработки 7 мая 2019 г.

Принята к публикации 7 мая 2019 г.

*Рассматриваются особенности гомогенного, гетерогенного и наногетерогенного катализа гидрирования полимеров, преимущества и недостатки различных каталитических систем. Обсуждаются различия гидрирования полимеров и мономеров, отмечены особенности поведения полимерных молекул, осложняющие гетерогенный катализ: диффузия макромолекул в поры катализатора, конформационные ограничения, реология раствора полимера. Перечислены основные каталитические системы, исследованные в гидрировании полимеров. Отдельный раздел посвящен безводородному гидрированию полимеров. Проанализированы особенности свойств гидрированных полимеров и области их применения. Отмечены перспективные направления исследования катализа гидрирования высокомолекулярных соединений.*

**Ключевые слова:** гидрирование полимеров; гидрированный бутадиен-нитрильный каучук; поливинилциклогексан; наногетерогенный катализ; гомогенный катализ

DOI: 10.1134/S004446181906001X

### Введение

Гидрирование двойных связей С=C и в некоторых случаях ароматических колец в молекулах полимеров открывает широкие возможности получения модифицированных полимеров, отличающихся повышенной устойчивостью к действию окислителей (кислород, озон), термическому, радиационному, УФ-воздействию, нефтепродуктам [1, 2]. Также гидрированные полимеры характеризуются улучшенными механическими свойствами — повышенными прочностью на растяжение, удлинением при разрыве, модулем упругости при растяжении, улучшенной прядомостью из расплава, стабильностью к истиранию. В связи с вышеперечисленным гидрированные полимеры востребованы в нефтяной, аэрокосмиче-

ской и военной промышленности, в атомной энергетике, как материалы для арктических условий [3, 4], как присадки к смазочным материалам [5].

За рубежом гидрированные полимеры выпускают компании Zeon (Япония) под маркой Zetpol — бутадиен-нитрильный каучук (БНК), ARLANXEO (Германия) под маркой THERBAN — бутадиен-нитрильный каучук, KRATON (США) под маркой KRATON G (сополимер стирола), Shell — сополимер стирола, используемый как присадки к маслам, и др. В целом гидрированию подвергают бутадиен-нитрильные каучуки [4, 6], бутадиен-стирольные (БСК) [7], бутадиен-изопреновые [5], полибутадиен [8], полистирол [9], кетон-формальдегидные смолы [10–13], силлизамещенные бутадиены [14], полифе-

нилсилапентаны [15], а также нефтеполимерные и инден-кумароновые смолы [16–18], гидрироваться могут только связи C=C либо связи C=C и ароматические кольца. В случае гидрирования кетон-формальдегидных смол насыщаются двойные связи и происходит небольшая деоксигенация.

Гидрированию различных полимеров посвящены обзоры [19, 20], в подробном обзоре [2] рассматриваются катализаторы гидрирования и свойства гидрированных полимеров, в обзоре [4] — гидрирование бутадие-нитрильных каучуков. Обзор [21] посвящен катализаторам гидрирования нефтеполимерных смол. В связи с тем что за последние 20 лет были разработаны более эффективные катализаторы, появились новые направления в катализе, новые подходы к исследованию характеристик полимеров и механизмов реакций, в настоящем обзоре предпринята попытка анализа и обобщения актуальной информации в области катализа гидрирования высокомолекулярных соединений (ВМС), свойств и применения гидрированных полимеров.

### Катализаторы гидрирования полимеров

Прежде всего можно выделить три группы процессов гидрирования полимеров — гетерогенный, гомогенный катализ, некаталитические безводородные процессы. К гетерогенным процессам условно можно отнести катализ в дисперсной фазе наночастицами металлов и сульфидов («коллоидные катализаторы» согласно терминологии, предложенной в [4]) — наногетерогенный катализ [22, 23]. В настоящем обзоре они будут рассматриваться отдельно от гетерогенных катализаторов в связи со спецификой поведения макромолекул в поровых и непоровых системах.

### Гетерогенный катализ

Преимуществами гетерогенного катализа перед гомогенным являются простота отделения катализатора от продуктов реакции, отсутствие внедрения фрагментов катализатора в полимерные цепи и большие возможности коммерциализации [20]. Для процессов гидрирования полимеров характерен ряд отличий от реакций гидрирования низкомолекулярных соединений: ограничение массопереноса, влияние на протекание реакции молекулярной массы и структуры макромолекулы, растворителя, реологии раствора, конформационных превращений цепи [2, 8, 19, 24–30]. Другими словами, на процесс гидрирования полимеров помимо термобарических влияют следующие факторы: массоперенос, тип и морфология

носителя, тип полимера и его средняя молекулярная масса, природа растворителя, адсорбция макромолекул на активных центрах [28].

Диффузионные факторы при гидрировании полимеров связаны прежде всего с ограничением диффузии макромолекул в поры катализатора. Ограничения же диффузии макромолекул в растворе к поверхности и ограничение массопереноса газ–жидкость легко снимаются увеличением скорости перемешивания или разбавлением раствора [25]. С увеличением молекулярной массы гидрирование замедляется. Для характеристики диффузионных ограничений был введен параметр  $\lambda$  (отношение диаметра клубка полимера в конкретном растворе к диаметру пор) [27]. В случае гидрирования полистирола при  $\lambda < 0.3$  ароматические кольца гидрируются полностью, тогда как при  $\lambda = 1.14$  конверсия ароматических колец в тех же условиях составляет лишь 10% [27]. Степень гидрирования становится меньше 100% при  $\lambda > 0.35$ , что связано с необходимостью деформации полимерной цепи для диффузии в поры. Соответственно при некотором значении  $\lambda$  из-за конформационных ограничений гидрирование становится невозможным. Более того, длинные цепи высокомолекулярных полимеров характеризуются малой подвижностью [4]. Данный факт объясняет лавинообразное падение скорости гидрирования при достижении некоторого значения молекулярной массы, наблюдаемое в [26] при гидрировании полистирола.

Даже в случае нахождения активных центров на поверхности катализатора, адсорбция на них длинных цепей за одну стадию невозможна, и для полного гидрирования высокомолекулярного полимера потребуется больше конформационных превращений [26]. Таким образом, скорость реакции будет определяться суммой времени присоединения водорода по двойным связям и ароматическим кольцам и времени конформационных превращений цепей.

Помимо ограничений диффузии и энтропийных ограничений адсорбции на поверхности важную роль играет сродство молекулы полимера к активным центрам катализатора. На примере гидрирования полибутадиена на Pd/CaCO<sub>3</sub> показано [8], что за одну стадию адсорбции может протекать множество конформационных превращений, при этом достигается степень гидрирования ~85%. Далее следует десорбция из-за уменьшения сродства молекулы к активным центрам и конкуренции со стороны еще не гидрированных молекул. Помимо этого конформационные превращения частично насыщенных полимеров протекают медленнее из-за их более жесткой структуры, что отмечено, в частности, в отношении перехода от

*цис*-полибутадиена к полиэтилену [19]. Оставшиеся ~15% ненасыщенных фрагментов гидрируются при повторной адсорбции и более медленно.

На адсорбцию на активных центрах, вероятность стерических затруднений и легкость конформационных превращений влияет и структура молекулы полимера. Например, в сополимере стирола и бутадиена фрагменты *транс*-1,4 гидрируются медленнее и с большей энергией активации, чем винил-1,2 [29], по причине большей доступности активных центров для последних. Еще более медленно гидрируются ароматические кольца, что предсказуемо. Конверсия олефиновых фрагментов в меньшей степени зависит от молекулярной массы полимера, чего нельзя сказать в отношении ароматических фрагментов [29].

Размер глобулы полимера и соответственно значение  $\lambda$  зависят от природы растворителя и концентрации раствора полимера. С одной стороны, в «хорошем» растворителе полимерные клубки разворачиваются, упрощаются конформационные превращения и улучшается доступность цепей. Это в том числе способствует и ингибированию деструкции цепей, как показано в [30] в отношении гидрирования полистирола на Pd/BaSO<sub>4</sub>. Добавление к циклогексану — «плохому» растворителю тетрагидрофурана — «хорошего» растворителя — сдерживает деструкцию цепей, делая их более доступными для гидрирования и упрощая диффузию молекул из пор. С другой стороны, сообщается [24] о меньшей степени гидрирования бутадиен-нитрильного каучука в ацетоне («хороший» растворитель) по сравнению с четыреххлористым углеродом («плохой» растворитель). Это объясняется распрямлением полимерных цепей в ацетоне, что позволяет им проникать в поры, но при этом гидрируется лишь малая часть полимерной цепи, проникшая в пору. В то же время компактный клубок (диаметр 35–77 Å) проникает в пору полностью, если диаметр пор соизмерим с диаметром клубка. Таким образом, влияние растворителя на протекание реакции гидрирования неоднозначно и полностью определяется значением  $\lambda$  для конкретной системы.

Природа растворителя влияет и на разность  $x_s$  энергий взаимодействия молекул растворителя с поверхностью катализатора и молекул полимера с поверхностью катализатора [8]. Изменение состава растворителя открывает возможности регулирования степени гидрирования за одну стадию адсорбции. Появляется возможность селективного гидрирования только олефиновых фрагментов в сополимерах стирола и диенов путем использования ароматического растворителя, что актуально, например, при синтезе

загущающих присадок к маслам [5]. Так, при использовании толуола вместо циклогексана значительно уменьшается скорость гидрирования ароматических колец блок-сополимера стирола и бутадиена при неизменной скорости гидрирования двойных связей [29]. Очевидно, данный факт объясняется конкуренцией молекул толуола и ароматических колец полимера за активные центры.

Сообщаются [31] следующие оптимальные значения диаметра пор для гидрирования полимеров с разной молекулярной массой: выше 200 тыс. г·моль<sup>-1</sup> — 3000–4000 Å, до 100 тыс. г·моль<sup>-1</sup> — 300–700 Å. Однако из представленного выше понятно, что выбор растворителя должен осуществляться в комплексе с выбором носителя, поскольку важны не абсолютные значения диаметра клубка полимера и диаметра пор, а их соотношение.

Помимо морфологии к носителю предъявляются требования по отсутствию кислотных свойств из-за риска деструкции цепи [4], по селективности в случае необходимости гидрирования только олефиновых фрагментов в сополимерах стирола или бутадиен-нитрильных каучуках. Известно, что размер пор неодинаково влияет на конверсию связей C=C и ароматических колец. Первые могут гидрироваться на активных центрах, расположенных в устьях пор [29]. Для гидрирования двойных связей подходят носители с более узкими порами, тогда как ароматические кольца гидрируются на широкопористых носителях. Поэтому использование узкопористых носителей (диаметр пор <500 Å) открывает возможность селективного гидрирования только двойных связей [32]. Конверсия ароматических колец значительно зависит и от размера частиц металла: чем больше частица металла, тем больше вероятность размещения на ней всего клубка за одну стадию адсорбции.

Характеристика катализаторов и условий гидрирования различных полимеров приведена в обзоре [2]. В качестве гидрирующего металла применяются палладий, никель, пластина, реже — родий и рутений, в качестве носителя — мезо- и макропористые силикаты [33–35], сульфаты, карбонаты кальция и бария [25, 30, 36], активированный уголь [14, 15, 37],  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [38]. В ранних работах и патентах использовали никель на кизельгуре [7], никель Ренея [39, 40]. Сульфидные катализаторы ввиду высокой температуры реакции (290–360°C) в процессах гидрирования полимеров не применяются. Исключение составляют нефтеполимерные и инден-кумароновые смолы [21, 41], обладающие большей термостойкостью по сравнению с высокомолекулярными полимерами.

Сульфаты и карбонаты кальция и бария используются в качестве носителей благодаря большому диаметру пор — 1.3 мкм для BaSO<sub>4</sub>, при этом площадь поверхности составляет всего 4.6 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> [25]. Исследованы катализаторы 5% Pd/BaSO<sub>4</sub> [9, 25, 30], 5% Pd/CaCO<sub>3</sub> [41]. Типичные условия гидрирования двойных связей для достижения почти 100%-ной конверсии — температура ~50°C, давление ~50 атм [42]. В случае гидрирования ароматических колец температуру повышают до 140–190°C, давление — до 70–120 атм [9, 25, 30].

По причине низкой конверсии ароматических колец на узкопористых катализаторах палладий на угле чаще применяют для гидрирования двойных связей в молекулах бутадиен-нитрильных каучуков [37], кремнийсодержащих полимеров [14, 15]. Отмечается [14] высокая активность данного катализатора в гидрировании пространственно-затрудненных 2-триалкоксисилилзамещенных бутадиенов-1,3 при 110°C и 80 атм, в то время как гидрирование на гомогенном катализаторе Уилкинсона неэффективно вследствие пространственных затруднений, создаваемых триалкоксисилильной группой. Реже катализатор Pd/C используется для гидрирования полистирола [43]; процесс проводится в относительно жестких условиях — 200°C и 136 атм.

Одно из возможных решений проблемы адсорбции высокомолекулярных полимеров на активных центрах — использование в качестве носителей углеродных нанотрубок, имеющих значительную поверхность без поровой структуры [44, 45]. В этом случае обеспечивается более полная адсорбция молекулы полимера за одну стадию, а развитая поверхность упрощает конформационные превращения молекулы, что увеличивает скорость и число оборотов реакции [45], позволяет вести гидрирование в более мягких термобарических условиях и в концентрированных растворах. Так, связи C=C бутадиен-нитрильного каучука селективно гидрируются на катализаторе Rh/нанотрубки при комнатной температуре, давлении 4 МПа в растворе концентрацией 40%. Для сравнения, обычно гидрирование полимеров осуществляют в растворах концентрацией 1–20% [14, 25, 26, 29]. Успешное гидрирование в высококонцентрированном растворе свидетельствует об отсутствии диффузионных и конформационных ограничений для данного катализатора. Однако при использовании нанотрубок в качестве носителя возникает проблема отделения катализатора от продукта и загрязнения гидрированного полимера катализатором.

В целом важнейшей задачей при синтезе носителя является распределение активных центров преимущественно на внешней поверхности катализатора,

так как молекулы полимера не могут проникнуть в узкие и глубокие поры. При использовании носителя с развитой пористой структурой значительная часть активного компонента оказывается недоступной для макромолекул и таким образом теряется. Одно из решений — использование блочных ячеистых катализаторов [46] или макропористых микросфер оксида кремния с иммобилизованными на них наночастицами гидрирующего металла [47]. В данных случаях металл распределен преимущественно на внешней поверхности носителя и доступен для макромолекул.

В последнее время исследуются возможности синтеза силикатов с заданным размером пор и узким распределением пор по размерам [24, 26, 27, 35, 48, 49] в зависимости от средней молекулярной массы полимера. Создаются материалы с диаметром пор 600–800 Å (до 10 000 Å) при отсутствии микро- и мезопор [35, 49]. Благодаря локализации активных центров только в макропорах возможно проведение реакции в концентрированных растворах полимеров (15–25%), что повышает экономичность процесса [49].

Несколько отдельно стоят процессы гидрирования кислородсодержащих полимеров — кетон-формальдегидных смол [12], инден-кумароновых смол [50]. В этих процессах часто используются медь-хромовые катализаторы, обеспечивающие полную деоксигенацию инден-кумароновых смол и частичную — кетон-формальдегидных.

В заключение обзора гетерогенных катализаторов рассмотрим некоторые отличительные запатентованные решения. Предлагается [51] промотирование палладиевых катализаторов щелочными или щелочно-земельными металлами либо предварительная обработка полимерной крошки раствором щелочи [52], что обеспечивает повышение степени гидрирования связей C=C изопреновых, бутадиеновых и бутадиен-нитрильных каучуков. Причина данного эффекта остается невыясненной. Запатентован [53] способ отделения продукта гидрирования полистирола от исходного полимера путем растворения смеси в ароматическом растворителе с последующим осаждением гидрированного продукта циклическим эфиром (оксид этилена, пропилена и т. д.).

### *Катализ в дисперсной фазе*

Ненанесенные наноразмерные катализаторы, исследуемые в процессах гидроконверсии тяжелых нефтей, синтеза Фишера–Тропша [22, 23], могли бы успешно применяться в процессах гидрирования вы-

сокомолекулярных соединений благодаря отсутствию поровой структуры, диффузионных ограничений, широким возможностям регулирования морфологии и размера наночастиц под конкретные задачи. Однако, несмотря на эти преимущества, «классические» наночастицы металлов применяются крайне редко. Чаще исследуются так называемые коллоидные катализаторы — растворы соединений палладия, из которых в процессе гидрирования постепенно образуется суспензия металлического палладия, а непревращенная часть соединения продолжает работать как гомогенный катализатор [4]. Таким образом, и классические гомогенные катализаторы в процессе реакции могут частично восстанавливаться, превращаясь в гетерогенные.

Нанесенные катализаторы применительно к гидрированию полимеров упоминаются в обзоре [2], а в обзоре [4] приведена их достаточно подробная характеристика. Прежде чем начинать рассмотрение катализаторов этой группы, можно провести их дифференциацию на сульфидные и металлические. Первые представляют собой сульфиды молибдена или вольфрама, промотированные никелем или кобальтом. Ввиду того что сульфиды активны при температуре 280–360°C, они применяются при гидрировании только низкомолекулярных полимеров — нефтеполимерных смол, устойчивых к термодеструкции при этой температуре [54–56]. Так, в патентах [54, 55] предложено синтезировать сульфидные никель(кобальт)-молибден-вольфрамовые катализаторы из триметаллических прекурсоров *ex situ*. Отмечается, что данные катализаторы идеально подходят для гидрирования нефтеполимерных смол, получаемых анионной полимеризацией в присутствии кислот Льюиса. В отличие от нанесенных катализаторов частицы сульфидов лишены способности адсорбировать хлор и благодаря этому не приобретают кислотные свойства, ответственные за деструкцию молекул смолы. В работе [56] продемонстрирована возможность рециркуляции катализатора гидрирования нефтеполимерных смол, синтезируемого *ex situ* из маслорастворимых прекурсоров.

Металлические нанесенные катализаторы используются чаще сульфидных: частицы палладия, никеля, родия. В качестве прекурсоров используются неорганические соли, карбоксилаты, различные комплексные соединения, но чаще всего — ацетат палладия [57, 58]. В патенте [59] приводятся сравнение активности катализаторов, формирующихся *in situ* из разных прекурсоров, в гидрировании бутадиен-нитрильного каучука (табл. 1). Нетрудно заметить, что чем более объемный лиганд, тем выше степень

гидрирования. Это связано с невысокой растворимостью неорганических солей палладия в применяемом растворителе — ацетоне, агломерацией частиц в процессе восстановления и низкой дисперсностью формирующегося катализатора.

В связи с этим исследуются различные способы регулирования размера и стабилизации образующихся частиц. В частности, возможно использование вместо ацетата палладия карбоксилатов с длинной алкильной цепью (стеарат, олеат) [60]. Предлагается [60] введение бутадиен-нитрильного каучука в раствор прекурсора катализатора на стадии восстановления *ex situ*. В этом случае активность катализатора, синтезируемого из ацетата палладия, повышается: степень гидрирования связей С=С бутадиен-нитрильного каучука возрастает с 32 до 97%, а полибутадиена — с 13 до 67%.

Отмечено [61], что палладий образует окрашенный комплекс с бутадиен-нитрильным каучуком, который может быть выделен и использован в катализе гидрирования полимера. В равных условиях степень гидрирования бутадиен-нитрильного каучука возрастает с 5 до 88% относительно хлорида палладия. Аналогично, полимеры могут применяться при синтезе *ex situ* частиц никеля из раствора хлорида с последующим их использованием в гидрировании бутадиен-нитрильного каучука [62]. В качестве комплексообразователей помимо полимеров могут

Таблица 1

Сравнительные данные об активности в реакции гидрирования бутадиен-нитрильного каучука палладиевых катализаторов, формирующихся из разных прекурсоров [59]  
Условия реакции: 500 ppm палладия из расчета на полимер, 50°C, 50 атм, 6 ч, автоклав

Прекурсор	Степень гидрирования С=С-связей, %
PdCl <sub>2</sub>	5.3
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6.9
PdCl <sub>2</sub> (норборнадиен)	45.5
PdCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	84.9
PdCl <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN) <sub>2</sub>	82.3
[Pd(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	71.5
Ацетилацетонат Pd	73.2
PdCl <sub>2</sub> (S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	43.5

использоваться гидроксид тетраалкиламмония, фенилфосфорная кислота, дибензилиденацетон, при этом восстановление ведут *in situ* [63]. Оригинальный способ гидрирования бутадиен-нитрильного каучука предложен в патенте [64]: осуществляют пропитку полимера раствором соединения палладия, сушку и гидрирование без растворителя при температуре 20–60°C. При давлении водорода 2.8 МПа и времени реакции 15.5 ч степень гидрирования достигает 99%.

При синтезе *in situ* (нано)частиц металлов следует тщательно подходить к выбору растворителя и учитывать растворимость как полимера, так и прекурсора. Например, использование ацетата палладия в хлорбензоле или хлороформе неэффективно в отличие от ацетона и этилацетата [57]. Помимо этого требуется решение проблемы отделения от продукта катализатора и его рециркуляции. Ни в одной из рассмотренных выше работ по гидрированию на металлических катализаторах данному вопросу не уделяется внимания. Также представляет интерес изучение изменения активности катализатора при повторном использовании, риска агломерации частиц.

Можно предполагать, что одно из перспективных направлений исследований в данной области — выявление возможностей целенаправленного синтеза наночастиц требуемого размера и собственно установление оптимального размера частиц при гидрировании полимеров с разной молекулярной массой и структурой.

### Гомогенный катализ

Гомогенное каталитическое гидрирование ненасыщенных полимеров представляет собой процесс постполимеризации, используемый для изменения химических и физических свойств исходного полимера. При наличии большого количества ненасыщенных полимеров различной микроструктуры селективное восстановление С=C-связей является потенциальным методом получения широкого спектра специальных полимеров. За счет снижения уровня ненасыщенности полимера могут быть оптимизированы физические свойства полимера, такие как прочность на растяжение, относительное удлинение, термическая стабильность, светостойкость и устойчивость к растворителям [65].

С конца 70-х годов прошлого века начало уделяться большое внимание гомогенным катализаторам на основе платиновых металлов, особенно их применению в реакциях, связанных с полимерами [66]. Применение гомогенного катализатора с четко определенной молекулярной структурой позволяет

полностью отслеживать каталитический процесс и интерпретировать механизм реакции, который вносит большой вклад в реализацию количественного гидрирования, а также обеспечивает информативные данные для оптимизации и контроля процесса реакции.

Гомогенный катализ определяется как каталитическая система, в которой субстрат и катализатор объединяются в одну фазу, в частности жидкую фазу. Универсальная операция гомогенного гидрирования полимера аналогична гетерогенной. Сначала полимер растворяют в подходящем органическом растворителе с образованием гомогенного раствора. Например, бутадиен-нитрильный каучук предпочтительно растворять в хлорбензоле, ацетоне или метилэтилкетоне, тогда как бутадиен-стирольный каучук лучше растворяется в толуоле или циклогексане. После того как раствор полимера приготовлен, катализатор в твердом виде или в виде раствора смешивают с раствором полимера в атмосфере водорода. После завершения процесса гидрирования последующие стадии включают в себя выделение гидрированного полимера и сепарацию и рециркуляцию катализатора, что, безусловно, является намного более трудоемким процессом, чем для гетерогенного катализатора [67].

Большинство работ по гидрированию полимеров связаны с селективным гидрированием ненасыщенных олефиновых С=C-групп в бутадиен-нитрильном каучуке. Использование катализатора Уилкинсона  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  для их гидрирования было запатентовано в середине 70-х годов XX в. компанией Bayer A. G. (ныне Lanxess Inc.) [68]. Первоначальные исследования показали, что  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  является эффективным катализатором гидрирования с превосходной селективностью и может хорошо работать в высококонцентрированных растворах полимера при высоких температурах и давлении. Коммерческие процессы гидрирования БНК с использованием металлов платиновой группы, как правило, оптимизированы с точки зрения минимизации концентрации катализатора относительно полимера. Следовательно, предпочтительные условия работы обычно включают температуры выше 100°C, давления выше 2.7 МПа и концентрации полимера около 2–10 мас%. Также было обнаружено, что для достижения количественного гидрирования С=C-связей в присутствии  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  необходимо добавить избыток свободного  $\text{PPh}_3$  в реакционную смесь [66].

Механизм гомогенного гидрирования БНК на катализаторе Уилкинсона представлен на рис. 1. Несмотря на то что процесс называется гомогенным, он сопровождается переносом водорода из газовой

в жидкую фазу. Рап и Rempel [69] обнаружили, что скорость гидрирования имеет первый порядок по

[Rh], [C=C] в БНК и [H<sub>2</sub>] при низком давлении водорода:

$$R_H = \frac{k'KK'K_1[H_2][Rh][C=C]}{KK_1 + K'[PPh_3] + KK'[H_2][PPh_3] + KK'K_1[H_2] + KK_1K_5[CN] + KK_1K_2K'[H_2][CN]} \cdot 100\%$$

где  $R_H$  — скорость реакции гидрирования;  $k'$  — кинетическая константа скорости;  $K, K', K_1, K_2, K_5$  — константы равновесия.

Данное кинетическое уравнение и механизм могут также описывать гидрирование бутадиенового и бутадиен-стирольного каучука. В таком случае константы равновесия  $K_2$  и  $K_5$  обращаются в нуль.

При использовании полимеров в качестве субстратов одним из преимуществ гомогенных катализаторов перед гетерогенными является их более высокая способность эффективно катализировать реакции. Низкие скорости и низкие выходы, наблюдаемые при использовании гетерогенных катализаторов в таких реакциях, обычно приписывают затруднениям ориентации длинной полимерной цепи на неподвижном активном центре катализатора [70], в то время

как гомогенные каталитические комплексы подвижны, обладают высокой активностью и селективностью [67].

Несмотря на эти превосходства, гомогенные катализаторы значительно реже используются в промышленности, чем гетерогенные. Применение гомогенного катализатора в основном затрудняется при производстве продуктов с высокой экономической ценностью. Как правило, это связано с относительно высокой стоимостью производства гомогенного катализатора и с трудностями, возникающими при отделении катализатора от конечного продукта. Потери катализатора с продуктом приводят к увеличению стоимости производства.

В качестве катализаторов гомогенного гидрирования полимеров используются в основном раство-

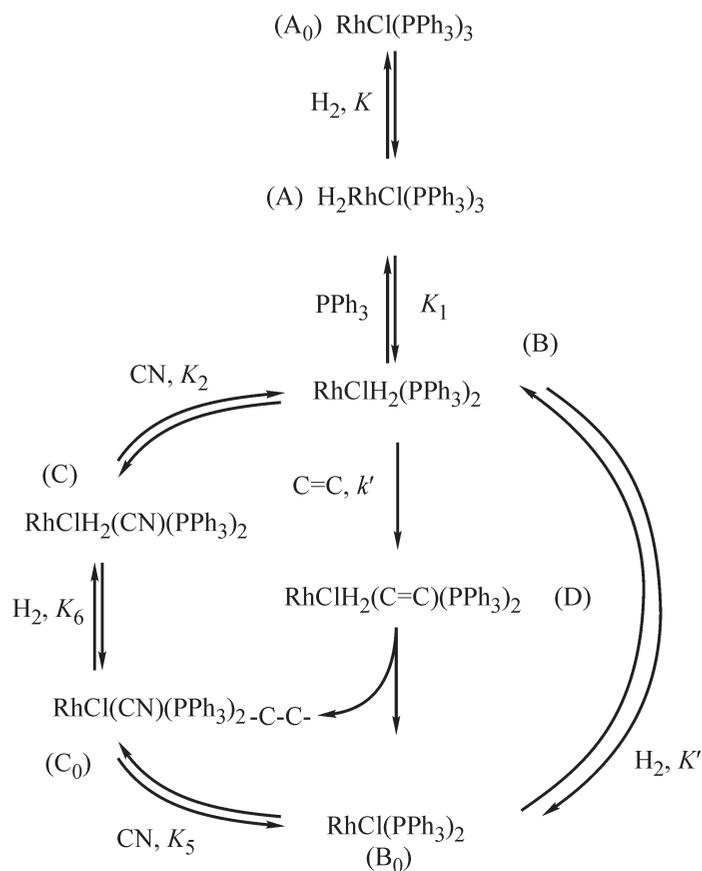


Рис. 1. Механизм гидрирования диеновых полимеров на катализаторе Уилкинсона [69].

Таблица 2

Гидрирование бутадиен-нитрильного каучука на катализаторах на основе благородных металлов [67]

Металл	Недостаток по сравнению с родием	Литературный источник
Рутений	Проблемы деструкции и сшивания при высоких температурах и давлении; С=C-изомеризация; образование неактивной формы Ru-CN при гидрировании БНК	[2, 73, 74]
Осмий	Проблема сшивания на поздних стадиях гидрирования	[72, 75, 76]
Иридий	Низкая конверсия и каталитическая эффективность	[70, 77]
Палладий	Низкая степень гидрирования	[57, 78]

римые комплексы переходных металлов. Благодаря их высокой активности и селективности возможно селективное гидрирование С=C-связи при наличии в полимере других функциональных групп, которые также могут подвергаться гидрированию [71]. В настоящее время единственными коммерчески доступными катализаторами, по-видимому, являются гомогенные комплексы родия, такие как катализатор Уилкинсона и коллоиды палладия, полученные из комплексов Pd(OAc)<sub>2</sub> [72]. Катализаторам на основе родия было уделено наибольшее внимание среди исследованных катализаторов. Катализатор Уилкинсона отличается стабильностью и превосходной селективностью в отношении олефиновых двойных С=C-связей [67, 71].

Помимо использования Rh-комплексов были приняты попытки использования других катализаторов на основе благородных металлов в гидрировании БНК (табл. 2) [67].

Гомогенные катализаторы на основе рутения, осмия, иридия и палладия были также изучены и проявляли высокую активность в гидрировании диеновых полимеров, не содержащих другие функциональные группы, подвергающиеся гидрированию. Так, степень гидрирования триблок-сополимера стирол-изопрен-стирол на Pd(OAc)<sub>2</sub> составила около 90 мол% за 1 ч при температуре 60°C и давлении водорода 1.4 МПа в смеси хлороформ-ацетон [79]. Hinchiranan и др. [80] изучали кинетику гидрирования натурального каучука на катализаторе OsHCl(CO)(O<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Данный катализатор оказался эффективным в гидрировании натурального каучука, растворенного в монохлорбензоле. Степень гидрирования составила более 90% при температуре 140°C, давлении 2.76 МПа за 10 мин. В работе [81] степень гидрирования *cis*-1,4-полиизопрена в моно-, ди-, трихлорбензоле и дихлорметане на [Ir(COD)py(PCy<sub>3</sub>)PF<sub>6</sub>] составила более 95% за 30–40 мин, а степень гидрирования натурального

каучука в моно- и дихлорбензоле на этом же катализаторе составила более 90% за 1–1.5 ч при температуре 130°C, давлении водорода 2.76 МПа. При более высоких давлениях водорода наблюдалась сшивка молекул полимера. Рутениевый аналог катализатора Уилкинсона проявил высокую активность в гидрировании раствора бутадиен-стирольного каучука в толуоле [82]. Степень гидрирования полимера достигала 100% за 12 ч при температуре 100°C и давлении водорода 5.88 МПа.

Помимо исследований в области гидрирования полимеров на металлах платиновой группы также существуют работы по гомогенному гидрированию на катализаторах типа Циглера-Натта с использованием хелатных комплексов никеля и кобальта и алкилами металлов I, II, IIIA группы. Изучением данных катализаторов широко занимались до 1980 г. Их применение ограничивается в основном гидрированием полибутадиена [83, 84], полиизопрена [83, 85], бутадиен-стирольного каучука [86–88] и сополимеров изопрена и стирола [89]. Условия гидрирования на данных катализаторах являются довольно мягкими, так как такие системы могут катализировать побочные процессы, например, при гидрировании БСК также может гидрироваться ароматическое кольцо. Преимуществом катализаторов типа Циглера-Натта перед гомогенными катализаторами на основе платиновых металлов является невысокая стоимость. Подобрать правильно сырье и условия гидрирования, можно добиться высокой селективности процесса.

В последнее время значительное внимание уделяется гидрированию латексов [90], которое представляет собой постполимеризационный процесс непосредственного гидрирования частиц ненасыщенного полимера в стабильной эмульсии, предпочтительно в водной среде (рис. 2).

Впервые о гидрировании латекса БНК сообщил Weinstein [91] в 1984 г. Гидрирование прово-

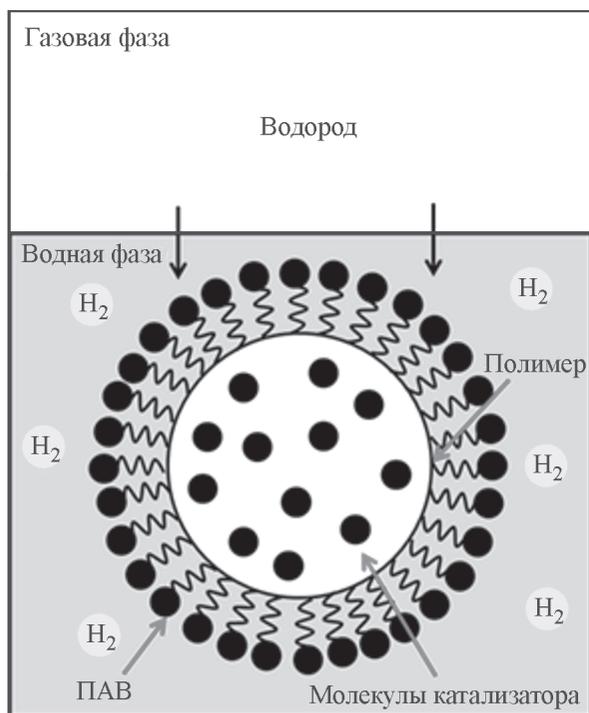


Рис. 2. Диаграмма трехфазного гидрирования ненасыщенного полимера [90].

дилось с использованием катализатора Уилкинсона при 70–75°C и начальном давлении водорода 0.24–0.275 МПа, однако продукт гидрирования представлял собой сополимер акрилонитрил–этилэтилен–тетраметилен, а не гидрированный БНК. Современный коммерческий процесс гидрирования диеновых латексов БНК, БСК, изопренового и бутадиенового каучука представляет собой процесс гидрирования в растворе, который обычно начинается с выделения каучука из его исходного латекса и последующей очистки. Такой способ ведет к удорожанию процесса по сравнению с непосредственным гидрированием латекса, а также создает экологические проблемы. Гидрирование ненасыщенного полимера в латексе позволяет избежать утомительных стадий растворения и разделения, связанных с гидрированием раствора, а также ограничить использование нежелательных химических растворителей и минимизировать химические отходы [90].

### Безводородное гидрирование

К вариантам гидрирования ВМС без использования газообразного водорода можно отнести каталитическое гидрирование в присутствии доноров водорода, а также некаталитические процессы восстановления диимидом. К донорам водорода отно-

сятся муравьиная кислота и формиаты, лимонен, тетралин, циклогексен, индилиин, бензиловый спирт и др.; процесс ведут в присутствии традиционных катализаторов либо нанесенных частиц металла [92, 93]. Достаточно подробно изучено гидрирование бутадиен-стирольного каучука в лимонене на катализаторе Pd/C [94]. Процесс проводили при атмосферном давлении и температуре кипения лимонена (176°C), ароматические кольца в этих условиях не гидрировались, а степень гидрирования двойных связей оказалась относительно невысокой — 70%. В целом подобные процессы представляют скорее научный интерес и малоэффективны при промышленной реализации.

Некаталитическое безводородное гидрирование является более дешевым процессом по сравнению с каталитическим гидрированием с использованием переходных металлов [95]. Безводородное гидрирование ненасыщенных полимеров чаще всего проводится с использованием диимида, полученного *in situ* из гидразин гидрата или *n*-толуолсульфонилгидразида. Реже используются другие арилсульфонилгидразиды [96, 97], азодикарбоксилат калия [95, 96]. Степень гидрирования полимеров при использовании такого процесса может составлять более 90% [95, 98–103]. Побочно протекает сшивка полимера, степень которой минимизируют с помощью добавления гидрохинона [99, 104], *N,N*-диметилдитиокарбамата натрия [98] и *n*-трет-бутилпирокатехола [98], Irganox [104] и ряда других добавок [103].

При использовании гидразин гидрата в качестве источника диимида требуется наличие окислителя. В качестве него чаще всего используется пероксид водорода. Процесс протекает следующим образом [98, 105]:



Помимо реакций (1), (2) в системе могут также протекать и другие [105, 106]:



При использовании вместо пероксида водорода других окислителей процесс получения диимида из гидразина протекает аналогично [101, 104]. Для активации и ускорения реакции получения диимида из гидразина в разных работах используются ионы меди

$\text{Cu}^{2+}$  [106, 108], железа  $\text{Fe}^{3+}$  [98], селен [104, 109, 110] и борная кислота [99, 102, 105, 107]. Процесс проводят при температурах 30–70°C. В этих условиях наблюдается селективное гидрирование двойных связей.

При использовании *n*-толуолсульфонилгидразида требуется нагревание, под действием которого происходит разложение на диимид и *n*-толуолсульфонокислоту [95]. Впервые *n*-толуолсульфонилгидразид в качестве источника диимида использовали для гидрирования двойных связей в поливинилхлориде. Гидрирование с использованием *n*-толуолсульфогидразида обычно проводят при повышенных температурах (110–160°C) в высококипящих ароматических растворителях. При этих температурах происходит разложение прекурсора и гидрирование двойных связей [2]. Некаталитическое гидрирование с использованием *n*-толуолсульфогидразида более применимо для диеновых полимеров, в которых отсутствуют другие функциональные группы, которые также могут подвергаться гидрированию. Так, например, при гидрировании эпоксицированного натурального каучука наблюдалось частичное раскрытие эпоксидных колец [111], а при гидрировании карбоксилированного натурального и синтетического каучуков наблюдалось декарбоксилирование 34 и 42% соответственно [100].

### Отличительные характеристики гидрированных полимеров

Гидрирование является одним из наиболее эффективных способов модифицирования полимеров, так как позволяет повысить их окислительную и химическую стабильность, механические свойства, уменьшить газопроницаемость [2, 3, 112, 113]. При

гидрировании двойных связей также повышается устойчивость к действию озона, сероводорода, кислот, нефтепродуктов. Наряду с этим заметно повышается термостойкость, что показано в табл. 3 на примере нескольких полимеров [2]. Единственный фактор, сдерживающий более широкое применение гидрированных полимеров, — их высокая себестоимость [66]. Далее в разделе будут охарактеризованы свойства гидрированных ВМС отдельно для каждого типа полимеров.

*Природный каучук.* Гидрирование природного каучука, характеризующегося неудовлетворительной термической стабильностью, позволяет существенно повысить температуру начала разложения (табл. 3) и энергию активации термического разложения (со 179 до 236 кДж·моль<sup>-1</sup>) [114], причем температура начала разложения повышается с увеличением степени гидрирования [113]. При этом композиты, содержащие гидрированный и негидрированный каучук, имеют температуру начала разложения негидрированного каучука, поскольку эти полимеры несовместимы в смеси [114].

С увеличением степени гидрирования ожидаемо повышается озоностойкость каучука, выражаемая количеством и глубиной трещин после воздействия озона [115]. Температура стеклования каучука незначительно увеличивается со степенью гидрирования ввиду уменьшения числа двойных связей и гибкости макромолекулы [113]. Существенно возрастает устойчивость полимера к низким температурам. Данное свойство для натурального каучука обуславливается его способностью к кристаллизации — при кристаллизации материал становится хрупким. На рис. 3 отображено изменение во времени объема каучуков при выдерживании при температуре –25°C [113]. Уменьшение объема свидетельствует о кристалли-

Таблица 3

Сравнительная характеристика термостойкости исходных и гидрированных полимеров [2]

Полимер	Температура начала разложения, °C	Максимальная температура разложения, °C
Природный каучук	361	387
Гидрированный природный каучук	420	449
Бутадиен-стирольный каучук	397	445
Гидрированный бутадиен-стирольный каучук	430	473
Бутадиен-нитрильный каучук	400	433–476
Гидрированный бутадиен-нитрильный каучук	445	495

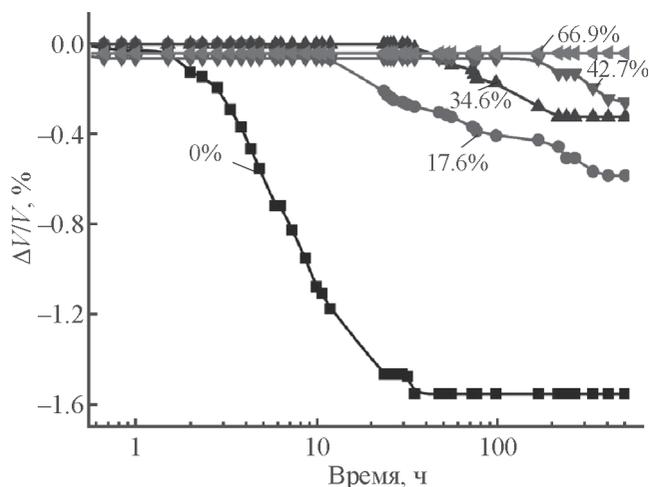


Рис. 3. Изменение объема при температуре  $-25^{\circ}\text{C}$  для природного каучука с разной степенью гидрирования (см. значения на кривых) [113].

зации. Как видно, кристаллизация негидрированного каучука происходит в течение 7 ч, каучука со степенью гидрирования 34.6% — за 33 ч, 42.7% — за 167 ч. Объем каучука со степенью гидрирования 66.9% практически не изменяется, что говорит об отсутствии кристаллизации и отличной устойчивости к низким температурам. Данный факт можно объяснить нарушением регулярной структуры молекулы каучука при частичном гидрировании, в результате чего способность к кристаллизации теряется.

**Бутадиен-нитрильный каучук.** Гидрированный бутадиен-нитрильный каучук отличается от исходного полимера целым рядом эксплуатационных характеристик: исключительной устойчивостью к углеводородам, озону, кислороду, высокой устойчивостью к истиранию даже при повышенных температурах, способностью сохранять эластичность даже после воздействия высоких температур [66]. Указанные характеристики определяются степенью гидрирования, содержанием звеньев акрилонитрила и молекулярной массой [116]. При гидрировании БНК в первую очередь насыщаются боковые винильные группы, затем — 1,4-связи  $\text{C}=\text{C}$  в основной цепи. При степени гидрирования 44% в молекуле остаются только 1,4-связи  $\text{C}=\text{C}$  [117].

Остаточное содержание двойных связей оказывает непосредственное влияние на поведение БНК при низких температурах. По одним данным [118], температура стеклования  $T_g$  гидрированного БНК выше, чем исходного. По другим данным [119], зависимость нелинейная, и  $T_g$  определяется одновременно степенью гидрирования и содержанием звеньев акрилонитрила. Так, при невысоком содержании акрило-

нитрила (до 28%)  $T_g$  гидрированного полимера выше, чем исходного. В случае содержания звеньев акрилонитрила в интервале 34–37%  $T_g$  имеет минимум при некоторой степени гидрирования, при этом  $T_g$  гидрированного полимера выше или равна  $T_g$  исходного. При высоком содержании акрилонитрила  $T_g$  немного снижается с увеличением степени гидрирования. Данный эффект объясняется потерей гибкости цепи при высоком содержании акрилонитрила, в результате чего  $T_g$  мало зависит от степени гидрирования. При низком содержании акрилонитрила гидрирование уменьшает гибкость изначально подвижной цепи и  $T_g$  повышается. Увеличение степени гидрирования выражается в уменьшении температуры хрупкости (рис. 4) [119], что, как и в случае природного каучука, можно объяснить потерей способности к кристаллизации.

Отсутствие двойных связей  $\text{C}=\text{C}$  предопределяет химическую стойкость гидрированного БНК к  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , углеводородам [2], хлороформу [120]. В качестве примера в табл. 4 приведен анализ изменения характеристик БНК с разной степенью гидрирования после воздействия минерального масла в течение 168 ч при  $150^{\circ}\text{C}$  [2]. Как видно, с увеличением степени гидрирования предел прочности на разрыв мало изменяется после воздействия масла. Однако гидрированные полимеры склонны к большему набуханию в масле.

При гидрировании механические свойства немного улучшаются. Так, для сернистых вулканизатов исходного и гидрированного БНК (степень гидрирования 93%) прочность на разрыв составляет 20.5 и 22.3 МПа соответственно, модуль упругости при 100%-ном удлинении — 3.4 и 5.9 МПа [2].

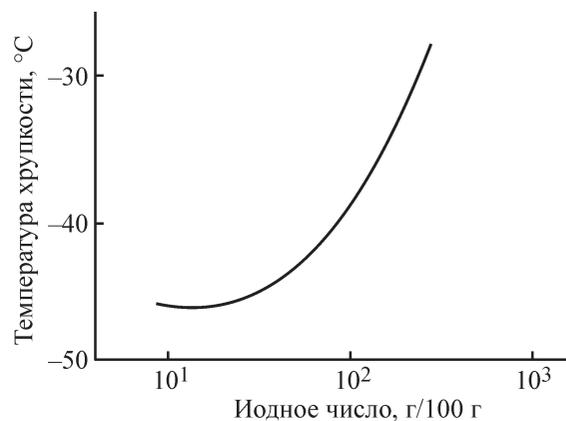


Рис. 4. Зависимость температуры хрупкости БНК от иодного числа (содержание звеньев акрилонитрила 37%) [119].

Таблица 4

Изменение механических свойств пероксидных вулканизатов бутадиен-нитрильного каучука под действием минерального масла [2]

Показатель	БНК	Гидрированный БНК со степенью гидрирования, %			
		93	95	99	99.5
До выдерживания в масле					
Твердость по Шору А	75	78	80	79	81
Модуль упругости при 100%-ном удлинении, МПа	7.6	8.3	9.2	5.9	7.6
Прочность на разрыв, МПа	20.7	22.1	23.0	23.4	21.5
Предельное удлинение, %	190	220	220	270	250
После выдерживания в масле					
Абсолютное изменение твердости по Шору А	-1	-9	-6	-10	-13
Абсолютное изменение модуля упругости при 100%-ном удлинении, МПа	-	+1	0	-27	-26
Абсолютное изменение прочности на разрыв, МПа	-67	-1	-10	-9	-4
Предельное удлинение, %	190	220	220	270	250
Изменение объема, %	+13	+17	+12	+19	+17

Механические свойства гидрированного БНК сохраняются не только при воздействии нефтепродуктов и агрессивных газов, но и при термическом воздействии. Так, относительное растяжение гидрированного БНК после выдерживания на воздухе при повышенной температуре изменяется в меньшей степени, чем исходного каучука [121]. В целом повышение устойчивости к окислительному и термическому воздействию достигается путем увеличения степени гидрирования и содержания звеньев акрилонитрила. Изменение свойств полимера происходит двумя путями: либо вследствие деструкции цепей и уменьшения молекулярной массы, либо как результат сшивки с увеличением молекулярной массы. В первом случае наблюдается термическая деструкция. Данный путь характерен для полимеров с высокой степенью гидрирования, высокой молекулярной массой и низким содержанием звеньев акрилонитрила. Деграция с увеличением молекулярной массы характерна для БНК с высоким остаточным содержанием связей С=С, вследствие чего происходит присоединение кислорода по двойным связям и сшивка цепей. Например, БНК со степенью гидрирования 85% может быть стабилен при 190°C, но при 250–260°C происходит интенсивная сшивка и увеличение вязкости по Муни [116].

Гидрирование повышает совместимость БНК с другими полимерами — полиэтиленом [122], поливинилхлоридом (ПВХ) [123]. Считается, что в результате гидрирования повышается подвижность сегментов *транс*-1,4, что усиливает взаимодействие молекул БНК с ПВХ. В отличие от негидрированного БНК, несовместимого с полиэтиленом, смеси гидрированного БНК и полиэтилена ведут себя как термопласты, не проявляют признаков несовместимости и отличаются улучшенными механическими свойствами [122]. Даже после термического воздействия почти все механические свойства смесей сохраняются. То же самое можно отметить и в отношении смесей с ПВХ (табл. 5).

*Полистирол и сополимеры стирола.* Гидрированный полистирол (полициклогексилэтилен, ПЦГЭ) характеризуется повышенной устойчивостью к действию высоких температур, окислителей и УФ-излучения, пониженным коэффициентом фотоупругости [124] (табл. 6).

Температура стеклования ПЦГЭ, согласно одним данным [125], ниже, чем у исходного полистирола вследствие нарушения  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия бензольных колец. Тем не менее другие работы [124, 126–131] свидетельствуют об обратном —  $T_g$  ПЦГЭ выше, чем у полистирола, и нелинейно повышается

Таблица 5

Изменение механических свойств смесей бутадиен-нитрильного каучука с полиэтиленом и с поливинилхлоридом после выдерживания при температуре 150°C [91]

Показатель	БНК/полиэтилен	Гидрированный БНК/полиэтилен	БНК/ПВХ	Гидрированный БНК/ПВХ
До температурного воздействия				
Прочность на разрыв, МПа	1.02	5.6	6.8	7.4
Предельное удлинение, %	110	420	650	560
Необратимая деформация, %	20	18	29	24
После выдерживания при 150°C в течение 80 ч				
Прочность на разрыв, МПа	Разрушение смеси	4.1	7.0	7.5
Предельное удлинение, %	То же	280	118	200
Необратимая деформация, %	» »	8	20	16

с увеличением степени гидрирования. Данные, полученные авторами [125], могут быть обусловлены применением при гидрировании декалина — высококипящего растворителя, не полностью отгоняемого от продукта и приводящего к снижению  $T_g$ . Температура стеклования почти не увеличивается до степени гидрирования 50%, после чего наблюдается ее резкий рост (рис. 5) [126, 127].

При невысокой степени гидрирования полимер представляет собой сополимер стирола с винилциклогексаном нерегулярного строения, и  $T_g$  опреде-

ляется наличием звеньев полистирола. При значительной степени гидрирования циклогексановые кольца стерически затрудняют движение цепи и ее упаковку в отличие от плоских бензольных колец. В циклогексановом кольце атомы углерода находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, а само кольцо имеет конформацию «кресло» и занимает больший объем, чем фенильный заместитель. Увеличение объема заместителя требует большей энергии для движения цепей [132], уменьшает их подвижность, что и ведет к увеличению  $T_g$  [126, 128, 130]. По мнению авторов

Таблица 6

Физико-химические характеристики полистирола и полициклогексилэтилена [124]

Показатель	ПЦГЭ	Полистирол
Температура стеклования, °C	147	106
Плотность, г·см <sup>-3</sup>	0.947	1.060
Теплоемкость при 25°C, Дж·г <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	2.0	1.2
Светопроницаемость, %	91	91
Поглощение воды при 23°C в течение 24 ч, %	0.025	0.060
Коэффициент теплового расширения, мкм·м <sup>-1</sup> ·град <sup>-1</sup>	64	69
Коэффициент Пуассона	0.343	0.337
Модуль упругости при изгибе при 25°C, ГПа	2.8	3.1
Молекулярная масса клубка	40000	13309
Коэффициент фотоупругости, 10 <sup>-12</sup> , 1/Па	-200	-4700

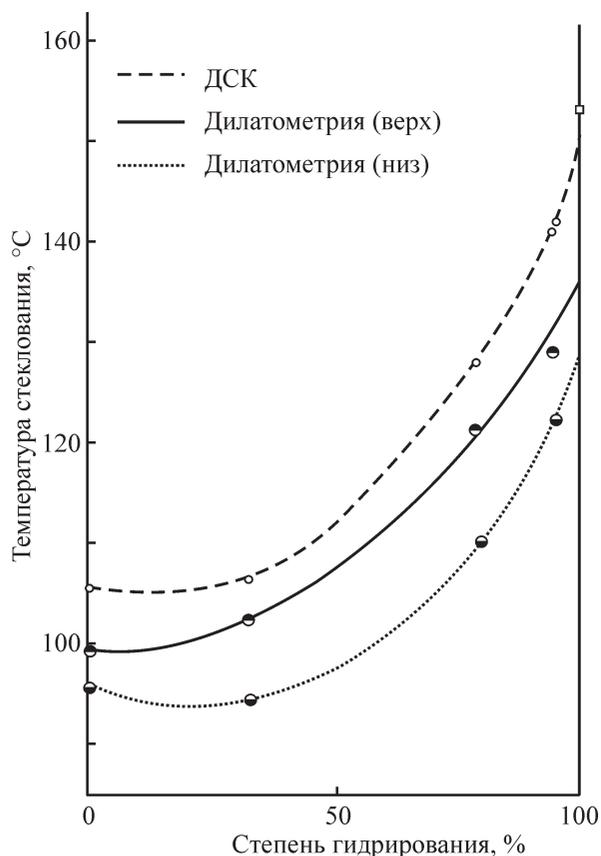


Рис. 5. Зависимость температуры стеклования от степени гидрирования полистирола [96].

[126], наличие громоздкого заместителя затрудняет упаковку цепей, что ведет к снижению плотности, отмечаемому в работах [124, 126]. Таким образом, уменьшение подвижности цепей из-за громоздкой циклогексильной группы сильнее влияет на свойства полимера, чем  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия фенильных заместителей [131].

В то же время наличие громоздких циклогексильных заместителей позволяет разместить в одном клубке больше цепей, что выражается в увеличении средней молекулярной массы клубка  $M_e$  относительно полистирола (табл. 6) [124, 130]. Другими словами, по мнению авторов [124, 130], за счет наличия циклогексильных заместителей достигается более плотная упаковка цепей, выражающаяся в увеличении  $M_e$  и хрупкости полимера, а также числа атомов углерода в цепи между переплетениями.

По данным [132], объемный циклогексильный заместитель препятствует кристаллизации при значении степени гидрирования от 23 до 61%. Полностью гидрированный ПЦГЭ, однако, способен к кристаллизации. Гидрированные бутадиен-стирольные каучуки имеют большую долю кристаллической фазы по

сравнению с негидрированными благодаря наличию цепей  $(CH_2)_{>6}$  [133].

Механические свойства как полистирола, так и сополимеров стирола с диенами улучшаются с повышением степени гидрирования [2, 134]. Так, для бутадиен-стирольного каучука наблюдается резкое увеличение прочности на разрыв при степени гидрирования выше 60% (рис. 6) [2]. Отмечается [134] сохранение высокой прочности на разрыв после термического воздействия на гидрированные сополимеры.

*Полибутадиен, полиизопрен и другие полимеры.* Температура стеклования полибутадиена, по одним данным [135], не зависит от степени гидрирования и приближается к значениям для исходного полимера. По другим данным [66], для блок-сополимеров 1,4- и 1,2-бутадиена  $T_g$  при гидрировании повышается. Согласно [135], исходный и частично гидрированный полибутадиен имеют близкие температуры плавления, лишь полимер со степенью гидрирования 100% имеет чуть большую (примерно на  $3^\circ$ ) температуру плавления, что обусловлено более жесткой структурой молекулы, не содержащей двойных связей. Важно отметить, что смеси исходного и частично гидрированного полибутадиена со степенью гидрирования 12–89% несовместимы.

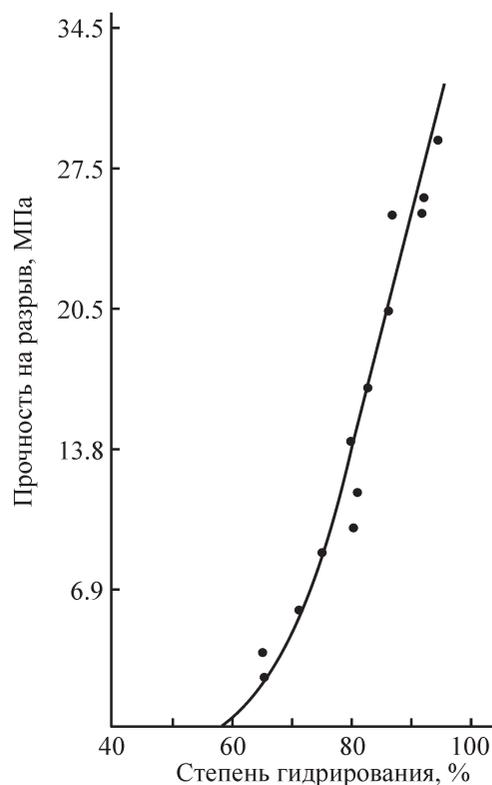


Рис. 6. Зависимость прочности на разрыв от степени гидрирования бутадиен-стирольного каучука [2].

Гидрирование существенно увеличивает прочность на разрыв и относительное удлинение при разрыве. Так, для гидрированного блок-сополимера 1,4- и 1,2-бутадиена (степень гидрирования 100%,  $M_n$  1,4-блока — 94 000,  $M_n$  1,2-блока — 294 000) прочность на разрыв составляет 4.31 МПа, относительное удлинение — 950%, для исходного полимера — соответственно 0.83 МПа и 100% [66].

Гидрированный полиизопрен по свойствам аналогичен эквимоллярным сополимерам этилена и пропилена регулярной структуры и имеет такие же значения температуры стеклования, плотности, температурного коэффициента вязкости, характеристической вязкости [112]. Однако гидрированный полиизопрен не способен к кристаллизации.

К прочим гидрированным полимерам относятся различные сополимеры стирола, в том числе с алкилметакрилатами [136, 137], проявляющие повышенную прочность на разрыв; полимеры эндо-дициклопентадиена с частичным раскрытием цикла [138], кетон-формальдегидные смолы [10–13].

### Применение гидрированных полимеров

Наиболее широко применяются гидрированные БНК, сополимеры стирола с диенами и ПЦГЭ. Гидрированные полибутадиен и полиизопрен ввиду сходства ряда характеристик с полиэтиленом и сополимерами этилена и пропилена и высокой стоимости применяются крайне редко.

Гидрированный бутадиен-нитрильный каучук благодаря исключительной устойчивости к углеводородам находит применение в нефтедобывающей промышленности при изготовлении уплотнений, шлангов, вкладышей подшипников, тарелок клапанов [2, 66, 139]. Устойчивость к нефтепродуктам и

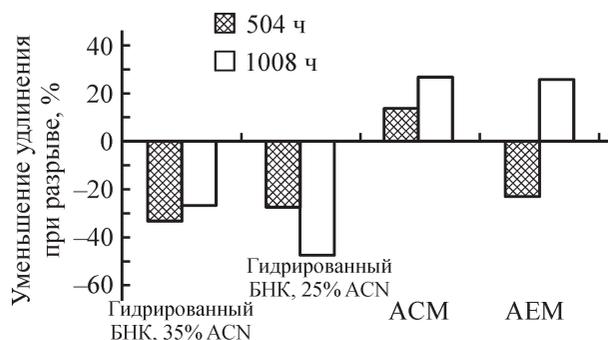


Рис. 7. Изменение удлинения при разрыве гидрированного БНК, полиакрилата и сополимера этилена с акрилатом после выдерживания в моторном масле в течение 504 и 1008 ч при температуре 150°C [111].

повышенной температуре, отличные прочностные свойства делают гидрированный БНК подходящим материалом для автомобильной промышленности. Из него изготавливают трубопроводы топливной системы, гидросистемы, трансмиссии, уплотнения и диафрагмы коробок передач, насосов, систем кондиционирования [66, 140, 141]. На рис. 7 приведено сравнение маслостойкости гидрированного БНК, полиакрилата (АСМ) и сополимера этилена и акрилата (АЕМ) [142]. Как видно, после выдерживания в масле в течение 1008 ч прочностные свойства гидрированного БНК сохраняются, так же как у АЕМ, чего нельзя сказать в отношении полиакрилата. Однако для гидрированного БНК в отличие от АЕМ характерна высокая устойчивость к истиранию, что делает его незаменимым при производстве конвейерных лент, ремней привода [2]. Так, гидрированный БНК с содержанием звеньев акрилонитрила (АСН на рис. 7) 45% по износостойкости в 1.75 раза превосходит БНК, в 2 раза — сополимер эпихлоргидрина и этиленоксида, в 2.5 раза — полиакрилат [142].

Повышенная устойчивость к ионизирующему излучению и водяному пару определяет применение гидрированного БНК в атомной энергетике при изготовлении уплотнений и изоляции кабелей [2], а высокая химическая стойкость [143] — в военной промышленности при изготовлении мягких резервуаров для ракетного топлива [2].

Сернистые вулканизаты гидрированного БНК отличаются пониженным теплонакоплением, остаточной деформацией при сжатии, повышенной механической прочностью [144], пероксидные вулканизаты — повышенной прочностью и термостойкостью и могут применяться при изготовлении кабелей, ремней привода, облицовки валов [145]. Гидрированный БНК может использоваться в виде композитов с хлорпарафином [146] — при получении адгезивов, органических покрытий, с резорцинол-формальдегидной смолой — при получении промоторов адгезии [147]. Для усиления гидрированного каучука предлагаются техуглерод [148], углеродные нанотрубки [149], натрий-алюмосиликат [150], оксид кремния с привитым поливинилпирролидоном [151].

Гидрированные БНК выпускаются под коммерческими названиями Zetpol и Therban разных марок, различающихся степенью гидрирования, содержанием звеньев акрилонитрила и вязкостью по Муни. Также под названиями Zeoforte и Therban выпускается несколько модифицированных акрилатами гидрированных БНК, а также карбоксилированный каучук [142]. Патентованы [152] аддукты частично гидрированного БНК с хлором и бромом.

*Гидрированные полистирол и сополимеры стирола.* ПЦГЭ и гидрированные сополимеры стирола благодаря атмосферостойкости, износостойкости применяются в автомобилестроении, при сооружении крыш и дорог [2]. Гидрированные сополимеры стирола с бутадиеном или изопреном широко используются как загущающие присадки к маслам, повышающие индекс вязкости [5, 153–155]. При этом, как правило, синтезируют полимеры звездобразной структуры с невысоким содержанием стирола. Ввиду специфичности свойств данных полимеров и сложной зависимости поведения в масле от структуры и степени гидрирования указанный класс гидрированных полимеров будет рассмотрен в отдельном обзоре.

Высокая температура стеклования и пониженный коэффициент фотоупругости ПЦГЭ делают его идеальным материалом при изготовлении оптических дисков, линз, пленок и в целом материалов для оптики [124, 156, 157]. Отсутствие ароматических фрагментов и токсичности позволяет применять ПЦГЭ в пищевой, медицинской и фармацевтической промышленности [2, 158]. Кроме того, гидрированный бутадиен-стирольный каучук применяется при изготовлении термопластичных композиций, содержащих полипропилен, пластификаторы и стабилизаторы [159].

### Заключение

В заключение можно перечислить проблемы промышленного производства и перспективы развития научных исследований в области гидрирования полимеров. Высокая себестоимость гидрированных полимеров сдерживает их широкое применение, несмотря на отличные эксплуатационные характеристики. Решением этой проблемы является поиск эффективных катализаторов и целенаправленный синтез макропористых носителей, причем в данном случае требуется научно обоснованный подход к выбору размера пор исходя из размера полимерных клубков в конкретной системе (растворитель, концентрация, температура, средняя молекулярная масса полимера). Перспективны блочные и корочковые катализаторы, однако до сих пор они почти не рассматривались применительно к гидрированию высокомолекулярных соединений. Нананесенные наноразмерные катализаторы, безусловно, представляют интерес по ряду причин, которые обсуждались в соответствующем разделе. Однако необходимо создание научного задела для их применения, в частности решение задачи целенаправленного синтеза частиц оптимального раз-

мера и собственно выявление оптимального размера частиц для гидрирования определенных полимеров, а также решение проблемы отделения катализатора от продуктов.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза РАН.

### Конфликт интересов

Соавтор Максимов А. Л. заявляет, что является главным редактором «Журнала прикладной химии», у остальных соавторов конфликт интересов отсутствует.

### Информация об авторах

*Петрухина Наталья Николаевна*, к.т.н., ст.н.с. ИХХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6125-902X>

*Голубева Мария Андреевна*, м.н.с. ИХХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3741-7833>

*Максимов Антон Львович*, д.х.н., профессор РАН, директор ИХХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

### Список литературы

- [1] *Esneault C. P., Hahn S. F., Meyers G. F.* // Developments in Block Copolymer Science and Technology / Ed. I. W. Hamley. John Wiley & Sons, Ltd, 2004. P. 341–361.
- [2] *Singha N. K., Bhattacharjee S., Sivaram S.* // Rubber Chem. Technol. 1997. V. 70. P. 309–367.
- [3] *Jones R. V., Moberly C. W., Reynolds W. B.* // Ind. Eng. Chem. 1953. V. 45. N 5. P. 1117–1122.
- [4] *Анисимов Б. Ю., Дыкман А. С., Имянитов А. С., Поляков С. А.* // Каучук и резина. 2007. № 2. С. 32–38.
- [5] *Stanciu I.* // J. Sci. Arts. 2017. N 4 (41). P. 771–778.
- [6] Pat. US 5164457 (publ. 1992). Method for hydrogenating nitrile group-containing unsaturated copolymer.
- [7] Pat. US 3598886 (publ. 1971). Hydrogenated block copolymers.
- [8] *Rosedale J. H., Bates F. S.* // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 3542–3545.
- [9] *Nakatani H., Nitta K., Uozumi T., Soga K.* // Polymer. 1999. V. 40. P. 1623–1626.
- [10] Pat. US 4960840 (publ. 1990). Epoxidized modified acetophenone/formaldehyde resins.
- [11] Pat. applications US 20090012245 (publ. 2009). Carbonyl hydrogenated ketone aldehyde resins,

- devoid of formaldehyde, based on formaldehyde and associated production method.
- [12] Pat. US 4542194 (publ. 1985). Naphtha-soluble, hydrogenated alkyl aryl ketone/formaldehyde resins and process for their production.
- [13] Pat. applications US 20070123661 (publ. 2007). Utilization of radiohardenable resins based on hydrogenated ketone and phenol aldehyde resins.
- [14] *Takenaka K., Kato K., Hattori T., Hirao A., Nakahama S.* // *Macromolecules*. 1990. V. 23. P. 3619–3625.
- [15] *Liao C. X., Weber W. P.* // *Polym. Bull*. 1993. V. 31. P. 305–309.
- [16] *Coca J., Rosal R., Diez F. V., Sastre H.* // *J. Chem. Tech. Biotechnol*. 1992. V. 53. P. 365–371.
- [17] *Sae-Ma N., Praserttham P., Panpranot J., Chaemchuen S., Dokjamp S., Suriye K., Rempel G. L.* // *J. Appl. Polym. Sci*. 2010. V. 117. P. 2862–2869.
- [18] *Kim J. K., Ryu D. Y., Lee K. H.* // *Polymer*. 2000. V. 41. P. 5195–5205.
- [19] *Туторский И. А., Новиков С. В., Догадкин Б. А.* // *Успехи химии*. 1967. Т. 36. Вып. 11. С. 2026–2051 [*Tutorskii I. A., Novikov S. V., Dogadkin B. A.* // *Russ. Chem. Rev*. 1967. V. 36. N 11. P. 881–893].
- [20] *McGrath M. P., Sal E. D., Tremont S.* // *J. Chem. Rev*. 1995. V. 95. P. 381–398.
- [21] *Антонов С. В., Петрухина Н. Н., Пахманова О. А., Максимов А. Л.* // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 6. С. 605–623 [*Antonov S. V., Petrukhina N. N., Pakhmanova O. A., Maksimov A. L.* // *Petrol. Chem*. 2017. V. 57. N 12. P. 983–1001].
- [22] *Хаджиев С. Н.* // *Наногетероген. катализ*. 2016. Т. 1. № 1. С. 3–18 [*Khadzhiiev S.N.* // *Petrol. Chem*. 2016. V. 56. N 6. P. 465–479].
- [23] *Хаджиев С. Н.* // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. № 1. С. 3–16 [*Khadzhiiev S. N.* // *Petrol. Chem*. 2011. V. 51. N 1. P. 1–15].
- [24] *Shirai M., Torii K., Arai M.* // *Studies Surface Sci. Catal*. 2000. V. 130. P. 2105–2110.
- [25] *Xu D., Carbonell R. G., Kiserow D. J., Roberts G. W.* // *Ind. Eng. Chem. Res*. 2003. V. 42. P. 3509–3515.
- [26] *Ness J. S., Brodil J. C., Bates F. S., Hahn S. F., Hucul D. A., Hillmyer M. A.* // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 602–609.
- [27] *Dong L.B., Turgman-Cohen S., Roberts G. W., Kiserow D.* // *J. Ind. Eng. Chem. Res*. 2010. V. 49. P. 11280–11286.
- [28] *Gehlsen M. D., Bates F. S.* // *Macromolecules*. 1993. V. 26. P. 4122–4127.
- [29] *Chang J., Huang S.* // *Ind. Eng. Chem. Res*. 1998. V. 37. P. 1220–1227.
- [30] *Gehlsen M. D., Weimann P. A., Bates F. S., Harville S., Mays J. W., Wignall G. D.* // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys*. 1995. V. 33. P. 1527–1536.
- [31] Pat. US 6399538 (publ. 2002). Process for hydrogenating unsaturated polymers.
- [32] Pat. applications US 20110098412 (publ. 2015). Partially hydrogenated polymer and method thereof.
- [33] Pat. US 5654253 (publ. 1997). Process for hydrogenating aromatic polymers.
- [34] Pat. US 5700878 (publ. 1997). Process for hydrogenating aromatic polymers.
- [35] Pat. US 5612422 (publ. 1997). Process for hydrogenating aromatic polymers.
- [36] Pat. US 5352744 (publ. 1994). Method for hydrogenating polymers and products therefrom.
- [37] Pat. US 4384081 (publ. 1983). Process for production of hydrogenated conjugated diene polymers.
- [38] Pat. US 5378767 (publ. 1995). Fixed bed hydrogenation of low molecular weight polydiene polymers.
- [39] *Carmody W. H., Kelly H. E., Sheenan W.* // *Ind. Eng. Chem*. 1940. V. 32. N 5. P. 684–692.
- [40] Pat. US 2416904 (publ. 1947). Method of hydrogenating coumarone-indene resin.
- [41] *Lujun Y., Dahao J., Jiao X., Lei M., Xiaonian L.* // *China Petrol. Proc. Petrochem. Technol*. 2012. V. 14. N 3. P. 83–89.
- [42] Pat. US 4853441 (publ. 1989). Process for hydrogenating nitrile group-containing unsaturated polymers.
- [43] *Helbig M., Inoue H., Vogl O.* // *J. Polym. Sci: Polym. Symp*. 1978. V. 63. P. 329–342.
- [44] *Rui Zou, Cui Li, Liqun Zhang, Dongmei Yue* // *Catal. Commun*. 2016. V. 81. P. 4–9.
- [45] *Han K., Zuo H., Zhu Z., Cao G., Lu C., Wang Y.* // *Ind. Eng. Chem. Res*. 2013. V. 52. P. 17750–17759.
- [46] *Козлов А. И., Грунский В. Н., Беспалов А. В., Кузнецов Л. А., Меркин А. А., Комаров А. А.* // *Успехи в химии и хим. технологии*. 2008. Т. 22. № 2 (82). С. 45–49.
- [47] *Chunjin Ai, Guangbi Gong, Xutao Zhao, Peng Liu* // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng*. 2017. V. 77. P. 250–256.
- [48] Pat. US 4452951 (publ. 1984). Process for hydrogenating conjugated diene polymers.
- [49] *Hucul D. A., Hahn S. F.* // *Adv. Mater*. 2000. V. 12. N 23. P. 1855–1858.
- [50] Pat. US 2416903 (publ. 1947). Method of hydrogenating coumarone-indene resin.
- [51] Pat. US 4337329 (publ. 1982). Process for hydrogenation of conjugated diene polymers.
- [52] Pat. applications US 20040242800 (publ. 2004). Method of hydrogenating conjugated diene polymer, hydrogenation catalyst system, and composition of basic conjugated diene polymer.
- [53] Pat. US 2726233 (publ. 1955). Purification of hydrogenated polystyrene.
- [54] Pat. US 6755963 (publ. 2004). Hydrogenation process for hydrocarbon resins.
- [55] Pat. WO 0042082 (publ. 2000). Hydrogenation process for hydrocarbon resins.
- [56] *Петрухина Н. Н., Захарян Е. М., Корчагина С. А., Нагиева М. В., Максимов А. Л.* // *Наногетероген. катализ*. 2017. Т. 2. № 2. С. 127–135 [*Petrukhina N. N.,*

- Zakharyan E. M., Korchagina S. A., Nagieva M. V., Maksimov A. L. // *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. N 14. P. 1295–1303].
- [57] *Bhattacharjee S., Bhowmick A.K., Avasthi B. N.* // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1992. V. 30. P. 471–484.
- [58] Pat. US 5272202 (publ. 1993). Hydrogenation process of unsaturated, nitrile-group-containing polymer and aqueous emulsion of hydrogenated polymer.
- [59] Pat. US 5164457 (publ. 1992). Method for hydrogenating nitrile group-containing unsaturated copolymer.
- [60] Pat. US 4510293 (publ. 1985). Process for hydrogenating conjugated diene polymers.
- [61] Pat. US 5169901 (publ. 1992). Method for hydrogenating conjugated diene polymer.
- [62] Pat. WO 2005/068512 (publ. 2005). Method for the hydrogenation of unsaturated polymers containing double bonds.
- [63] Pat. EP 0467468 (publ. 1992). Palladium catalyst systems for selective hydrogenation of diene polymers and copolymers.
- [64] Pat. US 7897695 (publ. 2011). Hydrogenation of diene-based polymers.
- [65] *Guo X., Scott P. J., Rempel G. L.* // *J. Mol. Catal.* 1992. V. 72. P. 193–208.
- [66] *McManus N. T., Rempel G. L.* // *J. Macromol. Sci. C.* 1995. V. 35. N 2. P. 239–285.
- [67] *Wang H., Yang L., Rempel G. L.* // *Polym. Rev.* 2013. V. 53. P. 192–239.
- [68] Pat. GB 1558491A (publ. 1980). Hydrogenation of polymers.
- [69] *Pan Q., Rempel G. L.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. V. 39. P. 277–284.
- [70] *Gilliom L. R.* // *Macromolecules.* 1989. V. 22. P. 662–665.
- [71] *Mohammadi N. A., Rempel G. L.* // *J. Mol. Catal.* 1989. V. 50. P. 259–275.
- [72] *Parent J. S., McManus N. T., Rempel G. L.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. V. 79. N 9. P. 1618–1626.
- [73] *Guo X. Y., Rempel G. L.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1997. V. 65. N 4. P. 667–675.
- [74] *Martin P., McManus N. T., Rempel G. L.* // *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 1997. V. 126. P. 115–131.
- [75] *Charmondusit K., Prasassarakich P., McManus N. T., Rempel G. L.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 89. P. 142–152.
- [76] *Madhuranthakam C. M. R., Pan Q., Rempel G. L.* // *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 2009. V. 55. N 11. P. 2934–2944.
- [77] *Gilliom L. R., Honnell K. G.* // *Macromolecules.* 1992. V. 25. P. 6066–6068.
- [78] Pat. US 5652191 (publ. 1997). Palladium catalyst systems for selective hydrogenation of dienes.
- [79] *Bhattacharjee S., Rajagopalan P., Bhowmick A. K., Avasthi B. N.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1993. V. 49. 1971–1977.
- [80] *Hinchiranan N., Prasassarakich P., Rempel G. L.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 100. P. 4499–4514.
- [81] *Hinchiranan N., Charmondusit K., Prasassarakich P., Rempel G. L.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 100. P. 4219–4233.
- [82] *Singha N. K., Sivaram S.* // *Polym. Bull.* 1995. V. 35. P. 121–128.
- [83] *Falk J. K.* // *Makromol. Chem.* 1972. V. 160. P. 291–299.
- [84] *Rachapudy H., Smith G. G., Raju V. R., Greasley W. W.* // *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1979. V. 17. N 7. P. 1211–1222.
- [85] *Gan S. N., Subramaniam N., Yahya R.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. V. 59. P. 63–70.
- [86] *Jamanek D., Wieczorek Z., Leszczyńska I., Skupiński W.* // *Polimery-W.* 2011. V. 56. N 4. P. 289–293.
- [87] *Tsiang R. C., Yang W., Tsai M.* // *Polym. J.* 1999. V. 40. P. 6351–6360.
- [88] *Cohen R. E., Cheng P. L., Douzinas K., Kofinas P., Berney C. V.* // *Macromolecules.* 1990. V. 23. N 1. P. 324–327.
- [89] *Velichkova R., Toncheva V., Antonov C., Alexandrov V., Pavlova S., Dubrovina L., Gladkova E.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1991. V. 42. N 12. P. 3083–3090.
- [90] *Wang H., Rempel G. L.* // *Catal. Today.* 2015. V. 247. P. 117–123.
- [91] *Weinstein A. H.* // *Rubber Chem. Technol.* 1984. V. 57. N 1. P. 203–215.
- [92] *Johnstone R. A. W., Wilby A. H., Entwistle I. D.* // *Chem. Rev.* 1985. V. 85. P. 129–170.
- [93] Pat. US 5399632 (publ. 1995). Hydrogenation process for unsaturated homo and copolymers.
- [94] *Holleben M. L. A., Silva S. M., Mauler R. S.* // *Polym. Bull.* 1994. V. 33. P. 203–208.
- [95] *Mahittikul A., Prasassarakich P., Rempel G. L.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 103. P. 2885–2895.
- [96] *Hahn S. F.* // *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* 1992. V. 30. N 3. P. 397–408.
- [97] *Rasid H. M., Azhar N. H. A., Jamaluddin N., Yusoff S. F. M.* // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2016. V. 37. P. 797–801.
- [98] *Xie H.-Q., Li X.-D., Liu X. Y., Guo J. S.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 83. P. 1375–1384.
- [99] *Zhou S., Bai H., Wang J.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. V. 91. P. 2072–2078.
- [100] *Luo Y.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1995. V. 56. P. 721–737.
- [101] *Wang X., Zhang L., Han Y., Shi X., Wang W., Yue D.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V. 127. N 6. P. 4764–4768.
- [102] *Kongsinlark A., Rempel G. L., Prasassarakich P.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V. 127. N 5. P. 3622–3632.
- [103] *Щеглова Н. М., Носикова М. П., Колесник В. Д., Туренко С. В.* // *Ползуновский вестник.* 2013. № 1. С. 193–196.

- [104] Schulz G. A. S., Comin E., De Souza R. F. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. V. 115. P. 1390–1394.
- [105] Lin X., Pan Q., Rempel G. L. // *Appl. Catal. A: General.* 2004. V. 276. P. 123–128.
- [106] De Sarkar M., De P. P., Bhowmick A. K. // *Polymer.* 2000. V. 41. P. 907–915.
- [107] De Sarkar M., De P. P., Bhowmick A. K. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 66. P. 1151–1162.
- [108] Sakorn S., Rempel G. L., Prasassarakich P., Hinchiranan N. J. // *Vinyl. Addit. Techn.* 2014. V. 22. N 2. P. 100–109.
- [109] Kondo K., Murai S., Sonoda N. // *Tetrahedron Lett.* 1977. N 42. P. 3727–3730.
- [110] Ou H., Wang Y., Zhou W., Peng X. // *Catal. Commun.* 2016. V. 84. P. 183–187.
- [111] Samran J., Phinyocheep P., Daniel P., Kittipoom S. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. V. 95. P. 16–27.
- [112] Gotrol J. T., Graessley W. W. // *Macromolecules.* 1984. V. 17. N 12. P. 2767–2775.
- [113] Meiqin Ji, Dongmei Yue, Xiaohui Wu, Suhe Zhao, Shuquan Sun, Liqun Zhang // *Plastics, Rubber and Composites.* 2017. V. 46. N 6. P. 245–250.
- [114] Hinchiranan N., Lertweerasirikun W., Poonsawad W., Rempel G. L., Prasassarakich P. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. V. 113. P. 1566–1575.
- [115] Taksapattanakul K., Tulyapitak T., Phinyocheep P., Ruamcharoen P., Ruamcharoen J., Lagarde F., Daniel P. // *Polym. Degrad. Stab.* 2017. V. 141. P. 58–68.
- [116] Chaudhry R. A., Hussein I. A., Amin M. B., Abu Sharkh B. F. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. V. 97. P. 1432–1441.
- [117] Kondo A., Ohtani H., Kosugi Y., Tsuge S., Kubo Y., Asada N., Inaki H., Yoshioka A. // *Macromolecules.* 1988. V. 21. P. 2918–2924.
- [118] Severe G., White G. L. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. V. 78. P. 1521–1529.
- [119] Hayashi S., Sakakida H., Oyama M., Nakagawa T. // Meeting of the Rubber Division, Am. Chem. Soc. Las Vegas, Nevada, May 29–June 1, 1990.
- [120] Alcock B., Peters T. A., Gaarder R. H., Jørgensen J. K. // *Polymer Testing.* 2015. V. 47. P. 22–29.
- [121] Khorova E. A., Razdyakonova G. I., Khodakova S. Ya. // *Proc. Eng.* 2016. V. 152. P. 556–562.
- [122] Hong-Quan Xie, Yong-Jun Pan, Jun-Shi Guo // *J. Macromol. Sci. Part B.* 2003. V. 42:2. P. 257–268.
- [123] Sotiropoulou D. D., Avramidou O. E., Kalfoglou N. K. // *Polymer.* 1993. V. 34. N 11. P. 2297–2301.
- [124] Bates F. S., Fredrickson G. H., Hucul D., Hahn S. F. // *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 2001. V. 47. N 4. P. 762–765.
- [125] Elias H.-G., Etter O. // *J. Macromol. Sci. Part A: Chem.* 1967. V. 1. N 5. P. 943–953.
- [126] Hahn S. F. // *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers* / Eds J. Scheirs, Duane B. Priddy, John Wiley & Sons, Ltd, 2003. P. 533–555.
- [127] Abe A., Hama T. // *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett.* 1969. V. 7. P. 427–435.
- [128] Nakatani H., Nitta K., Soga K. // *Polymer.* 1998. V. 39. N 18. P. 4273–4278.
- [129] Taylor G. L., Davison S. // *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett.* 1968. V. 6. P. 699–705.
- [130] Jin Zhao, Hahn S. F., Hucul D. A., Meunier D. M. // *Macromolecules.* 2001. V. 34. P. 1737–1741.
- [131] Kelchner R. E., Aklonis J. J. // *J. Polym. Sci. Part A-2.* 1970. V. 8. P. 799–1106.
- [132] Nakatani H., Nitta K., Soga K. // *Polymer.* 1999. V. 40. P. 1547–1552.
- [133] Singha N. K., Mohandas T. P. // *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.* 1997. V. 34. N 11. P. 2269–2278.
- [134] Pendleton J. F., Hoeg D. F., Goldberg E. P. // *Platzler; Polymerization Reactions and New Polymers Advances in Chemistry.* Am. Chem. Soc. Washington, DC, 1973.
- [135] Cassano G. A., Valles E. M., Quinzani L. M. // *Polymer.* 1998. V. 39. N 22. P. 5573–5577.
- [136] Jiang Ming Yu, Yisong Yu, Dubois P., Teyssi P., Jerome R. // *Polymer.* 1997. V. 38. N 12. P. 3091–3101.
- [137] Kim J. S., Wu G., Eisenberg A. // *Macromolecules.* 1994. V. 27. P. 814–824.
- [138] Hayano S., Takeyama Y., Tsunogae Y., Igarashi I. // *Macromolecules.* 2006. V. 39. P. 4663–4670.
- [139] Pat. US 7772328 (publ. 2010). Low molecular weight hydrogenated nitrile rubber.
- [140] Pat. CA 2409429 (publ. 2004). Hydrogenated nitrile rubber composites with improved processability.
- [141] Pat. EP 1754720 (publ. 2008). Low molecular weight hydrogenated nitrile rubber.
- [142] Keller R. *Practical Guide to Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber Technology.* Smithers Rapra Technology, 2012. 142 p.
- [143] Krzemińska S., Rzymiski W. M. // *Int. J. Occupational Safety Ergonomics.* 2011. V. 17. N 1. P. 41–47.
- [144] Pat. US 5569719 (publ. 1996). Vulcanizable partially hydrogenated nitrile rubber composition containing partially hydrogenated unsaturated nitrile-conjugated diene copolymer sulfur vulcanizer and tellurium dithiocarbamate vulcanization promotor.
- [145] Pat. US 9321910 (publ. 2016). Microgel-containing vulcanizable composition based on hydrogenated nitrile rubber.
- [146] Pat. EP 0829512 (publ. 1998). Hydrogenated nitrile rubber latex composition.
- [147] Pat. US 7396884 (publ. 2008). Hydrogenated nitrile butadiene rubber.
- [148] Alcock B., Jørgensen J. K. // *Polym. Testing.* 2015. V. 46. P. 50–58.
- [149] Likozar B., Major Z. // *Appl. Surface Sci.* 2010. V. 257. P. 565–573.

- [150] Pat. US 5013783 (publ. 1991). Heat-stable rubber compositions based on hydrogenated nitrile rubber.
- [151] *Rui Zou, Lin Su, Liqun Zhang, Ning Hu, Dongmei Yue* // *Composites Commun.* 2017. V. 6. P. 25–28.
- [152] Pat. US 4925900 (publ. 1990). Halogenated-hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubber.
- [153] Pat. US 8772211 (publ. 2014). Polymer Blends Useful as Viscosity Modifiers.
- [154] Pat. US 7163913 (publ. 2007). Viscosity index improvers for lubricating oil compositions.
- [155] *LaRiviere D., Asfour F. A., Hage A.-A., Gao J. Z.* // *Lubrication Sci.* 2000. V. 12. N 2. P. 133–143.
- [156] Pat. CA 2362829 (publ. 2000). Polymers based on vinylcyclohexane.
- [157] Pat. US 6365694 (publ. 2002). Amorphous vinyl cyclohexane polymers.
- [158] Pat. application WO 2017016975 (publ. 2017). Hydrogenated rubber with improved performance in TPE compositions.
- [159] Pat. US 8680195 (publ. 2014). Hydrogenated rubber grade for the improvement of high-temperature properties.
-