

Estudo da Polimerização de 1,3-Butadieno com Sistemas Catalíticos à Base de Neodímio

Luciana A. Fraga, Maria Inês B. Tavares
IMA, UFRJ

Fernanda M. B. Coutinho
Instituto de Química, UERJ

Marcos A. S. Costa, Luiz C. Santa Maria
Instituto de Química, UERJ

Resumo: Foi estudado um processo de polimerização de butadieno, em escala de laboratório, para obtenção de polibutadieno com alto teor de unidades repetitivas 1,4-*cis*, utilizando-se o sistema catalítico do tipo Ziegler-Natta constituído por versatato de neodímio (Nd), cloreto de tert-butila (Cl) e um composto organoalumínio (Al). Foi estudada a influência do tipo de organoalumínio, da razão molar Al/Nd e Cl/Nd sobre a atividade catalítica do sistema, peso molecular, polidispersão e microestrutura do polibutadieno obtido (teor de unidades 1,4-*cis*). Os polímeros foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e cromatografia por exclusão de tamanho. Foi obtido um polímero com até 99,8% de unidades 1,4-*cis*. O peso molecular Mw variou de 1,4 a $9,7 \times 10^5$ e a atividade catalítica máxima foi conseguida quando se empregou triisobutilalumínio (TIBA) como cocatalisador.

Palavras-chave: Polibutadieno alto-*cis*, catalisador Ziegler-Natta de três componentes à base de neodímio, polimerização de 1,3-butadieno.

Study of 1,3-Butadiene Polymerization by Catalyst Systems Based on Neodymium

Abstract: In this work a laboratory scale process was studied for the production of polybutadiene with high content of *cis*-1,4 repeating units utilizing a three-component Ziegler-Natta catalyst system of neodymium versatate (Nd)/tert-butyl chloride (Cl)/aluminum alkyl compound (Al) in n-hexane. The influence of the aluminium alkyl type, Al/Nd and Cl/Nd molar ratios on the catalyst activity, polybutadiene molecular weight characteristics and polybutadiene microstructure (*cis* 1,4 content) was studied. The polymers were characterized by infrared spectroscopy and size exclusion chromatography. A polymer with 99.8% of 1,4-*cis* units was produced. The molecular weight varied from 1.4 to 9.7×10^5 , and maximum catalyst activity was achieved when triisobutylaluminium (TIBA) was used as cocatalyst.

Keywords: High *cis*-1,4 polybutadiene, 1,3-butadiene polymerization, three-component neodymium catalyst system.

Introdução

O desenvolvimento de catalisadores Ziegler-Natta para a polimerização de dienos conjugados está concentrado, atualmente, em metais não pertencentes ao grupo dos metais transição. Em particular, nos lantanídeos, que possuem orbitais 4f como ligantes em lugar dos orbitais 3d dos metais de transição. Os lantanídeos são elementos maiores e menos eletronegativos do que os metais de transição e seu orbital f apresenta uma capacidade de coordenação múltipla^[1]. Dentre esses metais, a maior atividade catalítica é observada com catalisadores à base de neodímio. Por essa razão, os trabalhos de pesquisas têm se concentrado nesse elemento^[2].

Os catalisadores à base de neodímio, utilizados inicialmente na polimerização do butadieno, eram sistemas binários

compostos por cloreto de neodímio e um composto alquil alumínio (AlR_3)^[3]. Esses sistemas porém, apresentavam baixa atividade catalítica, apesar da alta estereosseletividade. A última geração de catalisadores para a produção de polibutadieno alto-*cis* são os sistemas à base de neodímio^[3]. O Grupo I inclui sistemas catalíticos do tipo $\text{NdHal}_3 \cdot nL / \text{AlR}_3$, onde Hal denota um halogênio (F, Cl, Br, I) e L um ligante neutro. O composto inicial de neodímio pode ser obtido pela reação do seu haleto com a base orgânica correspondente. As pesquisas com complexos contendo diferentes ligantes L, doadores de elétrons, tais como álcoois, éteres cíclicos, ésteres do ácido fosfórico, sulfóxidos cíclicos e alifáticos estão bastante desenvolvidas.

No Grupo II são incluídos os catalisadores em que o componente inicial de neodímio é um carboxilato -

Autor para correspondência: Fernanda M. B. Coutinho, Instituto de Química, UERJ, Rua São Francisco Xavier 54, CEP: 20-559-900, Rio Janeiro, RJ. E-mail: fern@uerj.br.

Nd(carboxilato)₃. O carboxilato é geralmente proveniente de um ácido naftênico, versático ou octanóico. Além do Nd(carboxilato)₃ e do cocatalisador -AlR₃, esses sistemas catalíticos devem incluir ainda um componente contendo halogênio, sendo os mais citados na literatura o AlEt₂Cl, AlEtCl₂, Al₂Et₃Cl₃ e o cloreto de tert-butila. O papel desses compostos é o de halogenar o neodímio por meio de reação de dupla troca.

O Grupo III é constituído por catalisadores em que o haleto de neodímio já possui uma ligação com carbono como, por exemplo, o sistema catalítico R'NdHal₂.n THF / AlR₃, onde R' é um radical alquila.

Nos últimos anos, a polimerização do butadieno com sistemas catalíticos baseados em neodímio tem sido tema de vários estudos^(1,4-5), tais como: o efeito do ânion diretamente ligado ao metal, do doador de elétrons, do solvente, entre outros.

Este trabalho teve como objetivo o estudo do efeito de parâmetros reacionais tais como: tipo de composto alquilalumínio, tipo de agente de cloração, bem como as suas concentrações utilizadas na síntese do catalisador à base de neodímio, sobre as propriedades do polibutadieno produzido.

Experimental

Materials

1,3-Butadieno doado pela Petroflex, foi purificado por meio de passagem em duas colunas de 1m recheadas com KOH para retirar o inibidor e duas colunas, também medindo 1m, contendo peneira molecular 3Å, para remoção de umidade, antes de ser admitido no balão de polimerização.

n-Hexano, doado pela Petroflex, foi purificado por destilação em atmosfera inerte de nitrogênio seco, após ser refluxado em presença de sódio. O solvente recém-destilado foi usado nas polimerizações e no preparo de soluções de catalisador.

Nitrogênio comercial, fornecido pela White Martins, foi purificado por passagem em duas colunas contendo peneira molecular e uma coluna com pentóxido de fósforo, todas medindo 50cm.

Versatato de neodímio, em solução de n-hexano a 12% p/p, foi doado pela Petroflex e usado como recebido.

Cloreto de tert-butila, fornecido pela Aldrich, foi diluído a 20% p/p em n-hexano recém-destilado.

Trietilalumínio (TEA) foi doado pela Polibrasil, como uma solução a 15% p/p em n-hexano, e usado como recebido.

Triisobutilalumínio (TIBA), fornecido pela Akzo, foi diluído a 30% p/p em n-hexano recém-destilado.

Hidreto de diisobutilalumínio (DIBAH) foi doado pela Petroflex em uma solução a 30% p/p em n-hexano e utilizado como recebido.

Metilaluminoxano (MAO) fornecido da Akzo, em solução de tolueno a 30% p/p, foi usado como recebido.

2,4-ditert-butil 3-hidroxi tolueno (BHT) foi doado pela Petroflex e utilizado como uma solução a 12% p/p em n-hexano.

Fosfito de trinonilfenila (TNPP) foi doado pela Petroflex e utilizado em uma solução a 12% p/p em n-hexano.

Limpeza e secagem da vidraria

Toda a vidraria envolvida na preparação dos catalisadores e na polimerização do butadieno foi tratada com potassa alcoólica e solução de ácido clorídrico a 5%, lavada com água destilada e seca em estufa a 100 °C durante, pelo menos, 12 horas. Todos os sistemas de vidro relacionados com a preparação dos catalisadores e com a polimerização foram montados a quente e resfriados sob atmosfera de nitrogênio.

Preparo do catalisador

Uma solução de alquilalumínio foi introduzida, por meio de seringa, em um frasco de 300ml vedado com septo de borracha. Em seguida, o frasco foi colocado em banho de água e gelo a 5 °C e deixado por alguns minutos até que a temperatura atingisse o equilíbrio. Em seguida, uma solução de versatato de neodímio foi adicionada ao frasco, também por meio de seringa, e este foi agitado levemente para total mistura das duas soluções. Após 10 minutos, foi adicionado cloreto de tert-butila. A solução obtida foi mantida a 10 °C durante, pelo menos, 10 horas antes de ser utilizada na polimerização.

Polimerização

Em um balão de três bocas de 250 ml, equipado com borbulhador de gases, torneira de três vias, septo de borracha e barra de agitação magnética, foram adicionados sob fluxo de nitrogênio, 100 ml de n-hexano recém-destilado. O sistema foi fechado e levado a um banho de gelo à 0 °C. Butadieno foi então admitido e permitida a purga por 30 segundos, para retirada do nitrogênio contido no balão. Em seguida, o gás (butadieno) foi alimentado até que a pressão do sistema, monitorada por um manômetro, chegasse a 1,1 atm, quando então, o sistema foi novamente fechado, interrompendo-se a adição do monômero (butadieno). A temperatura do banho foi levada a 10 °C e foi então adicionado o catalisador previamente preparado numa concentração de 2 mmol/l, dando início assim à polimerização. Decorrido o tempo de polimerização estabelecido, o sistema catalítico foi desativado com BHT, e foi finalmente adicionada uma solução contendo o sistema antioxidante, TNPP e Irganox. A mistura reacional foi coagulada em água destilada a 100 °C, sob agitação mecânica enérgica. O polibutadieno obtido foi então lavado com álcool etílico e levado à estufa com circulação forçada de ar para secagem até peso constante.

Caracterização do polibutadieno

Os pesos moleculares e a polidispersão dos polibutadienos produzidos foram determinados por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), utilizando-se um Cromatógrafo Waters Associates Incorporated, Waters 510, equipado com colunas Styragel HT3 e Styragel HTGE. Para a curva de calibração foram utilizados padrões de poliestireno. As medidas foram feitas à 30 °C, sob uma vazão de 1,0ml/min e

as amostras foram injetadas como soluções a 0,1 % em clorofórmio.

A determinação da microestrutura do polibutadieno foi feita por meio de espectroscopia na região do infravermelho, em um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum one. Os espectros foram obtidos a partir de filmes preparados por vazamento de solução a 1% dos polímeros em clorofórmio sobre pastilha de KBr. Os picos observados a 739, 911 e 966 cm^{-1} caracterizam as unidades 1,4-*cis*, 1,2-vinil e 1,4-*trans*, respectivamente^[6].

Resultados e Discussão

Influência do tipo de organoalumínio

Resultados experimentais mostram que a natureza e o número de grupos alquila ligados ao alumínio exercem grande influência sobre a velocidade de iniciação, propagação e transferência de cadeia para o monômero, assim como sobre a estereoespecificidade e estabilidade do centro ativo^[3].

Estudos realizados com vários compostos alquilalumínio de diferentes estruturas^[7] evidenciaram que a reatividade dos centros ativos baseados em titânio é independente da estrutura do organometálico. Na verdade, para sistemas à base de titânio e vanádio, o componente organoalumínio afeta a atividade do sistema catalítico para polimerização de dienos porque muda a concentração de centros ativos, entretanto a reatividade e a estereoespecificidade desses sistemas permanecem inalteradas^[8].

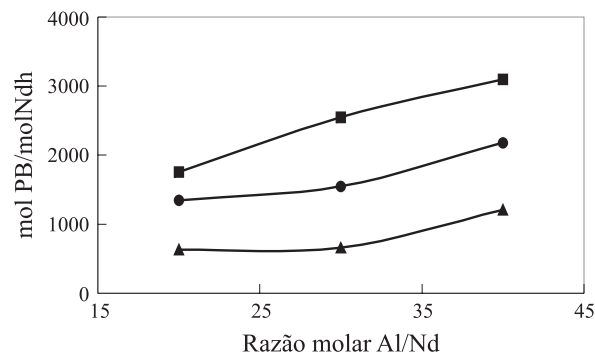
Já para os sistemas à base de lantanídeos a suposição de que o componente organoalumínio está envolvido no centro ativo baseia-se na observação de que a natureza do composto organoalumínio influenciaria além da atividade do sistema catalítico, sua reatividade e estereoespecificidade^[9]. Assim, as evidências parecem indicar que o centro ativo da polimerização não é monometálico, como é sugerido para os iniciadores Ziegler-Natta convencionais, mas devem incluir o componente organometálico^[3].

Para a realização do estudo sobre a influência do tipo de organoalumínio na síntese do polibutadieno, foram feitas polimerizações utilizando-se TIBA, TEA e DIBAH como cocatalisadores em sistemas catalíticos do tipo ternários à base de neodímio, mantendo-se os demais parâmetros da reação constantes. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

1- Efeito sobre a produtividade

A produtividade do sistema catalítico é significativamente dependente da estrutura do radical R ligado ao alumínio, o qual, primeiramente, está associado à formação de diferentes números de centros ativos^[3], como nos sistemas Ziegler-Natta convencionais.

Os resultados obtidos (Figura 1) mostram a influência do tipo de alquilalumínio e da razão molar Al/Nd sobre a produtividade do polibutadieno. A produtividade do catalisador à base de neodímio diminuiu com a diminuição do tamanho do radical. Apresentou uma queda bastante acentuada, quando TEA foi utilizado, sendo observada a ordem TIBA > DIBAH > TEA nas condições utilizadas neste estudo.



(Condições reacionais: tempo = 30 min, temperatura = 10 °C, pressão = 1,13 atm, [C]/[Nd] = 3, [Nd] = 2 mmol/l, solvente: n-hexano, PB = polibutadieno) ■ TIBA ● DIBAH ▲ TEA

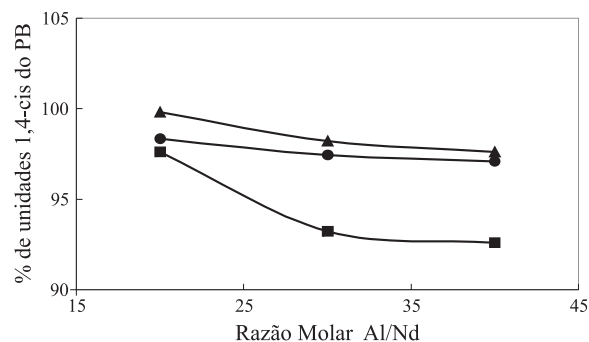
Figura 1. Variação da produtividade com o tipo de alquil alumínio

Esse comportamento pode ser justificado considerando-se que quanto mais volumoso é o substituinte, mais fácil será a quebra da ligação alumínio-carbono e, portanto, maior o poder alquilante do organoalumínio utilizado. Como a alquilação do composto de neodímio é a primeira etapa da reação, um radical mais volumoso formará um maior número de sítios ativos, levando assim a uma maior produtividade.

2- Efeito sobre a estereosseletividade

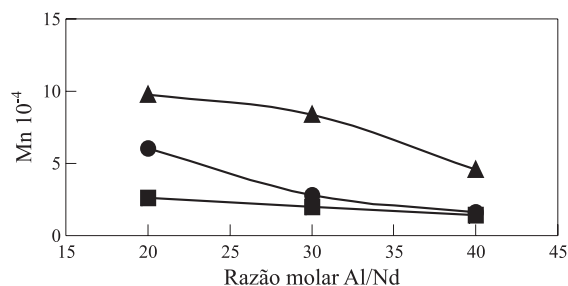
A Figura 2 mostra a variação do teor de unidades 1,4-*cis* no polibutadieno em relação ao tipo de alquilalumínio utilizado e a sua concentração no meio reacional. Verifica-se que, o teor de unidades 1,4-*cis* aumentou com a diminuição do tamanho do substituinte ligado ao alumínio na ordem TEA > DIBAH > TIBA.

Esse resultado pode ser atribuído ao estereoimpedimento causado pelo grupamento alquila. Quando o substituinte ligado ao alumínio é menos volumoso, é permitida uma melhor orientação do 1,3-butadieno para a inserção 1,4-*cis*^[10]. Outro ponto a ser observado é que os teores de unidades 1,2-vinila variam pouco com a estrutura do organoalumínio e os teores de unidades 1,4-*trans*, naturalmente, variam no sentido inverso com os teores de unidades 1,4-*cis*.



(Condições reacionais: tempo = 30 min, temperatura = 10 °C, pressão = 1,13atm, [C]/[Nd]= 3, [Nd]= 2 mmol/l, solvente = n-hexano, PB = polibutadieno) ■ TIBA ● DIBAH ▲ TEA

Figura 2. Variação do teor de unidades repetitivas com o tipo de alquil alumínio



(Condições reacionais: tempo = 30 min, temperatura = 10 °C, pressão = 1,13atm, [Cl]/[Nd] = 3, [Nd] = 2 mmol/l, solvente = n-hexano, PB = polibutadieno) ■ TIBA ● DIBAH ▲ TEA

Figura 3. Variação do peso molecular do polibutadieno produzido com diferentes tipos de cocatalisadores.

3- Efeito sobre o peso molecular e polidispersão

Os resultados de peso molecular (Figura 3) do polibutadieno produzido com diferentes tipos de compostos organoalumínio podem ser interpretados da seguinte maneira: comparando os valores de mesma razão molar (Al/Nd) para TIBA e TEA, observa-se um aumento de peso molecular quando TEA foi utilizado. Esse comportamento pode ser atribuído ao maior número de sítios ativos formados quando se utilizou TIBA como cocatalisador. Isso leva a um número maior de cadeias em crescimento e conseqüentemente, a uma queda do peso molecular. Uma outra explicação pode estar ligada ao fato desse alquilalumínio possuir um maior poder de transferência de cadeia, resultando assim em um menor peso molecular. Provavelmente, os dois efeitos contribuíram para o decréscimo do peso molecular, quando TIBA foi utilizado como cocatalisador.

Os valores obtidos empregando-se DIBAH como cocatalisador mostram que a transferência de cadeia com o hidrogênio provocou uma acentuada diminuição no peso molecular numérico médio do polímero. Esses valores foram menores do que os obtidos com os outros dois compostos organoalumínio utilizados. A transferência de cadeia com o hidrogênio do DIBAH também explica a maior polidispersão encontrada com esse cocatalisador.

Influência da razão molar Al/Nd

A produtividade do sistema catalítico é o resultado de uma interação inicial do organoalumínio com o composto de neodímio presente no meio, sendo esta a primeira etapa na formação do centro ativo. Assim, a razão molar Al/Nd terá influência acentuada sobre esse parâmetro. Esse efeito só é observado quando são usados valores muito altos para a razão cocatalisador/catalisador. Isso mostra uma utilidade adicional do organoalumínio como seqüestrante de impurezas^[11].

Neste estudo, foram efetuadas polimerizações onde se variou as razões molares Al/Nd dentro da faixa de 20 a 40 a fim de se estabelecer a influência do aumento da concentração do organoalumínio no sistema catalítico sobre a atividade catalítica e sobre as características do polibutadieno obtido.

1- Efeito sobre a produtividade

O aumento da produtividade com o aumento da razão

Tabela 1. Influência da razão Al/Nd sobre a produtividade do sistema catalítico

Cocatalizador	Razão Molar Al:Nd	Produtividade (mol PB/mol Nd h)
DIBAH	20:1	1347,2
	30:1	1548,6
	40:1	2180,6
TIBA	20:1	1755,8
	30:1	2551,8
	40:1	3098,4
TEA	20:1	634,3
	30:1	657,4
	40:1	1206,0

(Condições reacionais: tempo = 30 min, temperatura = 10 °C, pressão = 1,13atm, [Cl]/[Nd] = 3, [Nd] = 2 mmol/l, solvente: n-hexano, PB = polibutadieno)

molar Al/Nd, é um comportamento esperado (Tabela 1). A alquilação do neodímio é a primeira etapa na formação do sítio ativo. Assim, uma maior proporção de organoalumínio favorecerá a alquilação do versatato de neodímio e conseqüentemente levará a um aumento da concentração de centros ativos.

2- Efeito sobre a estereosseletividade

Trabalhos da literatura afirmam que não há uma relação clara entre a razão molar Al/Nd e o teor de unidades 1,4-*cis*^[12]. Porém, a Tabela 2 mostra que, na faixa de valores estudada, o teor de unidades 1,4-*cis* mostra uma tendência a uma dimi-

Tabela 2: Influência da razão molar Al/Nd sobre o teor de unidades 1,4-*cis* do polibutadieno

Cocatalizador	Razão Molar Al:Nd	Tipos de unidades repetitivas na cadeia de PB (%)		
		1,4- <i>cis</i>	1,4- <i>trans</i>	1,2- <i>vinila</i>
DIBAH	20:1	98,34	1,16	0,50
	30:1	97,43	1,94	0,63
	40:1	97,10	1,92	0,98
TIBA	20:1	97,60	1,97	0,43
	30:1	93,21	6,01	0,78
	40:1	92,60	6,97	0,43
TEA	20:1	99,80	0,16	0,04
	30:1	98,20	1,35	0,45
	40:1	97,60	2,06	0,34

(Condições reacionais: tempo = 30 min, temperatura = 10 °C, pressão = 1,13atm, [Cl]/[Nd] = 3, [Nd] = 2 mmol/l, solvente: n-hexano, PB = polibutadieno)

Tabela 3. Influência da razão molar Al/Nd sobre o peso molecular e a polidispersão do polibutadieno

Cocatalisador	Razão Molar Al:Nd	Peso Molecular do PB x 10 ⁻⁵		
		Mn	Mw	Mw/Mn
DIBAH	20:1	2,6	35,6	13,6
	30:1	1,9	19,3	10,4
	40:1	1,4	21,5	15,1
TIBA	20:1	6,1	7,9	1,3
	30:1	2,8	5,0	1,8
	40:1	1,6	4,7	2,9
TEA	20:1	9,8	52,4	5,36
	30:1	8,4	65,8	7,9
	40:1	4,3	48,4	11,4

(Condições reacionais: tempo =30 min, temperatura = 10 °C, pressão = 1,13atm, [Cl]/[Nd] = 3, [Nd] = 2 mmol/l, solvente = n-hexano, PB = polibutadieno)

nuição com o aumento da razão molar Al/Nd, para todos os compostos alquilalumínio utilizados. Pode ser que o excesso do organoalumínio tenha levado à alquilação excessiva do centro ativo, diminuindo, assim, a sua estereosseletividade em relação à formação de unidades 1,4-*cis*. A Tabela 2 mostra também que o teor de unidades 1,4-*cis* produzido, quando se usa DIBAH como cocatalisador, é menos afetado pela razão molar Al/Nd. Isso pode ser atribuído ao menor poder alquilante desse organoalumínio.

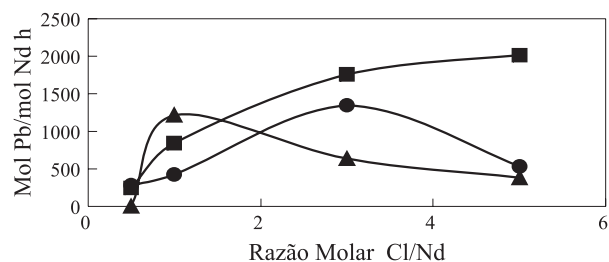
3- Efeito sobre o peso molecular e a polidispersão

A Tabela 3 mostra que o aumento da razão molar Al/Nd causa uma diminuição do peso molecular e um alargamento na distribuição de peso molecular. Esses resultados podem ser atribuídos ao aumento da transferência de cadeia para o composto organoalumínio à medida que se aumenta a proporção desse composto no meio da polimerização.

Influência da razão molar Cl/Nd

O efeito da razão molar Cl/Nd sobre a produtividade, estereosseletividade e peso molecular do polibutadieno obtido com sistemas catalíticos à base de neodímio tem sido estudado por vários pesquisadores^[12,13]. Porém, resultados utilizando diferentes composto organoalumínio não são encontrados na literatura. São mais divulgados artigos utilizando DIBAH como cocatalisador. Os resultados obtidos neste trabalho mostram uma grande influência desse parâmetro reacional sobre a produtividade e o peso molecular do polibutadieno obtido.

Neste estudo foi verificada a influência do teor de cloreto de tert-butila, utilizado como agente de cloração, em relação ao composto de neodímio.



(Condições reacionais: tempo:30 min, temp.: 10 °C, pressão: 1,13 atm, [Al]/[Nd]= 20, [Nd]= 2 mmol/l, solvente: hexano, PB=polibutadieno) ■TIBA ●DIBAH ▲TEA

Figura 4. Influência da razão molar Cl/Nd sobre a produtividade do sistema catalítico

1- Efeito sobre a produtividade

Segundo a literatura^[12], quando a razão molar Cl/Nd é muito baixa, uma baixa concentração de centros ativos é formada devido à ocorrência de cloração insuficiente, produzindo, conseqüentemente, uma baixa conversão. Porém, quando a razão molar entre o agente de cloração e o composto de neodímio é muito alta, observa-se também uma baixa conversão. Isso se deve à formação e aglomeração de partículas de NdCl₃ insolúveis no meio reacional, resultado de uma “super cloração”. Há, no entanto, um valor intermediário para o teor do agente de cloração onde se consegue a conversão ótima.

A Figura 4 mostra a variação da produtividade com a razão Cl/Nd. Pelos resultados obtidos, pode-se observar também que a produtividade depende do tipo de organoalumínio utilizado como cocatalisador. Neste estudo, observou-se que os valores ótimos da razão Cl/Nd variam de acordo com a atividade do sistema catalítico. Quanto mais ativo é o cocatalisador, maior é o valor ótimo da razão Cl/Nd em relação à produtividade. Assim, dentro da faixa estudada, a razão Cl/Nd ótima para o DIBAH fica em torno de 3/1, para o TIBA esse valor fica em torno de 5/1 e para TEA a razão ótima é de 1/1.

A explicação para que o TIBA necessite de uma razão molar Cl/Nd maior que os demais cocatalisadores utilizados talvez esteja no fato deste possuir em sua estrutura radicais alquila volumosos, que alquilam o neodímio. Posteriormente o neodímio alquilado com o radical isobutila (volumoso) torna-se menos reativo em relação à reação de cloração, por esteroimpedimento, necessitando assim de uma concentração maior do composto halogenado para permitir uma cloração mais efetiva. Já o radical alquila do cocatalisador TEA, que é o menor dentre os demais utilizados, provoca menor esteroimpedimento na etapa de cloração do neodímio.

2- Efeito sobre a estereosseletividade

Os resultados obtidos (Tabela 4) mostram que não há nenhuma tendência entre o teor de unidades 1,4-*cis* e a razão molar Cl/Nd, na faixa de valores estudada neste trabalho.

Quando DIBAH e TEA foram utilizados como cocatalisadores, o maior teor de unidades 1,4-*cis* (98,34% e 99,81%, respectivamente) foi obtido para uma razão molar Cl/Nd igual a 3. Já quando TIBA foi utilizado, o maior teor de unidades 1,4-*cis* (98,00%) foi obtido para Cl/Nd igual a 5.

Tabela 4. Influência da razão molar Cl/Nd sobre a estereosseletividade do sistema catalítico

Cocatalisador	Razão Molar Al:Nd	Tipos de unidades repetitivas na cadeia de PB (%)		
		1,4- <i>cis</i>	1,4- <i>trans</i>	1,2- <i>vinila</i>
DIBAH	0,5:1	97,72	1,60	0,68
	1:1	97,02	2,66	0,32
	3:1	98,34	1,16	0,50
	5:1	96,94	2,58	0,48
TIBA	0,5:1	97,09	2,56	0,56
	1:1	96,84	2,14	1,04
	3:1	97,60	1,98	0,43
	5:1	98,00	2,00	0,86
TEA	0,5:1	-	-	-
	1:1	96,40	2,60	1,01
	3:1	99,81	1,19	0,04
	5:1	96,94	2,35	0,75

(Condições reacionais: tempo = 30 min, temperatura = 10 °C, pressão = 1,13 atm, [Al]/[Nd]= 20, [Nd] = 2 mmol/l, solvente = n-hexano, PB = polibutadieno)

Tabela 5. Influência da razão molar Cl/Nd sobre o peso molecular do polibutadieno

Cocatalisador	Razão Molar Cl:Nd	Mn.10 ⁻⁵	MW.10 ⁻⁵	Mw/Mv
DIBAH	0,5:1	-	-	-
	1:1	2,9	37,8	12,9
	3:1	2,6	35,6	13,6
	5:1	3,8	47,2	12,4
TIBA	0,5:1	-	-	-
	1:1	3,6	5,9	1,6
	3:1	6,1	7,9	1,3
	5:1	5,8	7,7	1,3
TEA	0,5:1	-	-	-
	1:1	10,6	53,6	5,1
	3:1	9,8	52,4	5,4
	5:1	12,8	67,9	5,3

(Condições reacionais: tempo = 30 min, temperatura = 10 °C, pressão = 100mmHg, [Al]/[Nd] = 20, [Nd] = 2 mmol/l, solvente = n-hexano, PB = polibutadieno)

3-Efeito sobre o peso molecular e a polidispersão

Não houve uma variação significativa do peso molecular numérico médio e ponderal médio com o aumento da razão molar Cl/Nd (Tabela 5). Os polímeros produzidos com razão molar Cl/Nd = 0,5 não puderam ser analisados, pois a solução

a 1% p/v em clorofórmio apresentou alto teor de gel, o que impossibilitou a realização da análise. Esse fenômeno talvez tenha ocorrido pela formação de um número muito pequeno de sítio ativos, elevando assim, o peso molecular.

Quanto à polidispersão do polibutadieno produzido, não foi observada nenhuma variação significativa com a variação da razão molar Cl/Nd.

Conclusões

Com o sistema catalítico ternário à base de versatato de neodímio, alquilalumínio e cloreto de tert-butila, o TIBA foi o cocatalisador que apresentou maior produtividade, sendo também o que produziu o catalisador de menor estereosseletividade. Quanto à razão molar Al/Nd, foi observada uma diminuição do teor de unidades repetitivas 1,4-*cis* com o aumento desse parâmetro. Neste estudo, observou-se também que os valores ótimos da razão Cl/Nd variaram de acordo com a atividade do sistema catalítico. Quanto mais ativo era o cocatalisador, maior foi o valor ótimo da razão Cl/Nd em relação à produtividade. Dentro da faixa estudada, a razão Cl/Nd ótima para o DIBAH ficou em torno de 3/1, para o TIBA esse valor ficou em torno de 5/1 e para TEA a razão ótima foi de 1/1.

Os polibutadienos sintetizados com os catalisadores preparados com DIBAH foram os que apresentaram os menores pesos moleculares numéricos médios (1,4 a 2,6.10⁵) e as maiores polidispersões (15,6 a 15,1) entre os demais compostos alquilalumínio testados neste trabalho.

Referências Bibliográficas

- Kobayashi, E.; Hayashi, N.; Aoshima, S.; Furukawa, J. - Journal of Polymer Chemistry, 36, 241 (1998)
- Zhinquan, S.; Jun, O.; Fusong, W.; Zhenya, H.; Fusheng, Y.; Baogong, O. - Journal of Polymer Science, 18, 3345(1980)
- Monakov, Y. B.; Marina, N. G.; Sabirov, Z. M. - Polymer Science, 36 (10), 1404 (1994)
- Ricci, G.; Boffa, G.; Porri, L. - Macromolecules Chemistry Rapid Communication, 7 (6), 335 (1986)
- Gallazzi, M. C.; Bianchi, F. - Polymer, 29, 1516 (1988)
- Binder, J. L. - Journal of Polymer Science: part A, 1, 47 (1963)
- Rafikov, S. F.; Mnakov, Y. B.; Tolstikov, G. A.; Marina, N. G.; Minchenkova, N. K.; Savelieva, I. G. - Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry, 21, 2697 (1983)
- Monakov, Y. B.; Sabirov, Z. M.; Marina, N. G. - Polymer Science, Ser A, 38, 232 (1996)
- Monakov, Y. B.; Sabirov, Z. M.; Marina, N. G. - Polymer Science, Ser A, 36, 309 (1994)
- Wilson, D. J. - Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 33, 2505 (1995)
- Iovu, H.; Hubca, G.; Racoti, D.; Hurst, J. - European Polymer Journal, 35, 335 (1999)
- Quirk, R. P.; Kells, A. M.; Yunlu, K.; Cuif, J. P. - Polymer, 41, 5903 (2000)
- Wilson, D. - Makromol. Chem, Macromol. Symp., 66, 273 (1993)