

POLIMERIZAÇÃO DE BUTADIENO COM CATALISADOR À BASE DE NEODÍMIO: EFEITO DA ESTRUTURA DO COCATALISADOR

Tereza Cristina Jesus Rocha

Tese em Ciência e Tecnologia de Polímeros submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob a orientação das Professoras Fernanda Margarida Barbosa Coutinho e Bluma Güenther Soares.

Rio de Janeiro

2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Tese de Doutorado:

Polimerização de butadieno com catalisador à base de neodímio: efeito da estrutura do cocatalisador.

Autora: Tereza Cristina Jesus Rocha

Orientadoras: Fernanda Margarida Barbosa Coutinho e Bluma Güenther Soares

Data da defesa: 24 de julho de 2008

Aprovada por:

Professora Fernanda Margarida Barbosa Coutinho, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Instituto de Química – IQ/UERJ
Orientadora

Professora Bluma Güenther Soares, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Orientadora/Presidente da Banca Examinadora

Professor Marcos Antonio da Silva Costa, DSc
Instituto de Química – IQ/UERJ

Professora Ricardo Cunha Michel, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Professor Marcio Nele de Souza, DSc
Escola de Química – UFRJ

Neusa Maria Tocchetto Pires, DSc
Petroflex Indústria & Comércio S.A.

Rio de Janeiro

2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Rocha, Tereza Cristina Jesus.

Polimerização de butadieno com catalisador à base de neodímio: efeito da estrutura do cocatalisador/ Tereza Cristina Jesus Rocha. – Rio de Janeiro, 2008.
xiv, 288 f.: il.

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro- Instituto de
Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2008.

Orientadores: Fernanda Margarida Barbosa Coutinho; Bluma
Güenther Soares

1. Polibutadieno alto-cis. 2. Neodímio. 3. Alquilalumínio. 4.
Catalisador Ziegler-Natta I. Coutinho, Fernanda Margarida Barbosa
(Orient.) II. Soares, Bluma Güenter (Orient.). III. Universidade Federal
do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa
Mano. IV. Título

Esta Tese de Doutorado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e da Petroflex Indústria e Comércio S/A.

Esta Tese de Doutorado dá prosseguimento a um tema de pesquisa da Professora Fernanda Margarida Barbosa Coutinho, que teve origem na Petroflex Indústria e Comércio S.A, iniciada com as seguintes dissertações e teses:

1- Estudo da polimerização de butadieno com sistemas catalíticos à base de neodímio, Luciana de Almeida Fraga, dissertação de mestrado defendida em 2002. Professores Orientadores: Fernanda Margarida Barbosa Coutinho, Maria Inês Bruno Tavares e Marcos Antonio da Silva Costa.

2- Efeito do solvente na polimerização de 1,4-*cis* de 1,3-butadieno com catalisadores à base de neodímio, Ivana Lourenço de Mello, dissertação de mestrado defendida em 2003. Professores Orientadores: Fernanda Margarida Barbosa Coutinho, Bluma Güenther Soares e Luiz Claudio de Santa Maria.

3- Efeito de doadores de elétrons na polimerização de butadieno com catalisadores à base de neodímio, Tereza Cristina Jesus Rocha, dissertação de mestrado defendida em 2004. Professores Orientadores: Fernanda Margarida Barbosa Coutinho, Bluma Güenther Soares e Marcos Antonio da Silva Costa.

4- Estudo de sistemas catalíticos à base de neodímio para a produção de polibutadieno alto-*cis*, Neusa Maria Tocchetto Pires, Tese de Doutorado defendida em 2004. Professores Orientadores: Fernanda Margarida Barbosa Coutinho, Bluma Güenther Soares e Marcos Antonio da Silva Costa.

5- Estudo do envelhecimento de sistemas catalíticos Ziegler-Natta à base de neodímio para a polimerização de 1,3-butadieno, Ivana Lourenço de Mello, Tese de Doutorado defendida em 2007. Professores Orientadores: Fernanda Margarida Barbosa Coutinho e Bluma Güenther Soares.

A minha mãe do céu, Santa Rita de Cássia e
à minha mãe da terra Juraci da Costa Rocha.

Agradecimentos

- Em primeiro lugar agradeço a Deus e a Nossa Senhora de Fátima, pois sem as suas presenças em meu caminho não conseguiria alcançar meus objetivos;
- À minha família, principalmente a meu filho, pelas vezes que não pude estar presente;
- À minha avó Maria Celeste Ferreira;
- À Professora Fernanda M. B. Coutinho pela orientação e amizade;
- Aos Professores Marcos A. S. Costa e Bluma Güenter Soares, e a todos os professores do IMA;
- À Direção e equipe do Ciep Graciliano Ramos e em especial ao Professor Ney Carlos Bastos Amorim pela grande ajuda e amizade;
- À Direção e equipe do Ciep 311 Deputado Bocayúva Cunha e em especial as Professoras Carla e Laurilena pela grande ajuda e amizade;
- À Petroflex Indústria e Comércio pelo financiamento da Tese e em especial à Neusa M. T. Pires, ao Paulo Coutinho, ao Clovis Lira, ao Antônio Araújo Ferreira, ao André Luiz Carneiro Simões e ao Moreno pelo apoio e confiança no meu trabalho;
- As amigas Maria de Fátima, Irene e Dirce, pela força e incentivo;
- Ao amigo Gilberto, pela certeza da minha vitória;
- À amiga Luciana da Cunha, que me ajudou com paciência e amizade;

Resumo da Tese apresentada ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (DSc) em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

POLIMERIZAÇÃO DE BUTADIENO COM CATALISADOR À BASE DE NEODÍMIO: EFEITO DA ESTRUTURA DO COCATALISADOR

Tereza Cristina Jesus Rocha

Orientadoras: Fernanda Margarida Barbosa Coutinho e Bluma Güenther Soares

Foi estudado um processo de polimerização de butadieno, em escala de laboratório, utilizando o sistema catalítico do tipo Ziegler-Natta ternário, constituído por versatato de neodímio (catalisador), um composto alquilalumínio (cocatalisador) e cloreto de *t*-butila (agente de cloração). O solvente utilizado foi uma mistura de hexano e ciclohexano (80/20 v/v). O objetivo deste estudo foi analisar o efeito do tipo e da razão molar de diferentes compostos alquilalumínio, sobre a atividade do catalisador e as características dos polibutadienos produzidos. Foram utilizados quatro diferentes agentes alquilantes, hidreto de diisobutilalumínio (DIBAH), triisobutilalumínio (TIBA), tri-*n*-hexilalumínio (TNHAL) e tri-*n*-octilalumínio (TNOAL). A razão molar Nd/Cl foi fixada em Nd:Cl. = 1:3 e a razão molar Al/Nd foi variada entre 5 e 30. Os polímeros foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC). Verificou-se que a microestrutura, o peso molecular, a distribuição do peso molecular e a atividade catalítica foram alterados pela variação da razão molar e tipo de agente alquilante. Foram obtidos polímeros com teores de unidades 1,4-*cis* entre 98,7% a 88,2%. O peso molecular (M_w) variou de 0,98 a $10,5 \times 10^5$.

Abstract of Dissertation presented to Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano at Universidade Federal do Rio de Janeiro as partial fulfillment of the requirement for the degree of Doctor of Science (DSc), Science and Technology of Polymers.

POLYMERIZATION OF BUTADIENE WITH CATALYST BASED ON NEODYMIUM: EFFECT OF STRUCTURE OF COCATALYST

A laboratory scale process for producing polybutadiene was studied. A Ziegler-Natta catalytic system constituted of neodymium versatate (catalyst), an alkylaluminum compound (cocatalyst) and *t*-butyl chloride (chlorinating agent) was used. The solvent employed was a mixture of hexane and cyclohexane (80/20 v/v). The objective of this research was to evaluate the effect of alkylaluminum structure and the influence of Al/Nd molar ratio on the activity and polybutadiene characteristics. The alkylaluminum compounds employed in this study were di(*i*-butyl)aluminum hydride (DIBAH), tri(*i*-butyl)aluminum (TIBA), tri(*n*-hexyl)aluminum (TNHAL) and tri(*n*-octyl)aluminum (TNOAL). The Nd/Cl molar ratio was kept constant on 1:3 and the Al/Nd molar ratio was varied from 5 to 30. The polymers were characterized by infrared spectroscopy and size exclusion chromatography. The variation of alkylaluminum structure and Al/Nd molar ratio showed an accentuated influence on the microstructure, molar mass and polydispersion of polybutadienes and on the catalytic activity. Polymers with *cis* 1,4 units varying between 98.7% and 89% were produced. The weight-average molecular weight, M_w , varied from 0.98 to 10.5×10^5 .

Parte desta Tese de Doutorado foi apresentada nos seguintes congressos e reuniões científicas:

- 17° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais 2006, promovido pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) – Foz do iguaçu, PR – Brasil.

Título do trabalho: EFEITO DO TIPO DE ALQUILALUMÍNIO EM SISTEMAS CATALÍTICOS À BASE DE NEODÍMIO NA POLIMERIZAÇÃO 1,4-CIS DE BUTADIENO (resumo e trabalho completo).

- IX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química 2007, promovido pela Sociedade Brasileira de Química (SBQ) – Niterói, RJ – Brasil.

Título do trabalho: AVALIAÇÃO DE DIFERENTES TIPOS DE COMPOSTOS ALQUILALUMÍNIO EM CATALISADORES ZIEGLER-NATTA À BASE DE NEODÍMIO NA SÍNTESE DO POLIBUTADIENO ALTO-CIS (resumo expandido).

- IV Congresso Brasileiro Carbono 2007, promovido pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – Gramado, RS – Brasil.

Título do trabalho: INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA RAZÃO MOLAR DE UM COMPOSTO ALQUILALUMÍNIO DE CADEIA LONGA NA POLIMERIZAÇÃO DE BUTADIENO COM CATALISADORES ZIEGLER-NATTA À BASE DE NEODÍMIO (resumo e trabalho completo).

- 9° Congresso Brasileiro de Polímeros 2007, promovido pela Associação Brasileira de Polímeros (ABPol) – Campina Grande, PB – Brasil.

Título do trabalho: INFLUÊNCIA DO COMPOSTO ALQUILALUMÍNIO NA POLIMERIZAÇÃO DE BUTADIENO COM CATALISADORES ZIEGLER-NATTA À BASE DE NEODÍMIO (resumo e trabalho completo).

Parte desta Tese de Doutorado foi publicada e aceita para publicação:

- ROCHA, T.C.J; COUTINHO, F.M.B.; SOARES, B.G. Principais copolímeros elastoméricos à base de butadieno utilizados na indústria automobilística – *Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia* 18, p. 299-307 (2007).

- ROCHA, T.C.J; COUTINHO, F.M.B.; SOARES, B.G. Effect of alkylaluminum structure on Ziegler-Natta catalyst systems based on neodymium for producing high-cis polybutadiene – *Polymer Bulletin*.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 - PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS LANTANÍDEOS	5
2.1.2 - Números de coordenação e estereoquímica dos lantanídeos	7
2.2 - POLIMERIZAÇÃO DE BUTADIENO POR MEIO DE CATALISADORES À BASE DE LANTANÍDEOS	8
2.2.1 - Influência da natureza do metal	9
2.2.2 - Influência do sal de neodímio	12
2.2.3 - Influência do agente alquilante	29
2.2.4 - Influência do tipo e razão do agente de cloração	41
3 – OBJETIVOS E METODOLOGIA	44
3.1 - OBJETIVOS	44
3.2 - METODOLOGIA	45
3.2.1 - Síntese do catalisador padrão	45
3.2.2 - Síntese de catalisadores com diferentes tipos de compostos alquilalumínio	45
3.2.3 - Síntese de catalisadores com diferentes tipos de compostos alquilalumínio variando-se a razão molar Al/Nd	46
3.2.4 - Adição de hidreto de diisobutilalumínio (DIBAH) ao solvente da polimerização	46
3.2.5 - Síntese do catalisador com dois tipos de alquilalumínio	47
4 - MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1 - PRODUTOS QUÍMICOS	48
4.2 - EQUIPAMENTOS	50
4.3 - TÉCNICAS EMPREGADAS	51
4.3.1 - Limpeza e secagem das vidrarias	51
4.3.2 - Preparo das soluções do alquilalumínio	51
4.3.3 - Preparo das soluções do cloreto de t-butila	51
4.3.4 - Síntese do catalisador padrão	52
4.3.5 - Síntese do catalisador variando a razão molar Al/Nd e o tipo de alquilalumínio	54

4.3.6 - Síntese do catalisador utilizando dois tipos de alquilalumínio	54
4.3.7 - Reação de polimerização	54
4.3.7.1 - Lavagem do reator de polimerização	54
4.3.7.2 - Reação de polimerização de butadieno padrão	56
4.3.7.3 - Reação de polimerização de butadieno com adição de DIBAH ao solvente da polimerização	57
4.3.8 -Terminação da reação de polimerização	57
4.3.9 - Coagulação do polímero	59
4.3.10 - Secagem do polímero	61
4.3.11 - Determinação do teor de sólidos da reação	61
4.3.12 - Caracterização do polímero	62
4.3.12.1 - Determinação do peso molecular numérico médio (Mn), peso molecular ponderal médio (Mw) e polidispersão (Mw/Mn)	62
4.3.12.2 - Determinação da microestrutura dos polibutadienos	63
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS	65
5.2 - ESTUDO DO EFEITO DO TIPO DE COMPOSTO ALQUILALUMÍNIO	66
5.3 - INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR Al/Nd	73
5.3.1 - Influência da razão molar Al/Nd para o TIBA	73
5.3.2 - Influência da razão molar Al/Nd para o TNHAl	80
5.3.3 - Influência da razão molar Al/Nd do TNOAL	87
5.4 - INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE HIDRETO DE DIISOBUTILALUMÍNIO (DIBAH) AO SOLVENTE DA POLIMERIZAÇÃO	94
5.4.1 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TIBA como cocatalisador	94
5.4.2 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TNHAl como cocatalisador	106
5.4.2.1 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TNHAl como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 5/1	107
5.4.2.2 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando catalisadores obtidos em razão molar Al/Nd = 15/1 e Al/Nd = 30/1	113
5.4.3 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TNOAL como cocatalisador	124
5.5 - ESTUDO DA MISTURA DE DOIS TIPOS DE ALQUILALUMÍNIO NA	

SÍNTESE DO CATALISADOR	129
5.6 - COMPARAÇÃO ENTRE O EMPREGO DA MISTURA DE DOIS TIPOS DE ALQUILALUMÍNIO NA SÍNTESE DO CATALISADOR E CATALISADORES PRODUZIDOS COM APENAS UM TIPO DE ALQUILALUMÍNIO	136
5.6.1 - Comparação dos resultados obtidos com catalisadores preparados com DIBAH, TIBA e TIBA/DIBAH	136
5.6.2 - Comparação dos resultados obtidos com catalisadores preparados com DIBAH, TNHAL e TNHAL/DIBAH	140
5.6.3 - Comparação dos resultados obtidos com catalisadores preparados com DIBAH, TNOAL e TNOAL/DIBAH	144
6 - CONCLUSÕES	149
7 - SUGESTÕES	153
8 - REFERÊNCIAS	154
9 - ÍNDICE DE FIGURAS	170
10 - ÍNDICE DE TABELAS	178
11 - ANEXOS	179

1. INTRODUÇÃO

O polibutadieno é um elastômero sintético que apresenta alta resistência ao desgaste e é usado especialmente na indústria de pneus. Ultimamente também tem sido utilizado no encapsulamento de juntas eletrônicas, conferindo alta resistência elétrica ao produto [1].

O polibutadieno é um polímero produzido através da polimerização de 1,3-butadieno e pode apresentar-se em várias estruturas estereoisoméricas distintas: polibutadieno 1,4-*cis*, polibutadieno 1,4-*trans*, polibutadieno 1,2-isotático, polibutadieno 1,2-sindiotático e o polibutadieno 1,2-atático [2]. O único que, na sua forma pura, se comporta como elastômero a temperatura ambiente é o polibutadieno 1,4-*cis*. Isso o torna o mais importante, do ponto de vista comercial [3]. Dependendo do teor de unidades 1-4-*cis* presentes no polibutadieno ele pode ser comercialmente classificado, como: baixo 1,4-*cis* polibutadieno (~40%), médio-alto 1,4-*cis* polibutadieno (~92 %) e alto 1,4-*cis* polibutadieno ($\geq 97\%$). Dentre esses, o de maior utilização comercial é o polibutadieno com alto teor de unidades 1,4-*cis*, sendo aplicado na produção de pneus para automóveis e caminhões [4]. Em pneus, é misturado com outros elastômeros, conferindo propriedades melhoradas aos materiais combinados. O teor de unidades 1,4-*cis* no polibutadieno é o fator determinante das propriedades físicas desse elastômero [5].

As propriedades físicas do polibutadieno 1,4-*cis* têm relação direta com o tipo de sistema catalítico utilizado na sua síntese. Essas propriedades são influenciadas pelo teor de unidades 1,4-*cis*, pelo teor de unidades vinílicas e pelo peso molecular e sua distribuição. Para obter-se um polibutadieno com alto teor de unidades 1,4-*cis*, são amplamente utilizados sistemas catalíticos estereoespecíficos do tipo Ziegler-Natta. As principais indústrias produtoras de polibutadieno 1,4-*cis* do mundo utilizam catalisadores à base de Ti, Co, Ni ou Nd. Dentre esses, os catalisadores à base de Nd são os que produzem polibutadieno 1,4-*cis* com maior controle da microestrutura, maiores valores de peso molecular (300000 a 700000) e mais estreita distribuição de peso molecular, tornando-os objeto de muitos estudos e com ampla aplicação industrial [6-10].

Os polibutadienos alto-*cis* obtidos com catalisadores à base de neodímio são de grande interesse na aplicação em banda de rodagem de pneus (Figura 1). As principais características que determinam esse tipo de aplicação são o baixo desenvolvimento de calor (*heat build-up*), a alta resistência à abrasão, a alta elasticidade (menor resistência ao rolamento) e maior resistência à propagação do corte [9]. Contudo, quando utilizado puro, possui baixa resistência à derrapagem, ao calor e ao ozônio, tornando-se necessária sua mistura com outros elastômeros (SBR e NR).

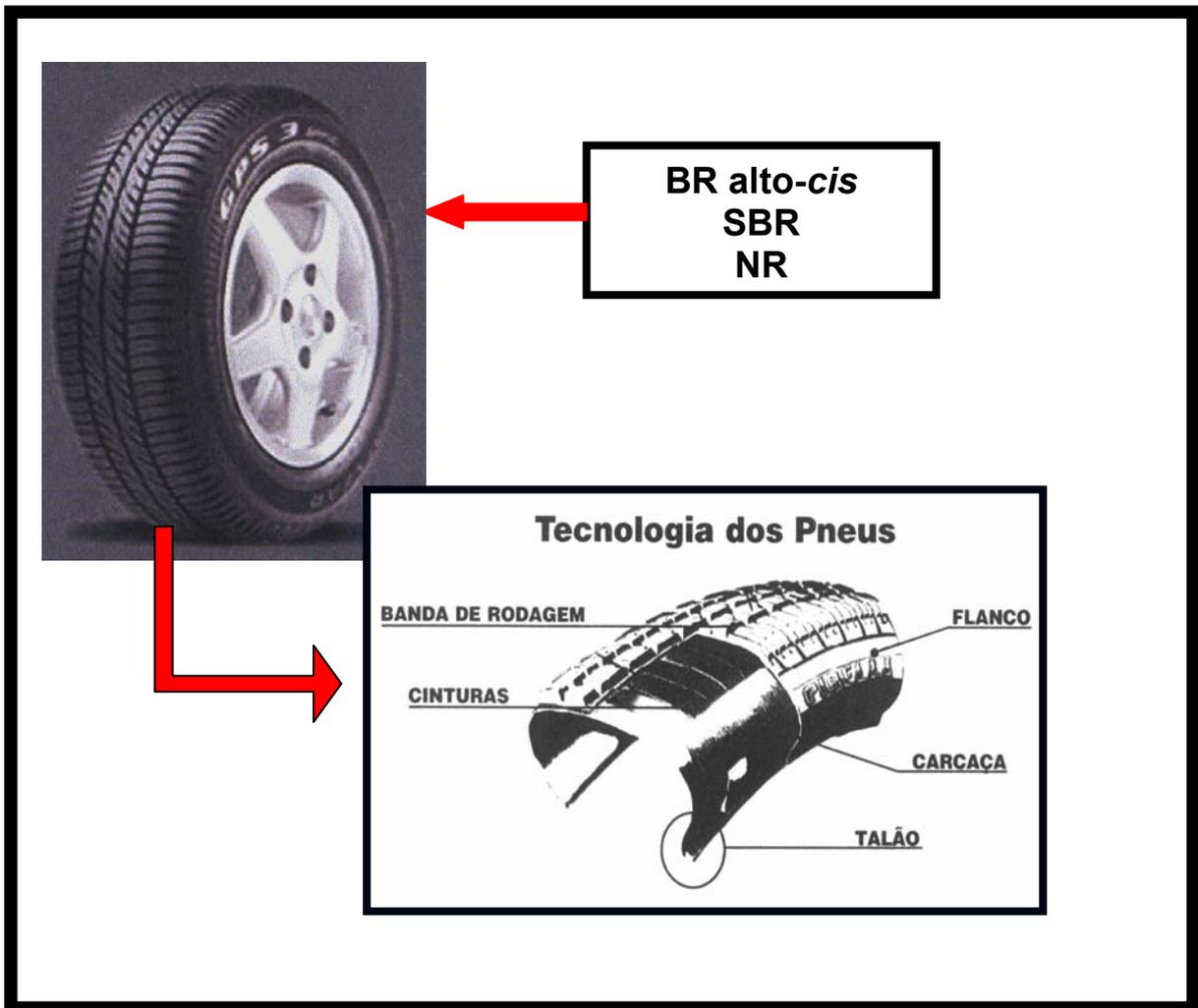


Figura 1: Banda de rodagem de pneus

Os catalisadores à base de neodímio mais utilizados comercialmente são sistemas ternários constituídos por um carboxilato ou cloreto de neodímio, um alquilalumínio e um cloreto, geralmente orgânico [8,9]. Esses sistemas são altamente estereoespecíficos para a síntese de polibutadieno com alto teor de

unidades 1,4-*cis*. O sistema catalítico $\text{Nd}(\text{versatato})_3 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ produz polibutadieno com até 99% de unidades 1,4-*cis*.

Embora esse sistema catalítico seja eficaz na produção de polibutadienos altamente estereorregulares, o papel do composto alquilalumínio precisa ser melhor estudado. A polimerização do 1,3-butadieno ainda apresenta alguns problemas relacionados à formação de gel e à atividade catalítica, apenas 6% do Nd é ativo. A atividade catalítica está diretamente relacionada com o tipo de agente alquilante (alquilalumínio). Existem diversos estudos publicados na literatura a respeito da variação do alquilalumínio [6]. Contudo, os compostos alquilalumínio de cadeia longa são pouco pesquisados e os dados experimentais encontrados são pouco esclarecedores.

Uma investigação mais acentuada sobre o efeito do composto de neodímio e do tipo de alquilalumínio torna-se necessária tanto para o esclarecimento da atividade catalítica, quanto da variação do peso molecular e distribuição de peso molecular do polibutadieno alto-*cis* produzido. O domínio tecnológico sobre o controle do peso molecular, distribuição de peso molecular e teor de ramificações no polibutadieno alto-*cis* podem produzir variações nas propriedades físicas do polibutadieno alto-*cis*. O controle do teor de ramificações no polibutadieno alto-*cis* é um fator importante para a sua processabilidade. As ramificações melhoram a processabilidade do polímero mas só é importante para aqueles clientes menores, de bandas principalmente, que não possuem equipamentos modernos.

Os fabricantes de pneumáticos e de bandas de rodagem têm desenvolvido novos produtos para atender às mudanças da indústria automobilística. Essas mudanças estão relacionadas às questões ambientais sobre o aquecimento global e à redução de emissão de gases poluentes na atmosfera. Dessa forma, é necessário que os estudos voltados para os elastômeros que compõem o pneu sejam intensificados, um desses elastômeros é o polibutadieno alto-*cis*. A única produtora de polibutadieno alto-*cis* da América Latina, Petroflex, preocupa-se com as questões ambientais, mantendo um estudo continuado no desenvolvimento do polibutadieno alto-*cis*. A Petroflex tem interesse direto sobre o estudo desenvolvido nesta Tese de Doutorado, cujos resultados poderão ser aplicados no aperfeiçoamento da tecnologia utilizada.

É então objetivo geral desta Tese de Doutorado desenvolver, em escala de laboratório, um novo sistema catalítico à base de neodímio, variando a razão molar Al/Nd e o tipo de alquilalumínio (cocatalisador).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A descoberta e o uso industrial de catalisadores Ziegler-Natta influenciaram acentuadamente o avanço tecnológico, da área de polímeros, na segunda metade do século 20. A introdução desses catalisadores na indústria química permitiu a produção em larga escala de novos polímeros, destacando-se os plásticos e as borrachas. Atualmente, a pesquisa no campo dos catalisadores Ziegler-Natta está mais voltada para a ampliação do número de compostos que podem ser utilizados no preparo de novos sistemas catalíticos [6]. De forma particular, o uso de catalisadores à base de lantanídeos (terras raras) vêm sendo alvo de intensos estudos devido à presença de elétrons nos orbitais f , que acarretam um maior poder de coordenação desses metais [7].

Dos sistemas catalíticos baseados em lantanídeos, o neodímio tem merecido maior atenção dos pesquisadores. A principal característica dos sistemas catalíticos à base de neodímio é a sua alta atividade para a produção de polímeros com excepcional 1,4-*cis* estereoespecificidade para diferentes tipos de dienos (butadieno, isopreno e 1,3-pentadieno) [8]. As principais diferenças entre os sistemas catalíticos Ziegler-Natta convencionais, à base de metais de transição do grupo d (Ti, Co e Ni), e os sistemas catalíticos à base de neodímio é que estes apresentam acentuada estereoespecificidade e, durante a polimerização do butadieno, o crescimento das cadeias ocorre de uma maneira “quase-viva”. O caráter quase-vivo da propagação das cadeias poliméricas permite a introdução de grupos funcionais polares no polibutadieno, podendo modificar sua superfície e reconstruir sua arquitetura, para utilização em pneus [9].

2.1. PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS LANTANÍDEOS

Os lantanídeos receberam, inicialmente, a denominação de terras-raras devido à falsa idéia de que eram elementos raros na natureza. Atualmente sabe-se que apenas o túlio pode ser considerado como um elemento raro [10]. A série lantanídica está relacionada na Tabela 1 com algumas de suas características mais importantes.

Tabela 1: Propriedades dos átomos e íons dos lantanídeos [11]

Elemento químico	Número atômico	Configuração eletrônica		Raio iônico (Å)
		Átomo	Íon (M^{+3})	
La	57	$5d^1 6s^2$	$5p^6$	1,17
Ce	58	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^1$	1,15
Pr	59	$4f^3 6s^2$	$4f^2$	1,13
Nd	60	$4f^4 6s^2$	$4f^3$	1,12
Pm	61	$4f^5 6s^2$	$4f^4$	1,11
Sm	62	$4f^6 6s^2$	$4f^5$	1,10
Eu	63	$4f^7 6s^2$	$4f^6$	1,09
Gd	64	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7$	1,08
Tb	65	$4f^9 6s^2$	$4f^8$	1,06
Dy	66	$4f^{10} 6s^2$	$4f^9$	1,05
Ho	67	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{10}$	1,04
Er	68	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{11}$	1,03
Tm	69	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{12}$	1,02
Yb	70	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{13}$	1,01
Lu	71	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14}$	1,00

Os lantanídeos são caracterizados por suas propriedades químicas semelhantes. O comportamento químico dos lantanídeos é, normalmente, justificado pela estrutura eletrônica desses elementos. A primeira série de transição interna resulta do progressivo preenchimento dos orbitais $4f$, sem alteração da configuração eletrônica mais externa, com apenas leves diferenças nos níveis mais internos. Dados detalhados sobre a estrutura eletrônica dos lantanídeos, no estado atômico e no estado iônico, têm sido obtidos por meio de caracterizações químicas, magnéticas e espectroscópicas [12,13]. A estrutura dos átomos dos elementos lantanídicos com o progressivo preenchimento dos orbitais $4f$ sem alteração da configuração eletrônica mais externa, confere a esses elementos características como: constância nos estados de valência, efeito da contração lantanídica sobre as propriedades, paramagnetismo e coloração [13].

Os elementos lantanídicos são normalmente tripositivos em seus compostos. Nos elementos lantanídicos em que o nível 5d se acha desocupado, o estado tripositivo envolve a remoção de um elétron 4*f*. Levando em conta a estabilidade geral do estado tripositivo, segue-se que, nesses casos, um dos elétrons 4*f* se acha apenas frouxamente ligado e comporta-se quase como um elétron 5d dos outros lantanídeos (cério, gadolínio, lutécio). Os potenciais de ionização e as energias de hidratação dos íons levam a conclusão de que os íons Ln⁺³ são estáveis em solução aquosa [13].

A blindagem do núcleo por um elétron *f* é muito pequena para outro elétron do mesmo tipo, graças à forma dos orbitais *f*. Assim, com o aumento do número atômico e da carga nuclear, a carga efetiva do núcleo sobre os elétrons 4*f* aumenta, o que provoca uma diminuição dos raios atômicos ou iônicos quando se passa do lantânio (La) para o lutécio (Lu). Essas diminuições sucessivas do raio atômico ou iônico constituem a chamada contração lantanídica. As suas conseqüências sobre os raios dos elementos seguintes é acentuada, pois eles são menores do que o previsto pelo aumento de massa. Esse fenômeno favorece a estabilidade dos compostos de coordenação devido ao aumento do poder de polarização desses íons [11-14].

Os íons lantanídicos, que possuem elétrons desemparelhados, são coloridos e paramagnéticos. Há uma diferença fundamental entre os elementos de transição *d* e os lantanídeos. Os elétrons 4*f* são internos e estão eficazmente blindados pelas camadas mais externas 5s² e 5p⁶, sofrendo pouca influência de interações químicas externas. As transições eletrônicas entre os orbitais *f* produzem bandas de absorção muito estreitas, bem diferentes das bandas largas das transições *d-d*, e assim as propriedades magnéticas dos íons são pouco afetadas pelas vizinhanças químicas [15].

2.1.2. Números de coordenação e estereoquímica dos lantanídeos

Os íons tripositivos (M³⁺) dos lantanídeos apresentam normalmente números de coordenação maiores do que seis. Os números de coordenação mais comuns são oito e nove, podendo alcançar números de coordenação menos comuns como, dez, onze ou doze [15]. Na literatura são citados alguns exemplos de compostos de lantanídeos com números de coordenação igual a seis. Contudo, quando esses

compostos estão em solução, o número de coordenação deixa de ser válido. Devido à presença das moléculas do solvente, ocorre um aumento no número de coordenação de seis para sete, oito ou nove [11]. Os íons hidratados dos lantanídeos apresentam números de coordenação superiores a seis [15]; por exemplo, $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$.

2.2. POLIMERIZAÇÃO DE BUTADIENO POR MEIO DE CATALISADORES À BASE DE LANTANÍDEOS

A polimerização de dienos com sistemas catalíticos à base de lantanídeos iniciou-se por volta de 1960. A partir daí, uma nova “família” de catalisadores de coordenação, baseados em terras raras (lantanídeos), foi desenvolvida [16]. Esses sistemas catalíticos possuem a capacidade de polimerizar dienos conjugados com maior estereoespecificidade e maior atividade catalítica do que os sistemas catalíticos Ziegler-Natta à base de metais de transição. Os catalisadores à base de lantanídeos são capazes de produzir polibutadieno linear com altos teores de unidades 1,4-*cis*, alto peso molecular (10^4 a 10^6) e polidispersão de peso molecular na faixa de 3 a 10. Os polibutadienos elastoméricos obtidos com esses sistemas catalíticos apresentam excelentes propriedades físicas e químicas [16-18].

Os catalisadores de coordenação à base de lantanídeos utilizados inicialmente na polimerização de butadieno, eram sistemas binários constituídos de um cloreto de lantanídeo (LnCl_3 ; Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd ou Er) e um composto alquilalumínio (AlR_3 , onde R = Et, ou i-Bu, por exemplo). Esses sistemas catalíticos apresentavam alta estereoespecificidade, contudo a atividade catalítica era muito baixa [16]. Novas pesquisas foram feitas, com esses sistemas binários, e os pesquisadores observaram que com adição de um doador de elétrons (THF, álcoois, fosfinas, etc) havia um aumento na atividade catalítica, sem alterar a estereoespecificidade do catalisador [7,19]. Throckmorton modificou o sistema binário para um sistema ternário constituído por octanoato de cério, AlR_3 e um haleto. Esse sistema catalítico apresentou maior atividade catalítica na polimerização de butadieno [7,16,17]. Contudo, os resíduos de íon cério deviam ser totalmente removidos do polímero, pois promoviam a sua oxidação [7,17].

Os sistemas ternários são os mais utilizados na indústria, sendo constituídos por um sal lantanídico, um alquilalumínio e um haleto, geralmente, orgânico, em solvente tipo hidrocarboneto alifático [20].

Dentre os sais lantanídicos empregados, os carboxilatos de Nd são os mais utilizados. Contudo, também podem ser utilizados alquilfosfatos ou alcoolatos de lantanídeos [21]. Os haletos orgânicos, doadores de cloro, mais citados na literatura como constituintes do sistema catalítico ternário são AlEt_2Cl , AlEtCl_2 , $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$, $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{Cl}$ e cloreto de t-butila. A escolha do alquilalumínio interfere na atividade catalítica e nas características do polímero, sendo $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$, $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ e AlEt_3 os compostos mais mencionados na literatura [22]. Esses sistemas catalíticos possuem maior atividade catalítica do que os sistemas binários e polimerizam dienos, produzindo polímeros com altos teores de unidades 1,4-*cis*.

2.2.1. Influência da natureza do metal

A estereoespecificidade do sistema catalítico à base de lantanídeos varia pouco de acordo com o tipo de metal utilizado. Entretanto, a escolha do metal, dentro da série lantanídica, interfere na atividade catalítica [16]. O papel dos diferentes elementos de terras-raras na polimerização estereoespecífica do butadieno pode ser generalizada da seguinte forma: a estereorregularidade do polibutadieno obtido com diferentes elementos da série é praticamente a mesma e reflete a similaridade da natureza química dos orbitais *f* (Tabela 2). Por outro lado, a atividade dos catalisadores à base de terras-raras na polimerização de dienos varia de um para outro dentro da série. Isso indica a diferença na capacidade de complexação devido ao número de elétrons no orbital *f* em cada tipo de elemento na série [16,18].

Estudos envolvendo a variação dos compostos de terras-raras, com o mesmo ligante, revelaram a mesma tendência em relação à atividade catalítica na polimerização de dienos (Figura 2). Os sistemas catalíticos utilizados nesses estudos foram: $\text{Ln}(\text{naftenato})_3/\text{Al}(\text{i-Bu})_3/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$, $\text{LnCl}_3/\text{AlEt}_3/\text{EtOH}$ e LnCl_3 .(fosfato de tributila)₃/Al(i-Bu)₃. As atividades catalíticas para os diferentes tipos de lantanídeos diminuem segundo a ordem [16,18]:

$\text{Nd} > \text{Pr} > \text{Ce} > \text{Gd} > \text{Tb} > \text{Dy} > \text{La} > \text{Ho} > \text{Y} > \text{Er} \sim \text{Sm} > \text{Tm} > \text{Yb} > \text{Lu} \sim \text{Sc} \sim \text{Eu}$

Tabela 2: Microestrutura de polibutadienos produzidos com sistemas catalíticos à base de diferentes cloretos lantanídicos (LnCl_3) [16]

Lantanídeo	Polibutadieno		
	Unidades 1,4- <i>cis</i>	Unidades 1,4- <i>trans</i>	Unidades 1,2- <i>vinila</i>
La	97,2	2,1	0,7
Ce	97,2	2,1	0,7
Pr	97,2	2,2	0,6
Nd	97,3	2,2	0,5
Sm	98,0	1,6	0,4
Gd	97,3	2,2	0,5
Tb	97,9	1,6	0,5
Dy	97,5	1,9	0,6
Ho	96,7	2,8	0,5
Er	93,0	6,1	0,9
Tm	90,6	8,7	0,7
Yb	97,1	2,6	0,3

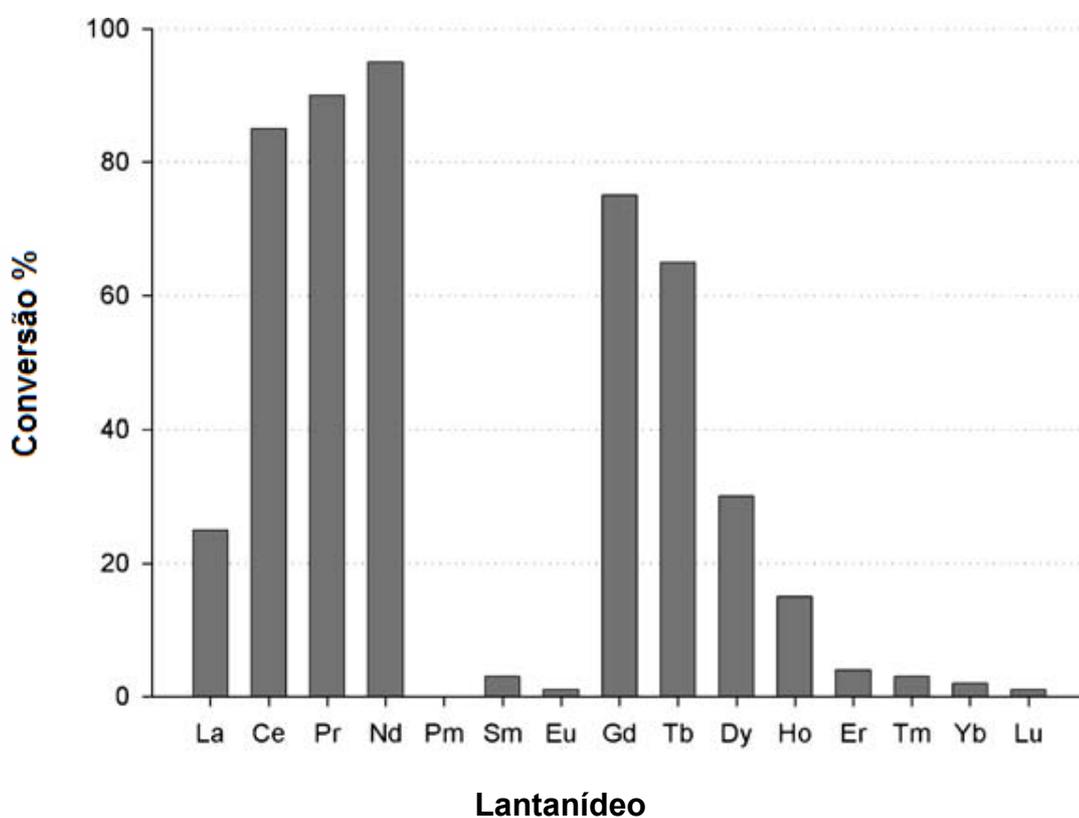


Figura 2: Influência do lantanídeo na atividade catalítica de dienos [23]

A maioria dos compostos lantanídeos cataliticamente ativos permanecem em seu estado trivalente, como evidenciado por análises químicas e espectrofométricas. Por outro lado, elementos que apresentaram muito baixa ou nenhuma atividade catalítica, tais como Sm e Eu, mostraram redução no número de oxidação (estado bivalente), que foi acompanhada pela variação de coloração. Duas explicações foram sugeridas para a diferença na atividade catalítica entre os lantanídeos que mantiveram o estado de oxidação trivalente. A primeira considera a diferença na atividade catalítica, como o resultado da diferença de energia durante a formação da ligação entre o dieno e os íons lantanídicos. A segunda sugere que a diferença no comprimento de ligação Ln-C afeta a energia de inserção do monômero [16,18]. Se a coordenação do dieno for o estágio limitante da velocidade de reação, durante o qual o rearranjo π - σ dos centros ativos ocorre, o valor da constante de velocidade poderia estar relacionado com o diferença entre as energias totais das estruturas π e σ dos centros ativos $\Delta E = E_{\pi} - E_{\sigma}$. Contudo, se a inserção do monômero for o estágio limitante da velocidade, o natural seria sugerir uma certa correlação entre a constante de velocidade e o comprimento da ligação- σ do Ln-C, na qual a inserção ocorre predominantemente [24].

Diversos estudos da literatura demonstram que o neodímio é o lantanídeo que apresenta maior atividade catalítica, além de ser altamente estereoespecífico e produzir polibutadienos com alto peso molecular e estreita distribuição de peso molecular. Por essa razão, as pesquisas com sistemas catalíticos à base de lantanídeos têm se concentrado no neodímio.

Atualmente, os catalisadores à base de neodímio, utilizados na síntese de polibutadieno alto *cis*, são industrialmente produzidos em diversos países: Brasil, China, França, Alemanha, Itália, Japão, Rússia, África do Sul, Coréia do Sul, Taiwan e nos Estados Unidos da América. As indústrias produtoras de polibutadieno, através de catalisadores à base de neodímio estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3: Indústrias produtoras de polibutadieno, através de catalisadores à base de neodímio [23]

Indústria	País
Lanxess (antiga Bayer)	Alemanha, Estados Unidos, França
Chi Mei	Taiwan
Enichem	Itália
Japan Synthetic Rubber	Japão
Jinzhou Petrochemical Co.	China
África	África do Sul
Korea Kumbo	Coréia do Sul
Nizhnekamskneftekhim	Rússia
Petroflex	Brasil

2.2.2. Influência do sal de neodímio

Diversos sais de neodímio podem ser utilizados para sintetizar os catalisadores que promovem a formação do polibutadieno alto-*cis* [6]. Nos sistemas ternários, onde o composto de neodímio não é clorado, utiliza-se normalmente um carboxilato $[\text{Nd}(\text{OCOR})_3]$, um fosfato de alquila $[\text{Nd}(\text{OPOR})_3]$, um alcoolato $[\text{Nd}(\text{OR})_3]$ ou um quelato [21,25]. Podem ser utilizados sais de mono ou diácidos carboxílicos, onde o número de átomos da cadeia carbônica varia na faixa 1 a 22 (C_1 - C_{22}). Contudo, os carboxilatos que apresentam boa solubilidade em solventes à base de hidrocarbonetos são preferencialmente escolhidos para síntese do catalisador. Entre esses se destacam os nafenatos, octanoatos e estearatos [21]. Os sais de di(2-etil-hexila) do ácido fosfórico também têm sido utilizados. Nos alcoolatos de neodímio $\text{Nd}(\text{OR})_3$, o radical R pode conter de 1 a 20 átomos de carbono, os que contêm menos de 4 átomos de carbono não são tão utilizados. O uso de tioalcooolatos $\text{Nd}(\text{SR})_3$, amidas $\text{Nd}(\text{NR}'\text{R}'')_3$ e um grande número de outros derivados lantanídicos têm sido motivos de várias patentes [26-28]. Os quelatos de neodímio são representados primariamente por β -dicetonatos, à base de acetilacetona e benzoilacetonas [21].

Os carboxilatos de Nd são os compostos mais citados na literatura para o preparo dos sistemas catalíticos [29]. A estrutura química dos carboxilatos é muito variada, devido à capacidade que esses grupos apresentam de se coordenarem

com o metal de diferentes formas [30,31]. Quatro estruturas básicas podem ser deduzidas por meio de métodos cristalográficos e análises espectroscópicas e magnéticas.

A primeira dessas estruturas é denominada iônica ou descoordenada (uncoordinated). Análises de raios X mostraram que a natureza da interação entre o carboxilato e o metal é iônica (Figura 3).

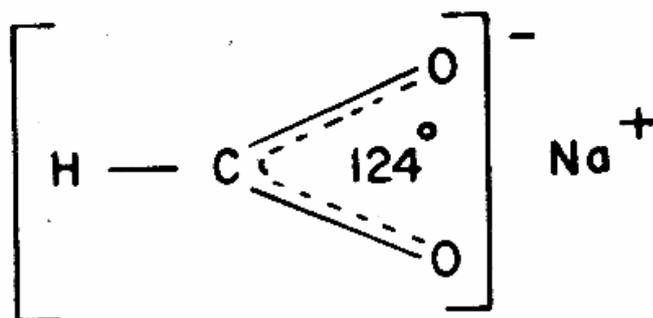


Figura 3: Natureza iônica da ligação entre o carboxilato e o metal (sódio) [31]

A segunda estrutura é denominada unidentada, onde o íon carboxilato funciona como um ligante unidentado com o metal (Figura 4).

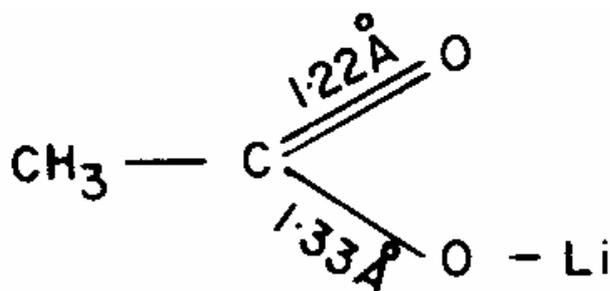
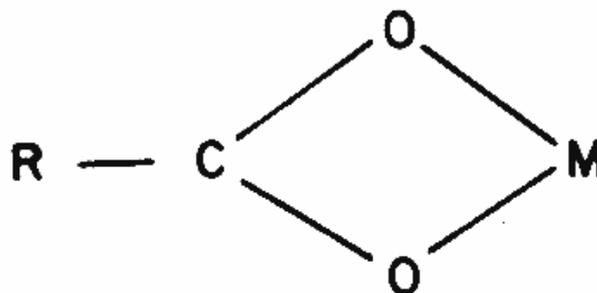
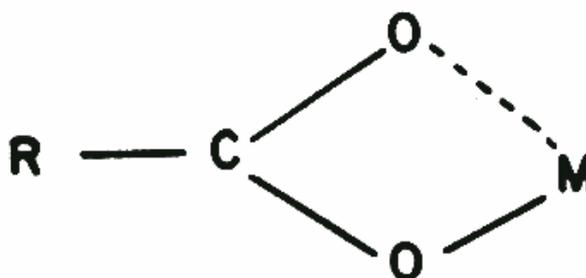


Figura 4: Interação unidentada entre o carboxilato e o metal (lítio) [31]

A terceira estrutura é representada por um quelato bidentado que pode ser simétrico ou assimétrico, onde o anel formado é de quatro membros (Figura 5). Presumidamente, de todas as formas de ligação, entre o metal e o carboxilato, esta é a menos favorecida.



simétrico



assimétrico

Figura 5: Quelatos bidentados entre o carboxilato e o metal [31]

A última estrutura é representada por pontes bidentadas (bidentade bridging). A geometria dos ânions carboxilatos favorece a coordenação com o metal em forma de “ponte”. Quatro tipos dessas ligações (em forma de ponte) foram identificadas (Figura 6).

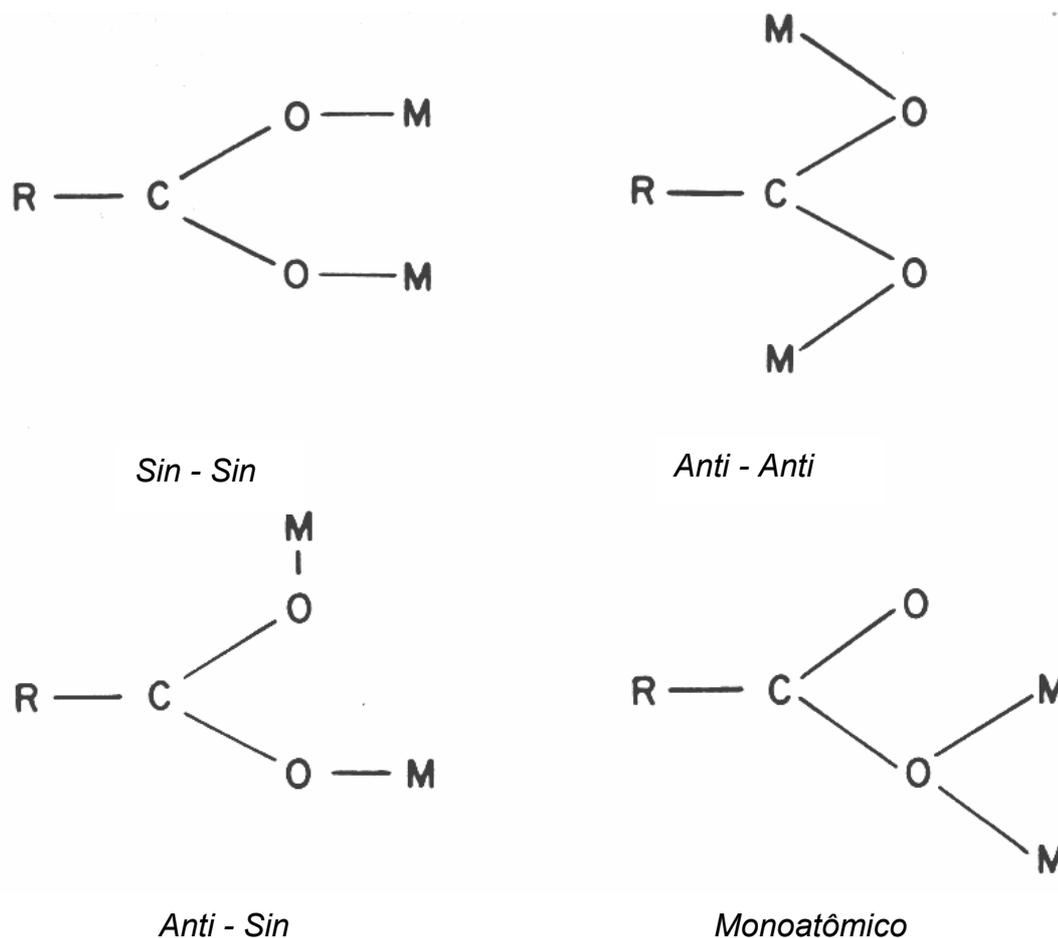


Figura 6: Coordenação em forma de ponte entre o metal e o carboxilato [31]

A ocorrência freqüente de carboxilatos complexos polinucleados reflete a forte tendência desses ânions se coordenarem em forma de ponte. Freqüentemente estruturas diméricas e poliméricas são observadas para esses compostos [30,32]. Normalmente, a forma de coordenação entre metais com orbitais 3d e o carboxilato é unidentada. No caso dos complexos lantanídicos, podem existir cinco formas diferentes de coordenação com o carboxilato. Em alguns casos, são citadas duas formas intermediárias. Lantanídeos são conhecidos por possuírem altos números de coordenação, na faixa de 7 a 10, e apresentarem diferentes geometrias de coordenação [32].

Segundo alguns pesquisadores, os íons lantanídicos, por serem considerados ácidos duros, apresentam alto poder de coordenação com grupos carboxilatos (bases duras). Por essa razão, os carboxilatos de Nd apresentam-se como uma estrutura altamente coordenada e adequada para a utilização em sistemas catalíticos [33].

Uma ampla faixa de carboxilatos de neodímio pode ser utilizada na preparação do catalisador [27,28]. Entre esses estão: formiato, acetato, acrilato, metacrilato, valerato, gluconato, citrato, fumarato, lactato, maleato, oxalato, 2-etil-hexanoato, octanoato, neodecanoato (versatato), naftenato, estearato, oleato, benzoato e picolinato. Segundo Quirk, os grupos carboxilatos altamente impedidos (naftenato, versatato, octanoato ou 2-etil-hexanoato) são os mais utilizados na síntese do catalisador (Figura 7) [8,23]. Na literatura, o composto 2-etil-hexanoato de Nd algumas vezes é designado como isooctanoato de Nd (Nd/O).

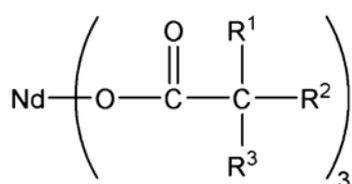
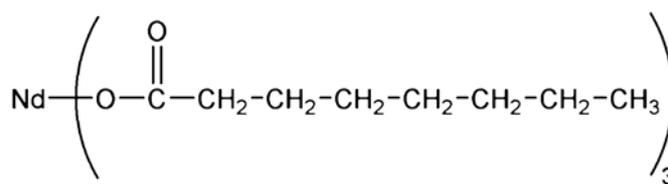
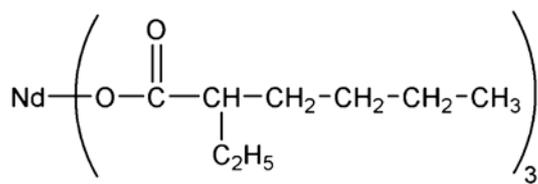
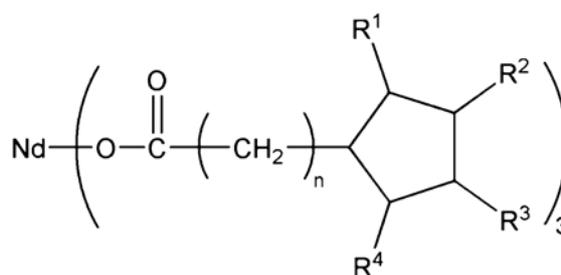
**NdV****NdO****Nd/O****NdN**

Figura 7: Estrutura dos carboxilatos de Nd mais utilizados na síntese do catalisador: versatato de neodímio (NdV), octanoato de Nd (NdO), isooctanoato de Nd (Nd/O) e naftenato de Nd (NdN) [23]

Os naftenatos são obtidos a partir de ácidos naftênicos, que são ácidos monocarboxílicos e apresentam cadeias alicíclicas. A fórmula geral desses ácidos pode ser representada como $R(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, onde R é um núcleo cíclico constituído por um ou mais anéis. Esses anéis contêm normalmente cinco átomos de carbono (ciclopentano), podendo apresentar ciclos de seis átomos de carbono e podem também ser alquilados. O ácido mais simples, segundo essa definição, quando $n = 1$, é o ácido ciclopentanóico. Os ácidos naftênicos são óleos de odor característico, que varia com a origem do ácido e o grau de refinamento. Os sais derivados desses ácidos, naftenatos, apresentam boa solubilidade em solventes tipo hidrocarboneto e a sua viscosidade aumenta à medida que aumenta o peso molecular [34].

Wilson [35-37] avaliou a atividade de dois tipos de carboxilato na polimerização de 1,3-butadieno, utilizando um sistema catalítico ternário constituído por $\text{Nd}(\text{carboxilato})_3/\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}/\text{cloreto de t-butila}$. Os carboxilatos examinados foram sintetizados a partir de ácidos monocarboxílicos disponíveis comercialmente. Os ácidos que deram origem aos carboxilatos foram o ácido neodecanóico ou versático (Shell "Versatic 10") e o ácido naftênico. O sistema catalítico foi pré-formado por 20 h e apresentou-se como homogêneo para ambos os carboxilatos. A razão molar dos componentes do sistema catalítico utilizado foi $\text{Al}:\text{Nd}:\text{Cl} = 20:1:3$, $[\text{Nd}] = 0,13 \text{ mM}$ $\text{Nd}/100\text{g Bd}$ e uma solução hexânica a 16% em peso de butadieno. A polimerização foi conduzida em hexano sob condições isotérmicas (aproximadamente 60°C). Uma comparação simples entre as atividades dos catalisadores baseados em versatato ou naftenato é apresentada no gráfico tempo *versus* conversão (Figura 8) da polimerização do 1,3-butadieno [36]. De acordo com esse gráfico, o catalisador em que o carboxilato utilizado foi o versatato mostrou-se mais ativo do que o sistema catalítico constituído pelo naftenato. Uma possível explicação para a diferença na atividade catalítica entre esses catalisadores pode ser a maior reatividade do grupo carboxílico no ácido neodecanóico (alfa-ramificado) [37].

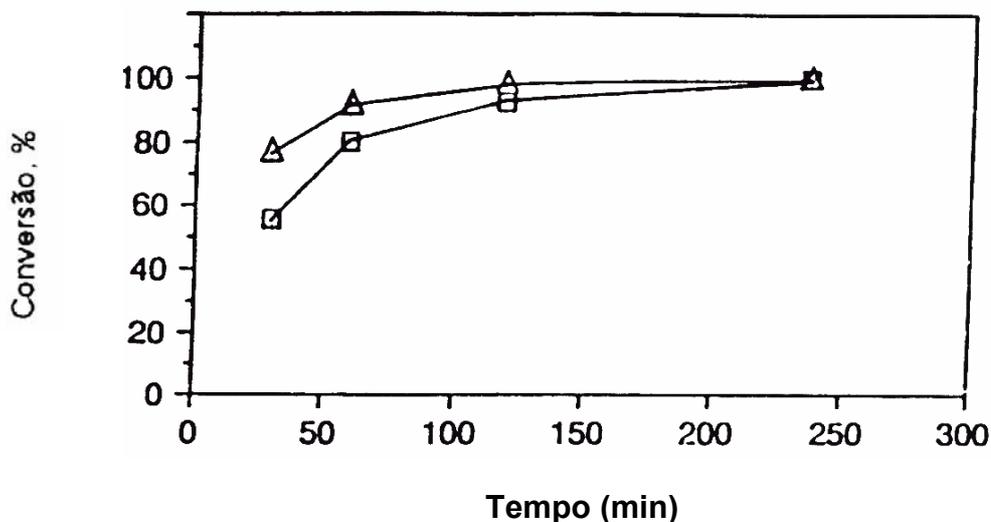


Figura 8: Comparação da conversão entre o versatato (-Δ-) e o naftenato (-□-) (sistema catalítico $\text{Nd}(\text{Carboxilato})_3/\text{DIBAH}/\text{cloreto de } t\text{-butila}$) na polimerização de 1,4-*cis* de butadieno [36]

Segundo Wilson [29], ácidos naftênicos possuem uma composição variada, permanecendo em solução uma acentuada fração oleica durante a síntese do naftenato. Dessa forma, o sistema catalítico constituído por naftenato possui uma alta viscosidade, quando comparada a de outros carboxilatos.

Diversas patentes [26,27,28,38,38,40,41,42] utilizaram naftenato nos sistemas catalíticos à base de neodímio. Jenkins empregou versatato e naftenato de neodímio na polimerização de 1,3-butadieno e obteve os mesmos resultados em termos de atividade catalítica. Entretanto, quando a temperatura de envelhecimento do catalisador foi mantida em -30°C , o versatato mostrou-se mais ativo do que o naftenato. Essa diferença pode ser atribuída ao fato do naftenato ter baixa solubilidade em hexano nessa temperatura, comprovada pelo aparecimento de turbidez [41].

Ansell et al [42] também utilizaram versatato e naftenato na formação de sistemas catalíticos à base de Nd para a polimerização de butadieno. Contudo, sob as mesmas condições de síntese do catalisador e as mesmas condições de polimerização, o versatato apresentou maior atividade catalítica do que o naftenato.

Zhiquan [16], avaliou a atividade de um catalisador constituído por $\text{Ln}(\text{naftenato})_3/\text{Al}(\text{i-Bu})_3/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ nas polimerizações de butadieno e isopreno. O número de espécies ativas encontrado para esse sistema catalítico situou-se na faixa de 0,6 a 10 mol% de Nd.

Dentre os carboxilatos mais utilizados na síntese do catalisador, o 2-etil-hexanoato e o versatato são acentuadamente mais utilizados do que os naftenatos. De acordo com a literatura, o 2-etil-hexanoato de Nd e o versatato de Nd apresentam, sob as mesmas condições, praticamente a mesma atividade catalítica na polimerização de 1,3-butadieno [6,19,21,27,28,35,38,39,40,43,44]. As características do polibutadieno produzido com esses dois carboxilatos apresentam ligeira variação [17].

Há vários estudos na literatura envolvendo sistemas catalíticos constituídos por 2-etil-hexanoato de Nd, um doador de halogênio e um agente alquilante. Nesses estudos foram variadas as condições de síntese do catalisador, como por exemplo, a ordem de adição dos componentes do sistema catalítico [17], a temperatura [45,46] e o tempo de envelhecimento do catalisador [47]. Além disso, são variados também o tipo de agente halogenante [48], o tipo de alquilalumínio [49], a razão molar entre os componentes do sistema catalítico [45,46,48,50] e a natureza da solução catalítica (homogênea ou heterogênea) [17,35,46]. Esses sistemas foram avaliados na polimerização do 1,3-butadieno. O número de centros ativos encontrados na maioria desses estudos situou-se em torno de 6% de Nd [51,52]. Outros estudos foram feitos, substituindo-se o 2-etil-hexanoato pelo versatato e o resultado no número de centros ativos permaneceu praticamente o mesmo. Entretanto, estudos mais recentes têm utilizado com maior frequência o versatato [8,9,38,39,53,54,55,56,57].

Wilson [29] avaliou uma gama ampla de carboxilatos, derivados de ácidos monocarboxílicos comercialmente disponíveis, utilizando o sistema catalítico $\text{Nd}(\text{carboxilato})_3/\text{DIBAH}/\text{cloreto de t-butila}$ na polimerização de 1,3-butadieno. Os sais de ácidos carboxílicos lineares não foram utilizados, pois esses possuem baixa solubilidade em solventes alifáticos. Segundo esse pesquisador, o sal de Nd derivado do ácido 2-etil-hexanóico, mesmo em altas diluições, apresenta alta viscosidade.

Wilson [29] examinou apenas ácidos carboxílicos ramificados. Foram utilizados ácidos neocarboxílicos (neoácidos), ácidos isocarboxílicos (isoácidos) e misturas. Neoácidos são baseados no ácido triálquilacético (ramificações no carbono alfa) e os isoácidos também apresentam ramificação, mas o isômero predominante não é ramificado na posição alfa. Entre os ácidos utilizados por Wilson para síntese dos carboxilatos estão: ácido neo-heptanóico (Versático 7; 95% de ácido 2,2-dimetil-pentanóico e 5% de ácido 2,2-dimetil-butanóico), ácido neononanóico (Versático 9), ácido neodecanóico (Versático 10), ácido neotridecanóico (Versático 13), mistura do ácido neodecanóico com o ácido neononadecanóico (Neo 1019; 85% de ácido neononadecanóico), ácido iso-heptanóico (Cekanóico C7), ácido isotridecanóico (Cekanóico C13), mistura do ácido neononanóico com ácido neodecanóico (Neo 910; 67% de ácido neodecanóico e 23% de ácido nonanóico), ácido iso-octanóico (99% de pureza; mistura de isômeros em proporções desconhecida), ácido isononanóico (Mistura de isômeros; > 90% do ácido 3,5,5-trimetil-hexanóico) e o ácido isodecanóico (99% de pureza; mistura de isômeros com proporção desconhecida) [24]. Os carboxilatos foram preparados através da reação do óxido de Nd (Nd_2O_3) com excesso de ácido carboxílico (Figura 9). O solvente utilizado foi hexano e a reação foi catalisada por HCl [29,58,59].

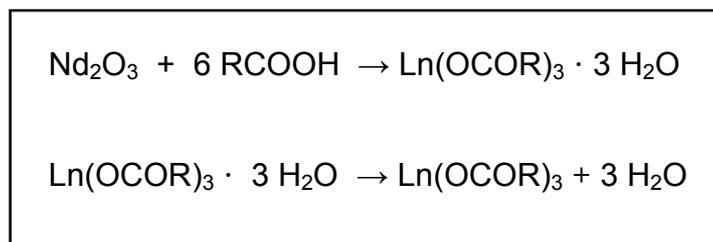


Figura 9: Síntese do carboxilato [58]

O sistema catalítico, constituído pelos carboxilatos de Nd (previamente sintetizados), pelo DIBAH e pelo cloreto de t-butila, foi pré-formado em hexano. A razão molar estabelecida para os componentes do sistema catalítico foi Al:Nd:Cl = 20:1:3. Os catalisadores obtidos foram avaliados na polimerização do 1,3-butadieno [29]. Os carboxilatos sintetizados a partir dos isoácidos não foram completamente solúveis em hexano, apresentando uma leve turbidez, que persistiu mesmo após a decantação. Contudo, os carboxilatos sintetizados a partir dos neoácidos apresentaram boa solubilidade em hexano, a solução mostrou-se límpida. A solubilidade dos carboxilatos de Nd, originados a partir de ácidos monocarboxílicos, em hexano obedecem a seguinte ordem: neoácidos > isoácidos > ácidos de cadeias lineares. Para que os carboxilatos de Nd, sintetizados a partir de isoácidos ou neoácidos, apresentem boa solubilidade em hexano, a cadeia carbônica principal do carboxilato deve conter pelo menos cinco ou mais átomos de carbono e também apresentar ramificações metila na cadeia principal. Como exemplos, de carboxilatos derivados de ácidos que apresentam insolubilidade em hexano, podem ser citados os carboxilatos de Nd do ácido 2,2-dimetil-propanóico (ácido pivalico ou Versático 5), ácido 2,2-dimetil-butanóico (Versático 6) e ácido 2-etil-2-metil-butanóico (um dos dois tipos de ácido Versático 7 disponível comercialmente) [29].

A maioria dos carboxilatos de Nd derivados dos ácidos monocarboxílicos de cadeia linear são insolúveis em hexano [29].

Segundo Wilson [29], a atividade dos catalisadores baseados em isoácidos aumenta de acordo com o aumento do comprimento da cadeia do isoácido. O aumento na atividade catalítica com o aumento do comprimento de cadeia do isoácido está relacionado com a natureza da ligação Nd-O no carboxilato. A medida que aumenta o comprimento da cadeia do ácido carboxílico, os ácidos vão se tornando mais fracos, resultando em uma ligação Nd-O progressivamente mais covalente. Isso facilita a primeira etapa de geração dos centros ativos, que é originada pela alquilação do $\text{Nd}(\text{carboxilato})_3$ pelo alquilalumínio. Contudo, quando se considera a natureza do $\text{Nd}(\text{carboxilato})_3$ em hexano, a solvatação, efeitos estéricos e entrópicos também devem ser levados em conta. Embora os carboxilatos de Nd de todos os isoácidos pareçam ser igualmente solúveis em hexano, os carboxilatos de Nd dos ácidos de cadeia mais curta apresentam mais baixa solubilidade, interferindo na atividade do catalisador. Esses carboxilatos de cadeia

mais curta devem causar um estereoidimpedimento na etapa de alquilação, reduzindo assim, a atividade do catalisador.

Do mesmo modo que os isoácidos, a atividade dos catalisadores preparados a partir de neoácidos parece depender do comprimento de cadeia do ácido carboxílico. Contudo, o efeito do aumento do comprimento de cadeia, do ácido carboxílico, na atividade dos catalisadores à base de neoácidos não foi ainda devidamente esclarecido. A atividade catalítica dos neoácidos avaliados obedecem a seguinte ordem: ácido neononanóico ~ ácido neodecanóico > ácido tridecanóico > ácido nonatridecanóico. Para catalisadores preparados a partir de neoácidos parece haver um limite para o comprimento de cadeia do ácido carboxílico. O número de átomos de carbono do ácido carboxílico deve situar-se em torno de 10, um número superior a 10 átomos reduz a atividade catalítica. Catalisadores baseados em neoácidos são mais ativos quando comparados aos isoácidos. Pelo fato de os neoácidos serem mais substituídos do que os isoácidos, tornam-se ácidos mais fracos, facilitando a alquilação do carboxilato de Nd. Os neoácidos apresentam maior solubilidade em solventes alifáticos do que os isoácidos, isso faz com que a alquilação dos carboxilatos de neoácidos sejam mais rápidas e mais completas, resultando em um maior número de centros ativos [29].

Uma das características da polimerização estereoespecífica de dienos conjugados promovida pelos catalisadores baseados em neodímio é a natureza quase-viva desses sistemas [9,29,55]. Quando são utilizados sistemas catalíticos baseados em Nd na polimerização de 1,3-butadieno, o peso molecular apresenta um crescimento contínuo, e uma reação, aproximadamente, de primeira ordem é observada [29]. Catalisadores à base de isoácidos são menos ativos na polimerização do 1,3-butadieno do que aqueles preparados com neoácidos, provavelmente devido ao menor número de centros ativos gerados por esse tipo de sistema catalítico. Visto que, um mecanismo quase-vivo é observado para esse tipo de sistema, os polímeros obtidos apresentam altos valores de peso molecular. Catalisadores baseados em isoácidos apresentam maiores valores de peso molecular, quando comparados aos catalisadores preparados com neoácidos. A Tabela 4 apresenta os valores de peso molecular e distribuição de peso molecular de polibutadienos obtidos a partir de sistemas catalíticos com diferentes ácidos carboxílicos, após 4 horas de reação.

Tabela 4: Dados de Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) para polibutadienos produzidos com sistemas catalíticos preparados a partir de diferentes tipos de ácidos carboxílicos [29]

Ácido carboxílico	Tempo de polimerização (min)	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_{pico} \times 10^{-3}$	MWD
Neo 7	10	57	511	62	9,03
	30	99	398	150	4,00
	60	138	457	204	3,32
	240	152	512	250	3,39
Neo 9	10	76	478	60	6,32
	30	110	396	115	3,60
	60	129	422	139	3,28
	240	151	480	191	3,18
Neo 10	10	73	525	60	7,16
	30	101	350	117	3,45
	60	119	380	133	3,21
	240	147	466	195	3,18
Neo 13	10	112	692	139	6,18
	30	141	502	197	3,56
	60	165	561	244	3,49
	240	200	607	279	3,03
Neo 9 e 10	10	65	391	53	6,04
	30	107	328	149	3,03
	60	151	454	232	3,01
	240	133	433	223	3,26
Neo 10 e 19	10	101	592	74	5,84
	30	126	445	142	3,54
	60	128	416	169	3,25
	240	138	438	210	3,18
Iso 7	10	179	718	145	4,00
	30	158	599	229	3,78
	60	201	693	300	3,44
	240	269	871	411	3,24
Iso 8	10	170	694	128	4,07
	30	193	677	329	3,51
	60	189	760	430	4,03
	240	269	919	506	3,43
Iso 9	10	148	632	152	4,28
	30	177	625	270	3,53
	60	202	677	340	3,36
	240	310	999	497	3,23
Iso 10	10	117	657	787	5,63
	30	140	513	184	3,66
	60	177	605	285	3,42
	240	268	879	463	3,28
Iso 13	10	80	396	71	4,91
	30	116	398	146	3,43
	60	141	474	222	3,36
	240	188	616	325	3,27

[Nd] = 0,13 mmol Nd/100g Bd; razão molar hidreto de diisobutilalumínio/carboxilato de neodímio/cloreto de *t*-butila = 20/1/3; temperatura de polimerização = 60° C.

A distribuição de peso molecular não apresenta uma tendência óbvia de correlação com o peso molecular ou com o tipo de ácido carboxílico utilizado. Para todos os sistemas catalíticos avaliados, a distribuição de peso molecular tendeu a ser larga no início da polimerização, tornando-se mais estreita com o progresso da polimerização. Esse fenômeno tem sido observado para os catalisadores à base de terras raras, em ambos os sistemas catalíticos (“pré-formado” e “in-situ”). Há uma corrente na literatura que propõe a existência de dois tipos de sítios catalíticos ativos, um deles permanece ativo por tempo curto, já o outro permanece ativo durante todo o tempo de polimerização. Esse comportamento pode justificar a larga distribuição de peso molecular no início da polimerização [29].

Existem sistemas catalíticos à base de Nd similares aos apresentados neste trabalho, mas que diferem na ordem de adição dos componentes do sistema catalítico. Alternando a ordem de adição do composto de Nd, do alquilalumínio e do doador de cloro, o sistema catalítico pode apresentar-se heterogêneo e a maioria dos sítios ativos permanecem nas partículas insolúveis. Contudo, embora por pouco tempo, os sítios que ocorrem na superfície das partículas insolúveis são ativos. Esses sistemas são caracterizados por formar polímeros com larga distribuição de peso molecular. Porém, os sistemas catalíticos solúveis também podem conter alguns sítios ativos sobre as partículas insolúveis, que não são visíveis a olho nu. Esses sítios insolúveis produzem alta velocidade de polimerização, gerando polímeros de alto peso molecular logo no início da reação. Entretanto, com o aumento do crescimento da cadeia esses sítios ficam inacessíveis ao monômero tornando-se inativos. O segundo tipo de crescimento de cadeia ocorre com os sítios ativos solúveis, que apesar de apresentarem velocidade de polimerização mais baixa, comportam-se de uma maneira “quase-viva”. Esses sítios ativos são mais estáveis, produzindo polímeros de mais baixo peso molecular e baixa polidispersão a 100% de conversão [29].

A microestrutura dos polibutadienos obtidos a partir dos sistemas catalíticos derivados dos diferentes tipos de ácidos carboxílicos permanece praticamente constante (Tabela 5). O teor de unidades 1,4-*cis* situa-se em torno de 98%, revelando que o tipo de ácido carboxílico utilizado no catalisador não interfere na microestrutura do polibutadieno produzido [29].

Tabela 5: Microestrutura dos polibutadienos obtidos após 4 horas de polimerização, usando diferentes tipos de ácidos carboxílicos na preparação do catalisador [29].

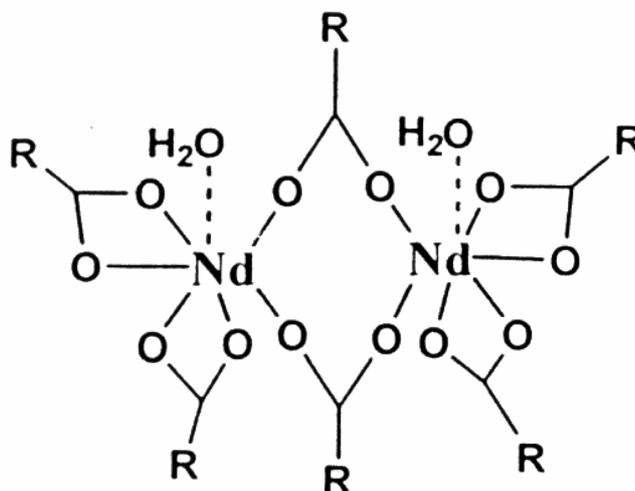
Tipo de ácido carboxílico	Teor de unidades 1,4-<i>cis</i>	Teor de unidades 1,4-<i>trans</i>	Teor de unidades 1,2-vinila
Neo 7	98,4	1,4	0,2
Neo 9	98,4	1,2	0,4
Neo 10	98,5	1,1	0,4
Neo 13	98,4	1,1	0,5
Neo 9 e 10	98,2	1,2	0,6
Neo 10 e 19	98,9	0,7	0,4
Iso 7	98,9	0,8	0,3
Iso 8	98,8	0,6	0,6
Iso 9	98,7	0,5	0,8
Iso 10	98,7	0,7	0,6
Iso 13	99,0	0,5	0,5

[Nd] = 0,13 mmol Nd/100g Bd; razão molar hidreto de diisobutilalumínio/carboxilato de neodímio/cloreto de *t*-butila = 20/1/3; temperatura de polimerização = 60° C.

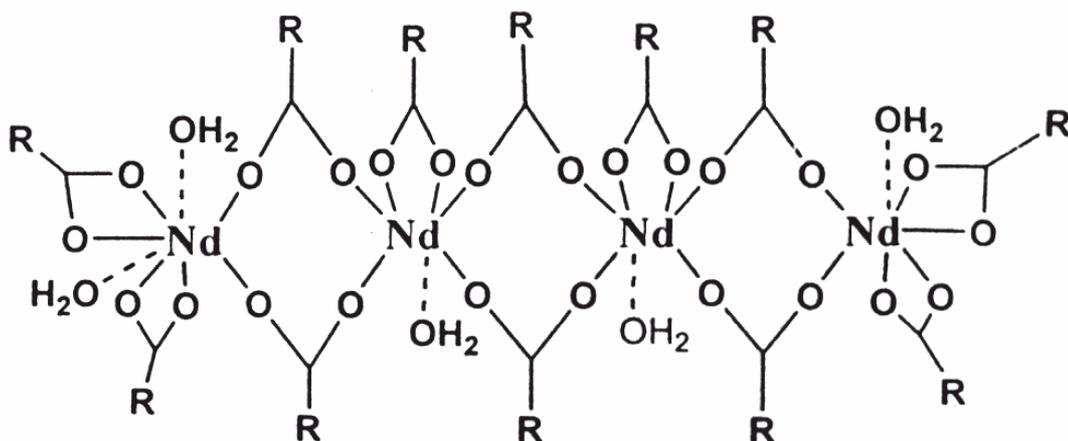
Kwag e colaboradores [9,55,60], recentemente, patentearam e publicaram vários trabalhos sobre a baixa atividade catalítica (cerca de 6%) dos sistemas catalíticos constituídos pelo neodecanoato de Nd na polimerização do 1,3-butadieno. Segundo esses pesquisadores, um composto de neodímio constituído por Nd(neodecanoato)₃·(ácido neodecanóico) produz catalisadores com maior atividade catalítica do que aqueles constituídos pelo neodecanoato de Nd [9,38,39,55,60].

A diferença na atividade pode ser atribuída à estrutura dos compostos de neodímio. A síntese do neodecanoato de neodímio ocorre em meio aquoso e devido à alta capacidade de coordenação do Nd, o neodecanoato não se apresenta como uma estrutura monomérica. Durante o processo de síntese do neodecanoato de Nd são formadas espécies oligoméricas que são circundadas por ligantes polares, tais como água, cloreto, hidróxidos e neodecanoato de sódio (Figura 10). Esses ligantes podem unir os íons de Nd através de pontes, resultando na aglomeração do neodímio. Duas estruturas do neodecanoato de neodímio, coordenados com água, estão representadas (dímero e tetrâmero) na Figura 10. O número de coordenação total para o átomo de neodímio, observado nesses compostos, é de seis. A ausência

de coordenação leva esses compostos a saturarem a sua esfera de coordenação com ligantes polares [9,38,39,55].



dímero



tetrâmero

Figura 10: Estruturas representativas dos compostos de neodecanoato de Nd [9]

Esses ligantes saturam a esfera de coordenação do Nd, fazendo com que os átomos de Nd, localizados mais ao centro da estrutura oligomérica, sejam menos reativos. Ao passo que, os átomos de Nd localizados mais externamente tornam-se centros ativos. Os ligantes polares também são responsáveis pela diminuição do número de centros ativos, pois consomem alumínio disponível para etapa de alquilação (Figura 11). Esses fatores contribuem para a formação de polibutadieno com alto peso molecular e alta polidispersão [9,55].

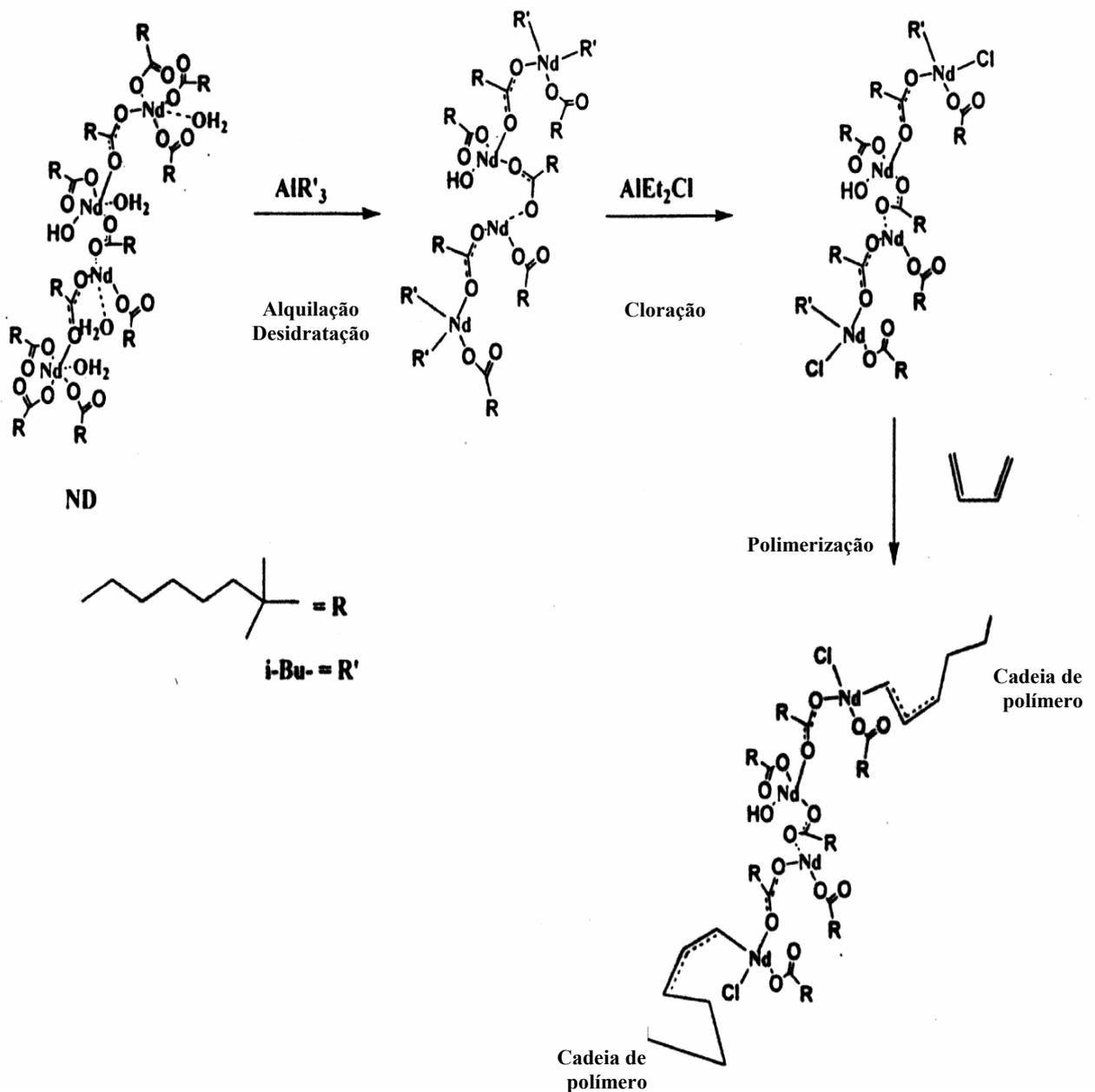


Figura 11: Mecanismo de ativação e propagação com o catalisador à base de neodecanoato [9,55]

Segundo Kwag [9,55], o $\text{Nd}(\text{neodecanoato})_3 \cdot (\text{ácido neodecanóico})$ apresenta uma estrutura monomérica onde o neodímio possui número de coordenação 8. Esse tipo de estrutura não apresenta vacância disponível para unir-se a ligantes polares, tornando-se assim estável no estado líquido (Figura 12).

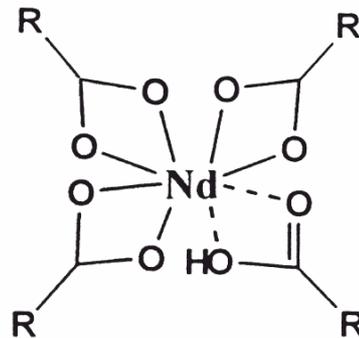


Figura 12: Estrutura representativa para o $\text{Nd}(\text{neodecanoato})_3 \cdot (\text{ácido neodecanóico})$ [9]

O átomo de Nd do $\text{Nd}(\text{neodecanoato})_3 \cdot (\text{ácido neodecanóico})$ apresenta-se como uma estrutura monomérica dissociada, o que torna o centro ativo mais efetivo. Além disso, o catalisador monomérico de Nd constituído de alquilalumínio gera facilmente sítios ativos e, por essa razão, mostra uma maior atividade, produzindo polímeros com baixa polidispersão (Figura 13).

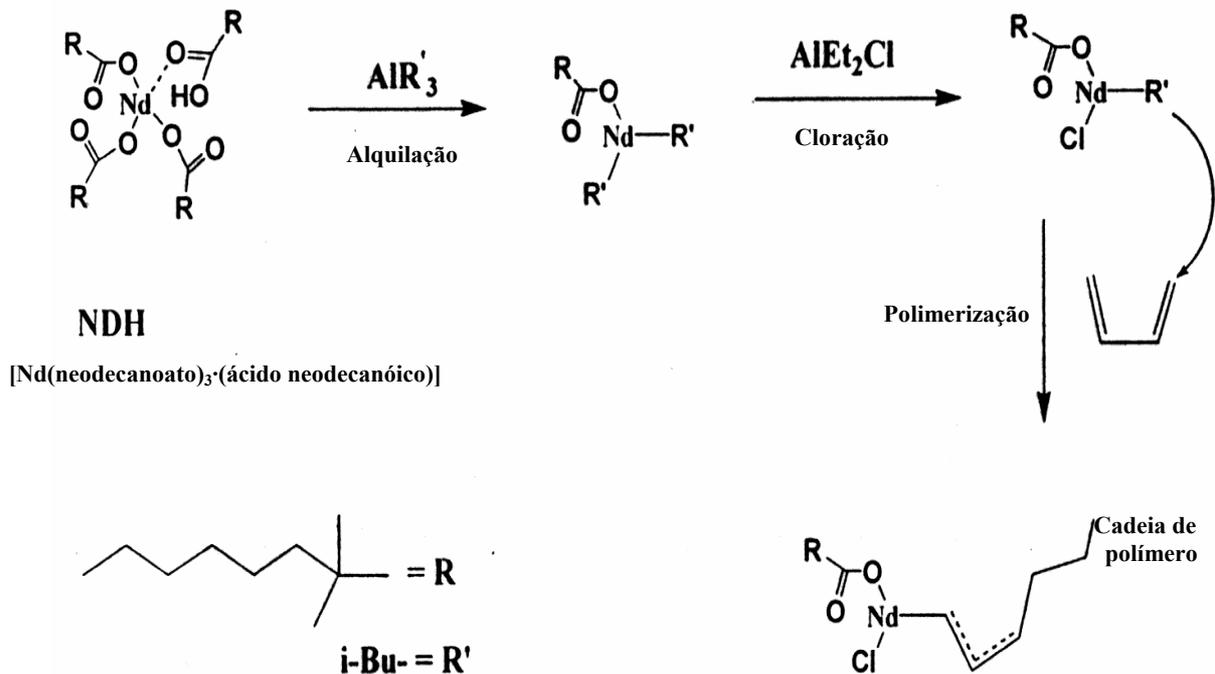


Figura 13: Mecanismo de ativação e propagação do catalisador com NDH [9,55]

As atividades de diferentes tipos de catalisadores baseados em Nd são apresentadas na Tabela 6, evidenciando que a estrutura mais agregada mostra atividade catalítica mais baixa. A atividade de diversos catalisadores à base de Nd aumenta segundo a ordem: sistemas binários < sistemas ternários, $\text{NdCl}_3 \cdot \text{THF}$ < neodecanoato de Nd < NDH [9,55].

Tabela 6: Atividade catalítica da polimerização de 1,3-butadieno com catalisadores à base de Nd [9]

Catalisador	Atividade catalítica (g/(Nd mol h))
$\text{NdCl}_3 \cdot \text{THF}$	$0,2 \times 10^5$
Neodecanoato de Nd/ $\text{AlR}_2\text{Cl}/\text{AlR}_3$	$4,3 \times 10^5$
NDH/ $\text{AlR}_2\text{Cl}/\text{AlR}_3$	$25,0 \times 10^5$

2.2.3. Influência do agente alquilante

Há diversos trabalhos na literatura envolvendo estudos sobre a variação do agente alquilante (cocatalisador) em sistemas catalíticos à base de Nd para produzir polibutadieno alto *cis*. Os cocatalisadores mais utilizados comercialmente são os compostos alquilalumínio. Dentre esses, o trimetilalumínio (TMA), trietilalumínio (TEA), triisobutilalumínio (TIBA) e hidreto de diisobutilalumínio (DIBAH) têm sido estudados em detalhe na literatura [23]. Alguns desses estudos relatam resultados e tendências que parecem ser contraditórias. Essa divergência de resultados pode ser justificada pela diferença das condições experimentais que refletem diretamente nas propriedades dos polímeros produzidos.

A variação do composto alquilalumínio nos sistema catalítico à base de Nd exerce grande influência sobre as propriedades dos polibutadienos formados [61].

Para os catalisadores ternários, que envolvem inicialmente a mistura do alquilalumínio com o sal de neodímio e posteriormente a adição do doador de cloro, as reações de formação da espécie ativa são apresentadas abaixo [17]:



A estrutura formada pelo complexo Al-Nd ainda é objeto de estudo na literatura. Friebe propôs várias estruturas provenientes de possíveis reações entre um alquilalumínio (DIBAH) e o carboxilato de neodímio (versatato de neodímio) (Figura 14) [23,54].

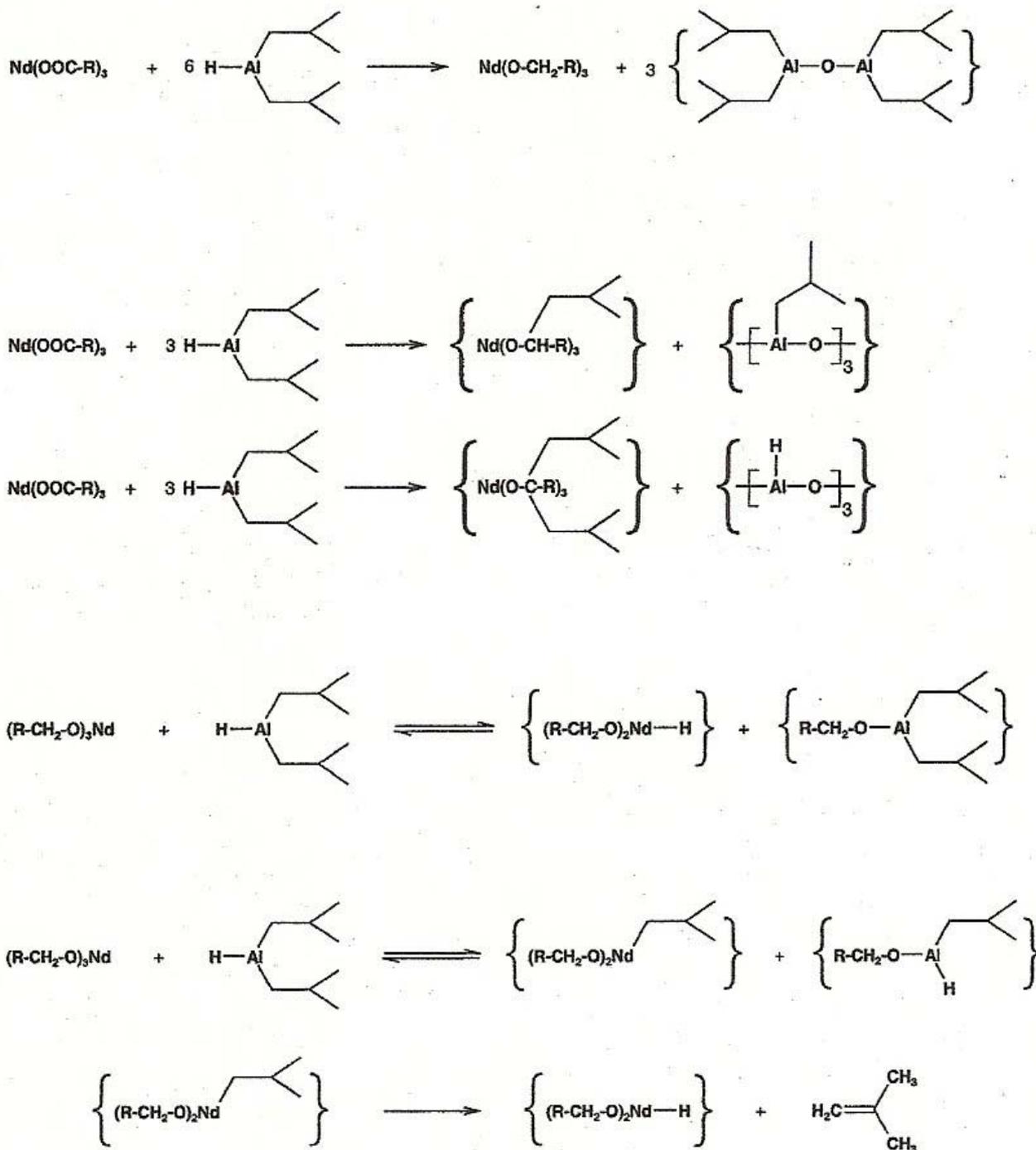


Figura 14: Estruturas propostas por Friebe para possíveis reações entre um alquilalumínio (DIBAH) e o carboxilato de neodímio (versatato de neodímio) [54]

O composto alquilalumínio atua como cocatalisador e possui as funções de agente de formação do complexo catalítico, agente alquilante, agente sequestrante de impurezas e agente redutor [24].

Para os sistemas à base de lantanídeos, a suposição de que o alquilalumínio esteja envolvido no centro ativo baseia-se na observação de que a natureza do alquilalumínio influencia, além da atividade do sistema catalítico, sua reatividade e estereoespecificidade e, conseqüentemente, a microestrutura do polímero resultante [6,24]. Assim, o centro ativo (Figura 15) pode ser representado por um complexo contendo um derivado halogenado do lantanídeo com outros ligantes.

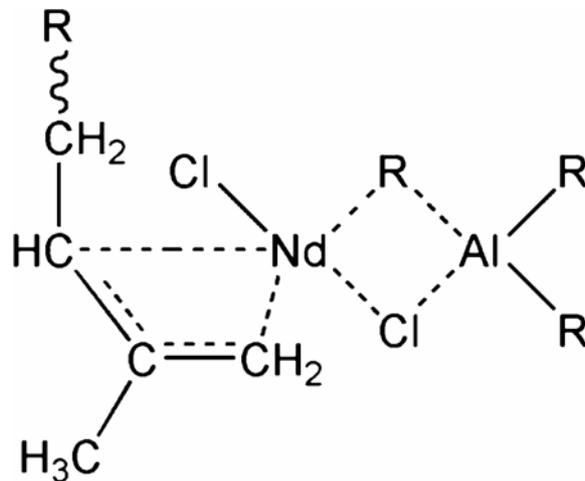


Figura 15: Estrutura proposta para o centro ativo [62,63]

Alguns autores acreditam que diferentes sítios catalíticos ativos possam estar presentes em um mesmo catalisador. A presença de um ou mais tipos de sítios, assim como a proporção entre esses sítios podem estar condicionadas a fatores como ordem de adição dos componentes catalíticos, tipo de alquilalumínio e condições de envelhecimento do catalisador. A Figura 16 apresenta as várias estruturas propostas para os sítios catalíticos [64].

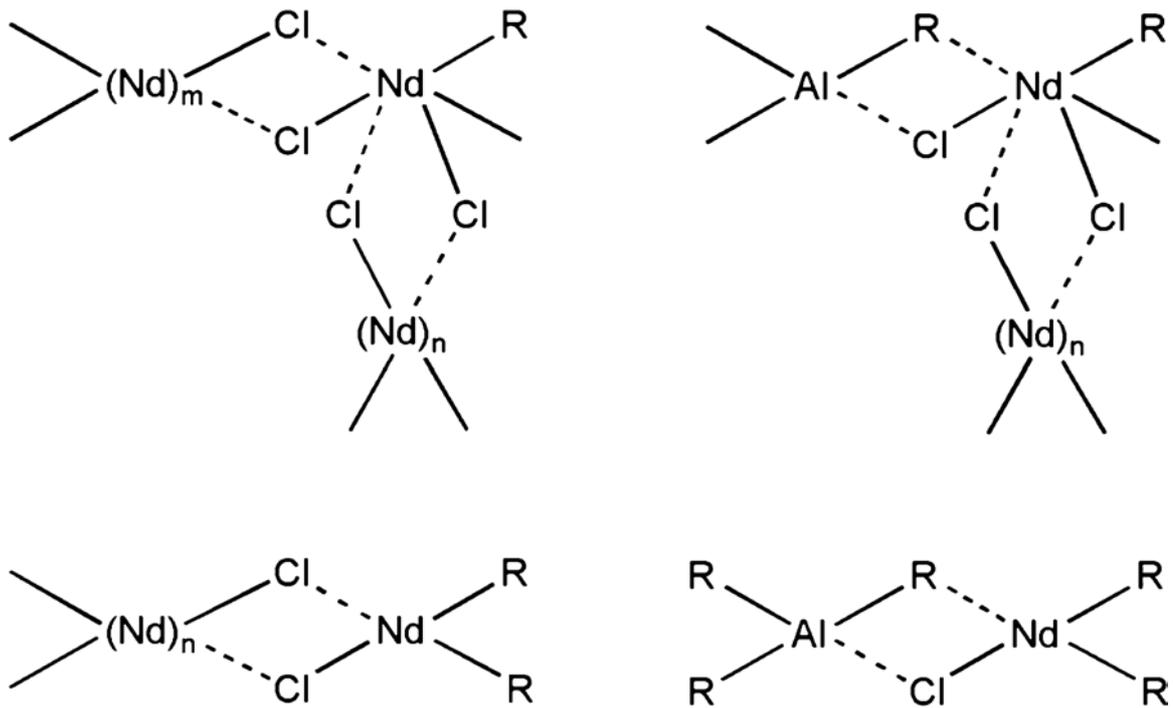


Figura 16: Estruturas propostas para o centro ativo segundo Monakov [64]

Estando diretamente relacionada à formação do centro ativo, a escolha adequada do tipo de alquilalumínio torna-se um fator importante na constituição do sistema catalítico, que irá promover a polimerização do 1,3-butadieno. Há vários tipos de alquilalumínio, cuja estrutura exerce um papel importante na atividade do sistema catalítico.

O alumínio é trivalente, formando compostos do tipo trialquilalumínio em que o metal apresenta hibridação sp^2 e é deficiente em elétrons. O cloreto de alumínio, assim como os alquilalumínio são ácidos de Lewis fortes e excelentes catalisadores em determinadas reações orgânicas [65-67]. Os compostos trialquilalumínio e os hidretos de dialquilalumínio são de grande importância comercial, pela ampla utilização na produção de elastômeros, tal como polibutadieno 1,4-*cis* [68-70].

Os compostos alquilalumínio de mais baixo peso molecular são líquidos extremamente reativos, inflamáveis ao ar e explosivos em contato com a água. Todos os outros derivados são também sensíveis ao ar e à umidade, apesar de não serem espontaneamente inflamáveis [11,15]. Devido a sua deficiência em elétrons, os compostos alquilalumínio podem apresentar-se na forma de dímeros ou trímeros. O grau de associação dos alquilalumínio irá depender apenas de fatores estéricos,

elevadas (cerca de 80°C) a associação dos compostos alquilalumínio diminui e pode ser observada uma certa inversão na ordem da atividade [6,22,61].

Segundo Wilson [22], dentre todos os compostos alquilalumínio testados o que apresentou maior atividade catalítica foi o $Aln-Pr_3$. Contudo, a causa exata da excepcional alta atividade desse alquilalumínio ainda não foi devidamente esclarecida. Esse alquilalumínio oferece um balanço ótimo entre o grau de associação e o poder de alquilação. A ordem de atividade catalítica encontrada para todos os compostos alquilalumínio examinados por Wilson, em sistemas catalíticos ternários, foi a seguinte:

$Aln-Pr_3 \gg Aln-Dodec = Aln-Oct_3 = Aln-Hex_3 = Aln-Bu_3 > Al\dot{i}-Bu_2H \sim Al\dot{i}-Bu_3 > Aln-Et_3 \gg Aln-Me_3$.

Parece haver um consenso na literatura [16,45] com respeito a ordem de atividade dos compostos alquilalumínio $Al\dot{i}-Bu_2H$, $Al\dot{i}-Bu_3$, $Aln-Et_3$ e $Aln-Me_3$, em diferentes temperaturas e diferentes tipos de catalisadores. Poucos autores encontraram ordens diferentes na atividade, como por exemplo, $AlEt_3 > Al\dot{i}-Bu_3$ [16]. Na literatura há certa divergência com relação à atividade catalítica dos catalisadores constituídos por compostos alquilalumínio de cadeia mais longa. Contudo, a comparação torna-se difícil, pois os sistemas catalíticos e os detalhes experimentais apresentam variações [22].

Monakov [71] avaliou a ordem de atividade para diferentes tipos de alquilalumínio na polimerização de 1,3-butadieno. O catalisador utilizado era constituído por um sistema catalítico binário, $NdCl_3 \cdot 3TBP/AlR_3$, e a temperatura de polimerização variou entre 60 e 80°C. A ordem de atividade encontrada foi: $Al\dot{i}-Bu_2H > Aln-Et_3 > Aln-Hex_3 > Aln-Dec_3 > Al\dot{i}-Bu_3$. Um outro pesquisador [72] utilizou o mesmo sistema catalítico binário usado por Monakov, variando apenas a faixa de temperatura de polimerização. A 80°C, a ordem de atividade encontrada foi: $Al(CH_2CH_2\text{ciclohexeno}) > Al\dot{i}-Bu_2H > Aln-Et_3 > Aln-Hex_3 > Aln-Dec_3 > Al\dot{i}-Bu_3$. Essa ordem está de acordo com a encontrada por Monakov. Contudo, a 25°C, a ordem de atividade encontrada foi praticamente inversa: $Al\dot{i}-Bu_3 > Al(CH_2CH_2\text{ciclohexeno}) > Aln-Dec_3 > Aln-Hex_3 > Aln-Et_3 > Al\dot{i}-Bu_2H$. Monakov [61]. Em um artigo, com o mesmo sistema binário mencionado acima, Monakov encontrou praticamente a mesma ordem de atividade dos compostos alquilalumínio a 25°C e 40°C.

25°C : $Aln-Et_3 \gg Aln-Hex_3 \gg Ali-Bu_2H$

40°C : $Aln-Et_3 > Aln-Hex_3 > Ali-Bu_2H$

60°C : $Aln-Et_3 \sim Aln-Hex_3 \sim Ali-Bu_2H$

As características dos polibutadienos obtidos apresentam variações de acordo com o tipo de alquilalumínio utilizado.

Segundo Wilson [22] compostos de trialquilalumínio de cadeia linear produzem polibutadienos com mais baixos teores de unidades 1,4-*cis* do que aqueles produzidos com triisovalquilalumínio ou hidretos de diisovalquilalumínio (Tabela 6). Trialquilaluminios ramificados apresentam-se na forma monomérica, quando em solução. Sendo assim, são estruturalmente e dimensionalmente apropriados para permitir a orientação 1,4-*cis* do 1,3-butadieno. Hidretos de diisovalquilalumínio são trimericamente associados em solução, assemelhando-se ao tipo de complexo formado quando se utiliza triisovalquilaluminios. Contudo, triquilaluminios de cadeias lineares causam uma maior desordem na orientação do monômero, levando a uma diminuição no teor de unidades 1,4-*cis*. O tipo de efeito do alquilalumínio sobre a microestrutura do polibutadieno, preparado por meio de catalisadores lantanídicos, ainda não é consenso na literatura. Alguns autores afirmam que o teor de unidades 1,4-*cis* pode variar de acordo com o tipo de alquilalumínio [22,71,73,74,75] utilizado, já outros não concordam, e afirmam que o teor de unidades *cis* não varia [72,76].

O peso molecular e a polidispersão variam de acordo com o tipo de alquilalumínio utilizado (Tabela 7) [22]. O peso molecular dos polímeros, obtidos usando catalisadores à base de trialquilalumínio, são acentuadamente mais altos do que aqueles obtidos com hidretos de dialquilalumínio. Os hidretos de diisobutilalumínio promovem um maior número de reações de transferência de cadeia do que os compostos trialquilalumínio, resultando, assim, em polibutadienos com menor valor peso molecular. Pela mesma razão, a distribuição de peso molecular é geralmente mais baixa para polibutadienos obtidos com catalisadores baseados em trialquilalumínio. Essa diferença é melhor observada no início da polimerização [22]. Na literatura, o peso molecular dos polímeros obtidos, com sistemas catalíticos ternários, operando na temperatura de 50-60°C, segue a ordem: $Ali-Bu_3 > AlEt_3 > Ali-Bu_2H$ [77]; $Ali-Bu_3 > AlEt_3$ [78]; $Aln-Hex_3 > Aln-Bu_3 > Ali-Hex_3 > AlEt_3$ [79]; Para os compostos alquilalumínio de cadeia mais longa não há um consenso na literatura [22].

Tabela 7: Propriedades dos polibutadienos produzidos com sistemas catalíticos preparados a partir de diferentes tipos de compostos alquilalumínio [22]

Composto alquilalumínio	Tempo de polim. (min)	Microestrutura (%)			$M_w \times 10^{-3}$	MWD
		1,4- <i>cis</i>	1,4- <i>trans</i>	1,2-vinila		
Al<i>i</i>-Bu₂H	10	98,7	0,8	0,5	92	5,57
	30	98,2	1,2	0,6	151	3,78
	60	98,2	1,2	0,6	172	3,62
	240	98,0	1,5	0,5	195	3,53
AlMe₃	240	98,8	1,0	0,2	502	4,22
AlEt₃	10	96,1	3,4	0,5	392	5,07
	30	94,4	4,8	0,8	396	7,04
	60	94,0	5,3	0,7	481	6,27
	240	94,4	5,0	0,6	582	4,95
Al<i>n</i>-Pr₃	10	97,9	1,5	0,6	1092	3,47
	30	97,4	2,0	0,6	877	3,35
	60	97,1	2,0	0,6	1015	3,51
	240	97,1	2,4	0,6	1089	3,05
Al<i>i</i>-Bu₃	10	99,1	0,3	0,7	1772	2,82
	30	99,0	0,4	0,5	1061	3,32
	60	99,0	0,4	0,5	1090	2,37
	240	99,0	0,5	0,5	986	2,62
Al<i>n</i>-Hex₃	10	98,4	1,3	0,4	831	2,82
	30	97,8	1,8	0,4	727	3,02
	60	97,5	2,1	0,4	727	3,34
	240	96,9	2,7	0,4	643	3,25
Al<i>n</i>-Oct₃	10	98,2	1,5	0,3	948	2,70
	30	97,1	2,5	0,5	1002	2,59
	60	97,3	2,3	0,4	1543	2,05
	240	96,5	3,1	0,4	1319	2,19
Al<i>n</i>-Dodec₃	10	98,6	1,0	0,4	1490	2,35
	30	98,1	1,5	0,4	1477	2,36
	60	98,0	1,6	0,4	1543	2,18
	240	97,5	2,1	0,4	1585	2,47

[Nd] = 0,15 mmol Nd/100g Bd; razão molar composto alquilalumínio/versatato de neodímio/cloreto de *t*-butila = 20/1/3; temperatura de polimerização = 60° C.

2.2.4. Influência da razão molar do agente alquilante

A variação da razão molar do alquilalumínio exerce grande influência sobre a conversão, a estereoespecificidade e o peso molecular do polímero.

Porri [46] estudando diferentes tipos de sistemas catalíticos, binários e ternários, constatou que a razão molar Al/Nd interfere na atividade catalítica. A atividade dos catalisadores à base de lantanídeos aumenta com o aumento da razão molar Al/Nd até certo limite [45]. Monakov [61] verificou que a atividade catalítica aumenta para razões molares Al/Nd na faixa de 5 a 20, quando se utiliza o Al-Bu₃. Como o Al-Bu₃ não se associa em solução, ao se aumentar a razão molar Al/Nd acima de 20, a atividade permanece praticamente constante.

Segundo Friebe [23] e colaboradores a razão molar alquilalumínio/Nd interfere na microestrutura do polibutadieno produzido. Aumentando-se a quantidade do composto alquilalumínio ocorre uma diminuição do teor de unidades 1,4-*cis* e um aumento no teor de unidades 1,4-*trans*. A influência no teor de unidades 1,2-vinila é menos pronunciada. A explicação para esse fato envolve fatores mecânicos. A inserção da primeira molécula de monômero resulta na formação de um grupo η^3 -butenila (Figura 18). O butadieno origina apenas um tipo de grupo butenila em sua inserção na ligação C-Mt, que pode existir nas formas *sin* e *anti* (Figura 19) [80]. A forma *sin* leva à polimerização 1,4-*trans*, enquanto a forma *anti* favorece a formação de unidades 1,4-*cis*.

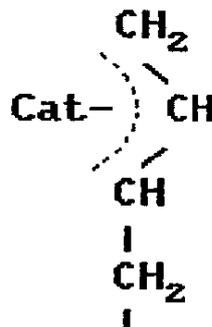


Figura 18: Estrutura do grupo η^3 – butenila [80]

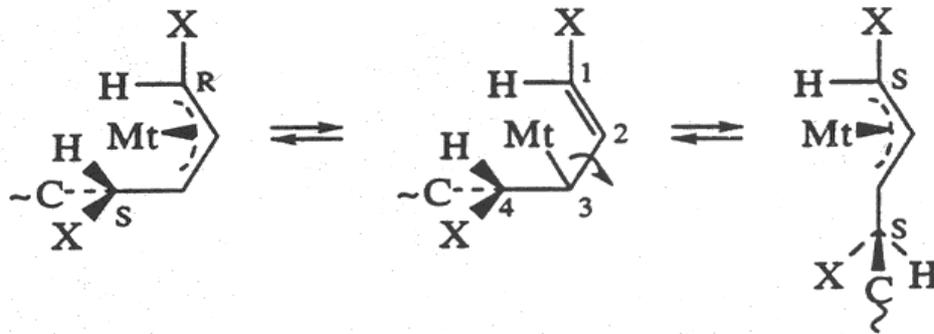


Figura 19: Equilíbrio *anti- sin* das formas isoméricas do grupo η^3 – butenila [80]

A propagação da cadeia polimérica ocorre por inserção de moléculas de monômero na ligação η^3 -butenila, entre o metal de transição e a última unidade monomérica inserida. O grupo butenila possui dois pontos reativos: C¹, menos substituído e, portanto mais reativo, e C³ mais estéreo impedido, sendo que, a predominância da polimerização 1,4 ou 1,2 vai depender em qual desses pontos reativos o novo monômero será inserido na última unidade da cadeia (Figura 18). Se a inserção ocorrer em C¹, resultarão unidades 1,4-*trans* ou 1,4-*cis*, dependendo se o grupo butenila for *sin* ou *anti*, enquanto que da inserção em C³ resultarão unidades 1,2-vinila, independente da forma *sin* ou *anti* do grupo butenila [80].

Os fatores que determinam a formação da estrutura *sin* ou *anti* precisam ser melhor esclarecidos. Entretanto, de um modo geral, há uma concordância sobre a coordenação do monômero ser o principal fator nessa determinação (Figura 20). Um grupo butenila *anti* é formado quando a coordenação do monômero é η^4 -*cis*, enquanto que um grupo butenila *sin* pode derivar, em princípio, da coordenação η^2 -*trans* ou η^4 -*trans* do monômero, porém também pode originar-se da isomerização *anti-sin* do grupo alílico. Dessa forma, 1,3-dienos podem se coordenar com o metal de transição por meio de uma única ligação dupla (coordenação monodentada) formando um ligante η^2 -*trans*, ou com ambas as ligações duplas (coordenação bidentada) formando um ligante η^4 -*cis* ou η^4 -*trans* [80].

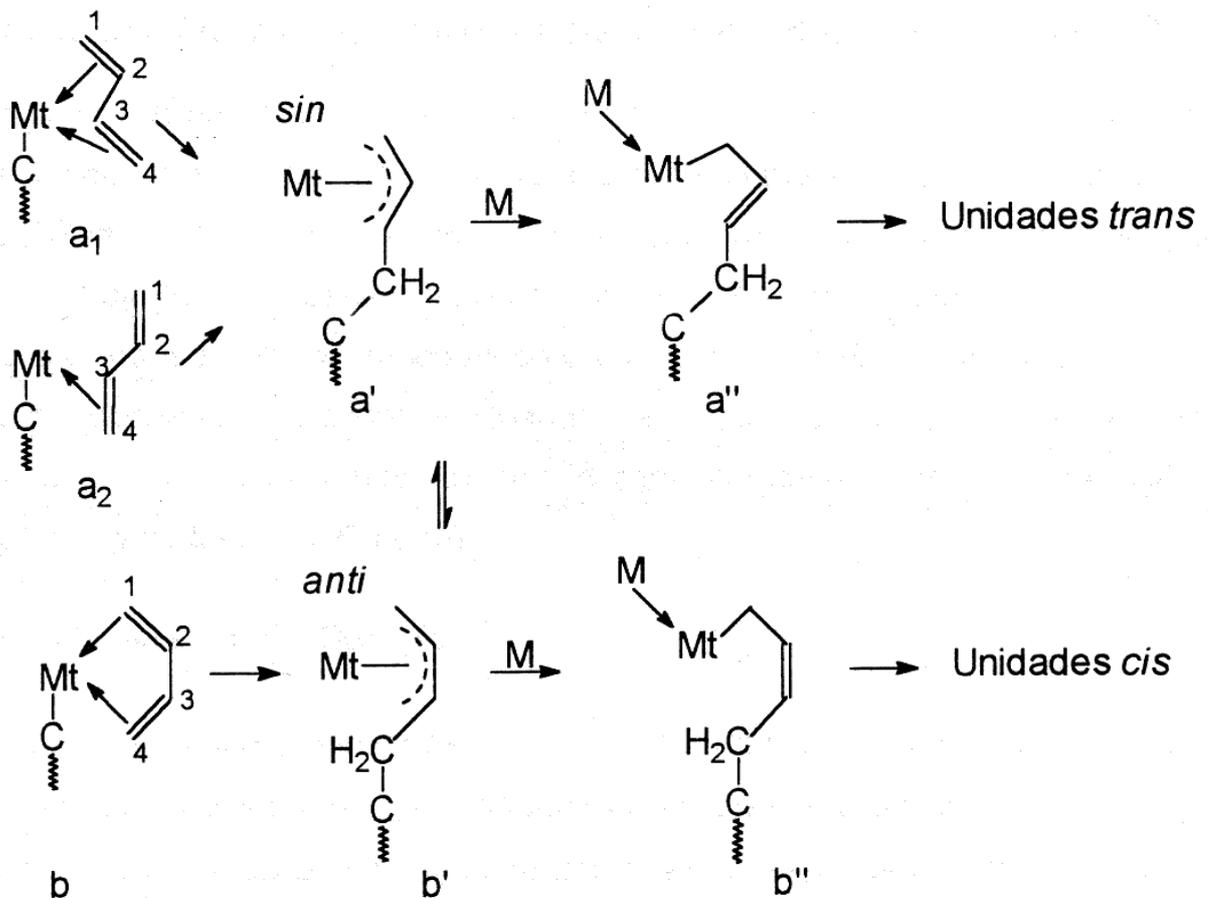


Figura 20: Formação de unidades 1,4-*cis* e 1,4-*trans* do polibutadieno [80]

Sabe-se que as formas *anti* e *sin* estão em equilíbrio, e quando não existe substituinte volumoso em C² do grupo butenila, o equilíbrio à temperatura ambiente é deslocado no sentido da forma *sin*, que é termodinamicamente mais estável [80].

A formação de unidades 1,4-*trans* versus 1,4-*cis* pode ser controlada pela velocidade relativa do processo de inserção da nova molécula de monômero no grupo alílico e pela velocidade de isomerização *anti-sin*. Se o processo de inserção for mais rápido que o processo de isomerização, haverá a formação de unidades 1,4-*cis*. Entretanto, se o processo de isomerização ocorrer, resultará na formação de unidades 1,4-*trans* [80].

Conforme pode ser observado na Figura 20, as unidades 1,4-*trans* podem ser formadas via \mathbf{a}_1 ou $\mathbf{a}_2 \Rightarrow \mathbf{a}' \Rightarrow \mathbf{a}''$ ou via $\mathbf{b} \Rightarrow \mathbf{b}' \Rightarrow \mathbf{a}' \Rightarrow \mathbf{a}''$, e as unidades 1,4-*cis* são formadas via $\mathbf{b} \Rightarrow \mathbf{b}' \Rightarrow \mathbf{b}''$.

A possibilidade da coordenação mono ou bidentada do dieno com o neodímio depende do “efeito matriz” do catalisador, ou seja, centros ativos com duas vacâncias permitem a coordenação mono ou bidentada, enquanto centros ativos com uma vacância permitem somente a coordenação monodentada.

O aumento da concentração do composto alquilalumínio acarreta em uma diminuição no teor de unidades 1,4-*cis* do polibutadieno, pois com o aumento da quantidade de alquilalumínio, o complexo alílico formado entre o composto de neodímio e o monômero fica mais estabilizado [23]. Isso faz com que o centro ativo permaneça “vivo” por mais tempo, favorecendo o processo de isomerização, levando à formação de unidades 1,4-*trans* (mais favorecidas termodinamicamente). Uma outra explicação refere-se à redução no número de vacâncias dos centros ativos disponíveis para coordenação com o monômero. O excesso de alquilalumínio desfavorece, então, a coordenação bidentada do tipo η^4 -butenila, diminuindo o teor de unidades *cis*. O aumento da quantidade do composto alquilalumínio favorece a coordenação monodentada η^2 -butenila, aumentando o teor de unidades 1,4-*trans* [23].

Quirk [8] também verificou que o teor de unidades 1,4-*cis* do polibutadieno diminui à medida que se aumenta a razão molar Al/Nd. Quando se utilizou razão molar Al/Nd = 60/1 o teor de unidades 1,4-*cis* diminuiu para 96%, enquanto em mais baixos valores de razão molar o teor de *cis* ficou na faixa de 98-99%.

Para os compostos alquilalumínio de cadeia mais longa não há um consenso na literatura [23]. Quirk [8] utilizando um sistema catalítico ternário, constituído de DIBAH/Versatato de Nd/EASC, para polimerizar 1,3-butadieno, verificou que aumentando a razão molar DIBAH/Nd o peso molecular diminuía e a polidispersão aumentava acentuadamente. Em razões molares Al/Nd = 60/1, o polibutadieno produzido apresentou valores de polidispersão em torno de sete. Os altos valores de polidispersão podem ser atribuídos à ocorrência de reações de transferência de cadeia, provocadas pelo DIBAH [8,22,54].

Reações de transferência de cadeia com o alquilalumínio têm sido observadas em muitos sistemas catalíticos empregados para a polimerização do butadieno, sendo o processo de transferência mais importante para os sistemas catalíticos à base de neodímio. É o método mais prático para se regular o peso molecular do polímero. O tipo e a razão molar do Al/Nd interferem significativamente no peso molecular e na distribuição de peso molecular do polímero produzido. Isso

evidencia a ocorrência do processo de transferência de cadeia com esses compostos. Após a transferência é gerado um sítio ativo capaz de iniciar uma nova cadeia polimérica (Figura 21).

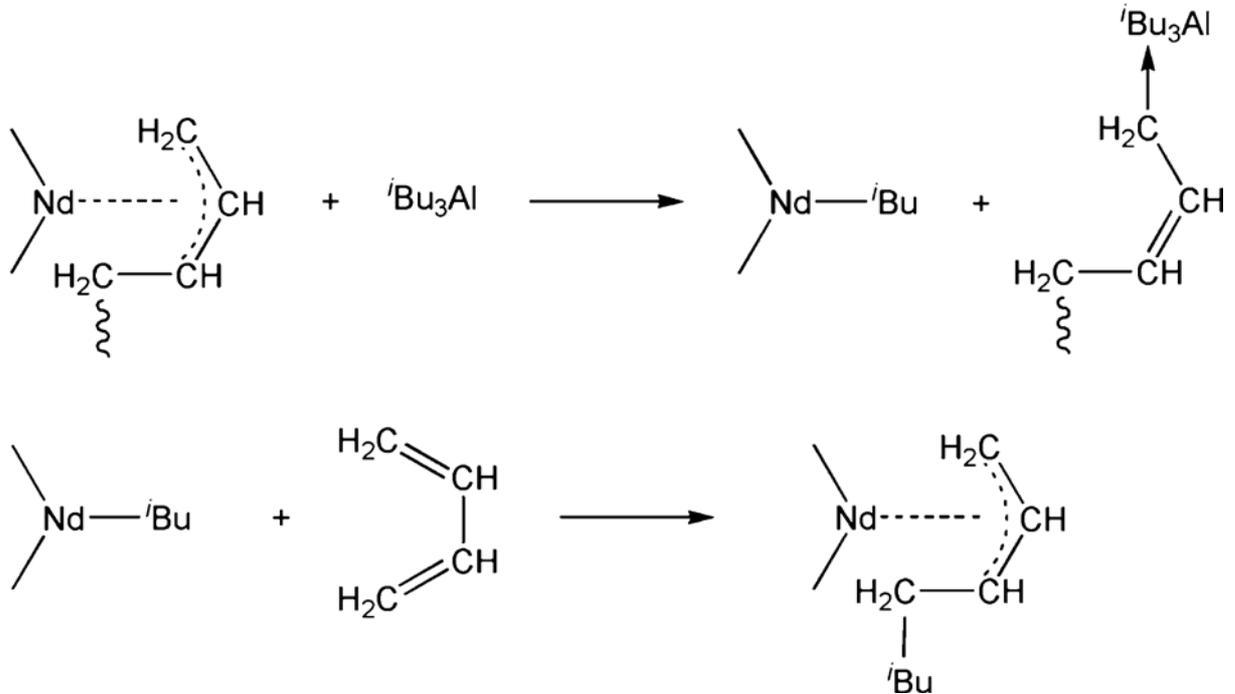


Figura 21: Representação da reação de transferência de cadeia com o composto alquilalumínio [23,81]

2.2.5. Influência do tipo e teor do agente de cloração

A variação do teor e tipo do agente de cloração exercem grande influência sobre a conversão, a estereoespecificidade e o peso molecular do polímero [82].

Foi estudado o efeito da razão molar Nd:halogênio e do tipo de halogênio sobre a conversão e a distribuição de peso molecular do polibutadieno obtido com o sistema catalítico Nd(carboxilato)₃/hidreto de diisobutilalumínio/haleto de t-butila [37]. Observou-se que os catalisadores baseados em cloreto de t-butila eram solúveis, enquanto que os baseados em brometo de t-butila formavam um precipitado após 20 horas de envelhecimento e os sistemas preparados com iodeto de t-butila precipitavam quase que imediatamente. A estabilidade desses sistemas catalíticos está relacionada com o tipo de composto halogenante utilizado. Quanto menos eletronegativo for o halogênio, mais instável será o catalisador formado. Esse

comportamento é explicado em função da diminuição da força da ligação Nd-halogênio, formada durante a cloração do composto lantanídico, à medida que se diminui a eletronegatividade do halogênio [83]. Assim, a estabilidade do sistema catalítico segue a seguinte ordem:



A atividade desses sistemas catalíticos sofre influência pelo tipo de composto halogenante empregado nos catalisadores, onde os compostos clorados são os mais ativos [21,36,74]. Vários tipos de cloreto foram estudados na literatura, compostos alquilalumínio clorados [8,21,22,36,73,84], cloreto de t-butila [8,25], MeSiCl₃, CCl₄, TiCl₄, SiCl₄ [8]; clorossilanos [85], haletos alílicos, cloreto de benzila, entre outros. Os compostos clorados que apresentam melhores resultados, são os alquilalumínio clorados e o cloreto de t-butila. Quando os cloretos de alquilalumínio e o cloreto de t-butila são usados no sistema catalítico, os polímeros produzidos apresentam larga distribuição de peso molecular em baixas conversões e ocorre um estreitamento à medida que a conversão aumenta. Contudo, não se consegue estabelecer uma tendência para a distribuição final de peso molecular do polímero, em relação ao tipo do composto alquil-alumínio clorado [22].

A variação da razão molar Cl/Nd na composição do sistema catalítico afeta significativamente a atividade do catalisador, o peso molecular e a polidispersão do polímero. Foi estudado o efeito da diminuição da razão molar Cl:Nd para o sistema catalítico à base de versatato de neodímio. Razões molares mais baixas produzem conversões do butadieno, em polímero, mais baixas. Isso se deve ao fato de um menor número de sítios catalíticos serem formados, quando uma menor proporção de cloro é usada [46].

Os valores da distribuição de peso molecular dependem da variação da razão molar Cl/Nd. Em baixas razões, a polidispersão é larga devido ao menor número de sítios ativos formados devido à cloração insuficiente do lantanídeo. Quando altas razões Cl/Nd são usadas pode haver uma supercloração do neodímio, resultando em catalisadores heterogêneos formados pela aglomeração de NdCl₃ insolúvel, levando novamente a baixas atividades catalíticas, a altos pesos moleculares e largas distribuições de peso molecular [37]. De acordo com a literatura, razões

molares de Cl/Nd entre 2 e 2,5 tendem a dar um polímero com distribuição de peso molecular mais estreita [61].

Em relação ao teor de unidades 1,4-*cis* do polibutadieno, o tipo de halogênio e a razão molar Cl/Nd não exercem influencia sobre a microestrutura [48].

3. OBJETIVO E METODOLOGIA

3.1. OBJETIVO GERAL

É então objetivo geral desta Tese de Doutorado estudar o desenvolvimento, em escala de laboratório, de um sistema catalítico à base de neodímio, variando-se o tipo de alquilalumínio (cocatalisador) e a razão molar Al/Nd.

3.1.1. Objetivos específicos

- ✚ Avaliar a influência de compostos alquilalumínio (cocatalisadores), de cadeia curta e cadeia longa (contendo mais de seis átomos de carbono), na síntese do catalisador, sobre a atividade catalítica, a conversão da polimerização, a microestrutura, o peso molecular e a distribuição de peso molecular dos polibutadienos produzidos.
- ✚ Variar a razão molar Al/Nd na síntese do catalisador e avaliar a influência sobre a atividade catalítica, a conversão da polimerização, a microestrutura, o peso molecular e a distribuição de peso molecular dos polibutadienos produzidos.
- ✚ Avaliar as propriedades dos polímeros produzidos, com os novos sistemas catalíticos.
- ✚ Correlacionar os resultados obtidos e estabelecer condições ótimas para a síntese de um catalisador, à base de neodímio, que tenha a capacidade de produzir um polibutadieno comercializável.

3.2. METODOLOGIA

A parte experimental desta Tese de Doutorado foi realizada na Universidade do Estado do Rio de Janeiro, com apoio da Petroflex Indústria e Comércio S/A. A interação entre universidade e empresa originou o tema do estudo desenvolvido nesta Tese.

A metodologia utilizada foi elaborada segundo metodologia desenvolvida pela Petroflex que incluíram o estudo da síntese do catalisador e da síntese do polímero. Os catalisadores foram sintetizados utilizando um sistema catalítico ternário, constituído por versatato de neodímio (neodecanoato de Nd), um alquilalumínio e cloreto de *t*-butila. O tipo de sal de Nd (versatato de Nd) e o agente de cloração (cloreto de *tert*-butila) foram mantidos constantes para todos os catalisadores produzidos. Os catalisadores foram avaliados na polimerização de 1,3-butadieno. Posteriormente, foram analisadas a microestrutura, o peso molecular, polidispersão e a conversão das polimerizações.

3.2.1. Síntese do catalisador padrão

Primeiramente, foi sintetizado um catalisador padrão, constituído por versatato de neodímio (neodecanoato de Nd), hidreto de diisobutilalumínio e cloreto de *t*-butila, segundo metodologia desenvolvida pela Petroflex. A razão molar entre os componentes do sistema catalítico foi fixada em Al:Nd:Cl = 11:1:3, conforme estudos prévios feitos pela Petroflex S.A.

3.2.2. Síntese de catalisadores com diferentes tipos de compostos alquilalumínio

Foram sintetizados catalisadores variando-se o tipo de composto alquilalumínio. Os compostos alquilalumínio utilizados para a síntese dos catalisadores foram: triisobutilalumínio (TIBA), tri-*n*-hexilalumínio (TNHAL) e tri-*n*-octilalumínio (TNOAL). A razão molar dos componentes do sistema catalítico foi fixada em Al:Nd:Cl = 11:1:3.

3.2.3. Síntese de catalisadores com diferentes tipos de compostos alquilalumínio variando-se a razão molar Al/Nd

Nesta etapa, foram sintetizados catalisadores variando-se a razão molar Al/Nd. Não se variou a razão molar Al/Nd para o DIBAH, preferindo-se manter a razão já otimizada utilizada para o catalisador padrão. A razão molar entre o sal de Nd (versatato de Nd) e o agente de cloração (cloreto de *t*-butila) foi mantida constante (Tabela 8).

Tabela 8: Variação do tipo de composto alquilalumínio e da razão molar do Al/Nd

Tipo de alquilalumínio	Razão molar Al:Nd:Cl
DIBAH	11:1:3
TIBA	5:1:3
	7:1:3
	9:1:3
	11:1:3
	15:1:3
TNHAL	30:1:3
	5:1:3
	7:1:3
	9:1:3
	11:1:3
TNOAL	15:1:3
	30:1:3
	5:1:3
	7:1:3
	9:1:3
	11:1:3
	15:1:3

3.2.4. Adição de hidreto de diisobutilalumínio (DIBAH) ao solvente da polimerização

Neste estudo, foi adicionada certa quantidade de DIBAH ao solvente da polimerização (Tabela 9).

Tabela 9: Adição de DIBAH ao solvente da polimerização

Tipo de alquilalumínio utilizado na síntese do catalisador	Razão molar (Al:Nd:Cl) entre os componentes do sistema catalítico	Quantidade de DIBAH adicionado ao solvente da polimerização
TIBA	15:1:3	1 ml
		2 ml
		3 ml
	30:1:3	1 ml
		2 ml
		3 ml
TNHAL	5:1:3	1 ml
		2 ml
		3 ml
	15:1:3	1 ml
		2 ml
		3 ml
30:1:3	1 ml	
	2 ml	
	3 ml	
TNOAL	15:1:3	1 ml
		2 ml
		3 ml

3.2.5. Síntese do catalisador com dois tipos de alquilalumínio

Foram sintetizados catalisadores utilizando dois tipos de alquilalumínio (Tabela 10). Os compostos alquilalumínio utilizados para a síntese do catalisador foram: hidreto de diisobutilalumínio (DIBAH), triisobutilalumínio (TIBA), tri-n-hexilalumínio (TNHAL) e tri-n-octilalumínio (TNOAL). A razão molar entre os componentes do sistema catalítico foi fixada em Al:Nd:Cl = 11:1:3. A razão molar utilizada para cada alquilalumínio foi de 1/1.

Tabela 10: Síntese do catalisador com dois tipos de alquilalumínio

Tipo de alquilalumínio utilizado na síntese do catalisador	Razão molar (Al:Nd:Cl) dos componentes do sistema catalítico	Razão molar de cada alquilalumínio utilizado na síntese do catalisador
DIBAH/TIBA	11:1:3	1/1
DIBAH/TNHAL	11:1:3	1/1
DIBAH/TNOAL	11:1:3	1/1

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. PRODUTOS QUÍMICOS

Os principais solventes e reagentes utilizados nesta Tese foram:

Álcool etílico (95,26 GL) - Procedência: Álcool Pring. Usado como recebido.

Alumina – Procedência: Rhone Poulenc Chemicals; seca em estufa por 12 horas a 150°C, resfriada sob fluxo de nitrogênio super-seco; utilizada como agente dessecante para o solvente e o monômero, em forma de esferas de ¼ de polegada de diâmetro.

Hexano (mistura de isômeros) - Procedência: cedido pela Petroflex Ind. & Com. S/A. Mistura hexano/ciclo-hexano: 20/80 p/p, seco em alumina.

Cloreto de t-butila - Procedência: Aldrich Chemical Company, Inc. Grau de pureza: 99%. Usado em solução de hexano a 20%p/p.

Hidreto de diisobutilalumínio (DIBAH) - Procedência: Akzo Nobel. Grau de pureza: 100%. Cedido pela Petroflex Ind. & Com. S/A. Usado em solução de hexano a 12%p/p.

Triisobutilalumínio (TIBA) - Procedência: Akzo Nobel. Grau de pureza: 100%. Cedido pela Petroflex Ind. & Com. S/A. Usado em solução de hexano a 12%p/p.

Tri-n-hexilalumínio (TNHAL) - Procedência: Akzo Nobel. Grau de pureza: 100%. Cedido pela Petroflex Ind. & Com. S/A. Usado em solução de hexano a 12%p/p.

Tri-n-octilalumínio (TNOAL) - Procedência: Akzo Nobel. Grau de pureza: 100%. Cedido pela Petroflex Ind. & Com. S/A. Usado em solução de hexano a 12%p/p.

3,5-Di-t-butil-4-hidroxitolueno (BHT) - Procedência: Shell Brasil S.A.; nome comercial IONOL CP. Grau de pureza: 99,8%. Cedido pela Petroflex Ind. & Com. S/A. Usado em solução de hexano a 50%p/p.

Fosfito de trinonilfenila (TNPP) - Procedência: GE Specialty Chemicals. Grau de pureza: 97,5%. Cedido pela Petroflex Ind. & Com. S/A. Usado em solução de hexano a 10%p/p.

Irganox 1076 - Procedência: Ciba Geigy Química S/A. Grau de pureza: 98%. Cedido pela Petroflex Ind. & Com. S/A. Usado em solução de hexano a 5%p/p.

Nitrogênio - Procedência: White Martins S/A. Grau de pureza: LS, passado através de coluna recheada com peneira molecular de 3Å.

Nitrogênio super-seco - Procedência: White Martins S/A. Grau de pureza: 99,995%, passado através de coluna recheada com peneira molecular de 3Å.

Solução de 1,3-butadieno em hexano (Blend B) - Procedência: cedido pela Petroflex Ind. & Com. S/A. Grau de pureza: 35%p/p, isento de inibidor, seco com alumina. Usado como recebido.

Versatato de neodímio - Procedência: Rhodia-Rare Earths and Gallium. Cedido pela Petroflex Ind. & Com. S/A; usado como recebido.

4.2. EQUIPAMENTOS

Nesta Tese foram utilizados vidrarias e equipamentos comuns aos laboratórios de pesquisa:

Agitador mecânico Junk & Kunkel Rw 20 Ika-Werk (UERJ).

Balança analítica Marte, modelo AS 5500 (UERJ).

Banhos termostatizados Haake, modelos DC-3, KD-10 e C3-SP (UERJ).

Cromatógrafo de permeação em gel (GPC) Waters 600, equipado com bomba injetora e injeção automática, detector de índice de refração e coluna Styragel com limites de exclusão entre 50 e 1×10^6 Å, calibrado com padrões monodispersos de poliestireno (Petroflex Ind. Com. S.A.).

Espectrômetro de infravermelho (FTIR) Perkin-Elmer, modelo Spectrum One (UERJ e Petroflex Ind. Com. S.A.).

Lacrador de garrafas (UERJ).

Câmara de infravermelho para determinação de sólidos totais, Petroflex Ind. & Com. S/A (UERJ).

Estufa com circulação forçada de ar para secagem de polímeros, marca MMM Medcenter Einrichtungen GmbH, modelo Ventice II (UERJ).

Estufa para secagem de materiais, marca Elka, modelo 119 (UERJ).

Planta de polimerização contendo reator de aço inox Parr Instruments Co. modelo 4842, capacidade de 1000 mL com sistema de agitação mecânica e manta de aquecimento (UERJ).

Reatores de vidro tipo "Kettle" de 2000 mL e 5000 mL de capacidade (UERJ).

4.3. TÉCNICAS EMPREGADAS

Toda a limpeza da vidraria envolvida no preparo das soluções, na síntese do catalisador, na reação de polimerização e na caracterização do polibutadieno alto-*cis* foi padronizada segundo normas da Petroflex e adaptadas para esta Tese.

As técnicas empregadas consistiram basicamente de dez etapas: limpeza e secagem da vidraria, preparo das soluções de alquilalumínio e de cloreto de *t*-butila, síntese do catalisador, reação de polimerização, terminação da reação, coagulação do polímero, secagem do polímero e caracterização do polímero.

4.3.1. Limpeza e secagem das vidrarias

Toda a vidraria utilizada no tratamento do solvente, no preparo das soluções, na síntese do catalisador 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 125°C por, pelo menos, 12 horas. Todos os sistemas de vidro relacionados com o tratamento do solvente, síntese do catalisador e preparo de soluções foram montados a quente e resfriados sob fluxo de nitrogênio seco.

4.3.2. Preparo das soluções do alquilalumínio

As soluções dos compostos alquilalumínio foram preparadas em um *Schlenk* previamente seco e tarado, na forma de uma solução hexânica a 20%p/p. O solvente, retirado diretamente da planta de polimerização, foi adicionado ao *Schlenk* por intermédio de uma seringa. O *Schlenk* foi então pesado e a seguir adicionou-se o alquilalumínio. O alquilalumínio foi retirado do recipiente metálico (“pyrosafe”), sob fluxo de nitrogênio super-seco através de uma seringa e adicionado ao *Schlenk*, que se encontrava sob fluxo de nitrogênio super-seco. Após a adição, o *Schlenk* foi pesado e a massa de cada componente foi obtida por diferença. As soluções foram utilizadas na síntese do catalisador imediatamente após o seu preparo (Figura 22).

4.3.3. Preparo das soluções do cloreto de *t*-butila

O preparo da solução de cloreto de *t*-butila em hexano a 20%p/p foi realizado em um *Schlenk* previamente seco e tarado, sob fluxo de nitrogênio super-seco. O

solvente foi retirado diretamente da planta de polimerização e adicionado ao *Schlenk* através de uma seringa. O *Schlenk* foi pesado e o cloreto de *t*-butila foi adicionado por meio de uma seringa. Após a adição, o *Schlenk* foi pesado e a massa de cada componente foi obtida por diferença. A solução foi utilizada na síntese do catalisador imediatamente após o seu preparo (Figura 22).



Figura 22: Soluções de alquilalumínio e cloreto de *t*-butila

4.3.4. Síntese do catalisador padrão

O catalisador foi sintetizado em garrafa de vidro com capacidade para 300 ml, previamente seca em estufa a 125°C, por aproximadamente 12 horas. Imediatamente após a retirada da garrafa da estufa, foi colocado em seu interior uma barra magnética revestida de teflon e, logo em seguida, foi lacrada com gaxeta de borracha e tampa de alumínio, sendo então o sistema resfriado sob nitrogênio seco.

A garrafa, após atingir a temperatura ambiente, foi colocada sobre placa de agitação magnética. Foi adicionado, então volume determinado de uma solução do alquilalumínio em hexano. O sistema foi mantido entre 5 e 10°C, em banho

termostatzado e deixado sob agitação (Figura 23). Ap3s 10 minutos, foi adicionada lentamente uma solução de concentração conhecida do sal de neod4mio em hexano e mantida por mais 10 minutos sob agitação, naquela faixa de temperatura. Novamente, ap3s mais 10 minutos, foi adicionado volume determinado de uma solução de cloreto de t-butila em hexano, de concentração conhecida. A solução resultante foi mantida sob agitação, por 1 hora, na faixa de temperatura citada anteriormente. Em seguida, o catalisador foi levado para a geladeira, cuja temperatura 4 de aproximadamente 8°C e deixado em repouso para envelhecimento por 24 horas (Figura 24).

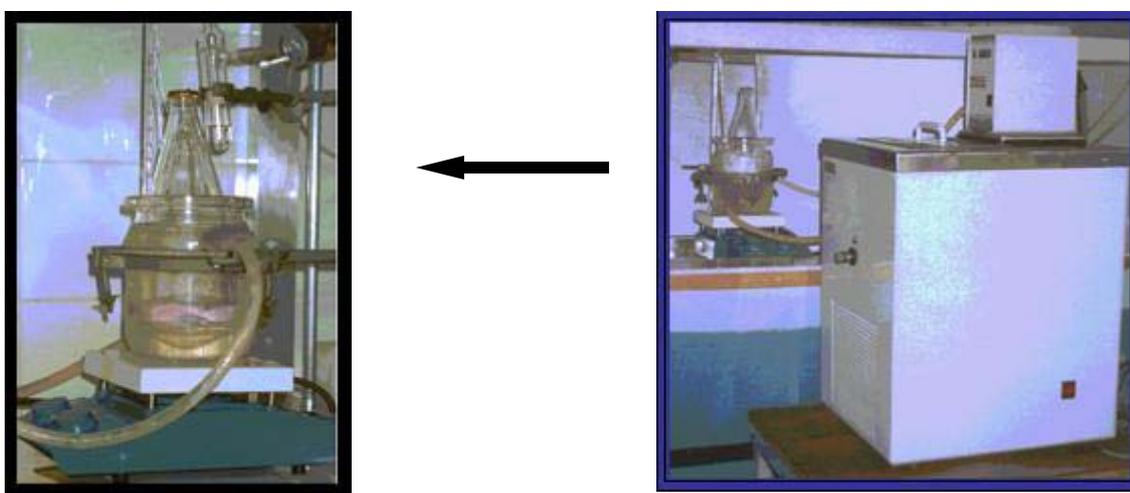


Figura 23: Aparelhagem utilizada na s4ntese do catalisador



Figura 24: Solução l4mpida do catalisador de coloração lil4s

4.3.5. Síntese do catalisador variando a razão molar Al/Nd e o tipo de alquilalumínio

Para esse estudo, foram preparados diversos catalisadores, segundo o procedimento de preparo do catalisador modelo, variando o tipo de alquilalumínio e a razão molar entre os componentes catalíticos, de modo a se obter catalisadores de mesma razão molar Cl/Nd e com razão molar Al:Nd variando entre 5 e 30.

4.3.6. Síntese do catalisador utilizando dois tipos de alquilalumínio

Para este estudo, foram preparados diversos catalisadores, segundo o procedimento de preparo do catalisador modelo, utilizando dois tipos de alquilalumínio em um mesmo catalisador. Os compostos alquilalumínio utilizados para a síntese do catalisador foram: triisobutilalumínio (TIBA), tri-n-hexilalumínio (TNHAL) e tri-n-octilalumínio (TNOAL). A razão molar entre os componentes do sistema catalítico foi fixada em Al:Nd:Cl = 11:1:3. A razão molar utilizada para cada par de compostos alquilalumínio foi de 1/1.

4.3.7. Reação de polimerização

O preparo do polibutadieno alto-*cis* foi conduzido em duas etapas: (I) lavagem do reator e (II) reação de polimerização.

4.3.7.1. Lavagem do reator de polimerização

Ao vaso de medição de solvente foi adicionado volume determinado de hexano super-seco. Sob atmosfera de nitrogênio, foi adicionada uma solução em hexano de hidreto de diisobutilalumínio a 5%p/p, à temperatura ambiente, sob agitação. A solução resultante foi transferida para o reator seco para sua lavagem e deixada sob agitação, a 70°C, em atmosfera inerte. Após 1 hora de lavagem, a solução resultante foi descartada e o reator foi mantido sob pressão de 0,5 kgf/cm² de nitrogênio a uma temperatura em torno de 70°C (Figuras 25 e 26).

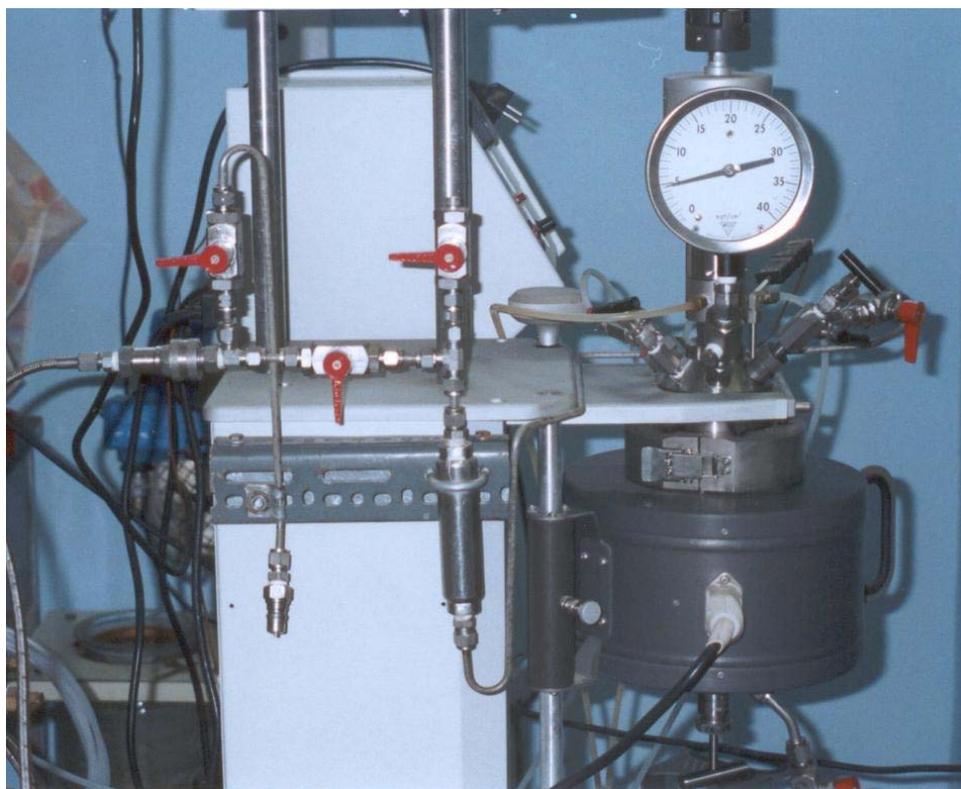


Figura 25: Vista lateral do reator de polimerização



Figura 26: Vista frontal do reator de polimerização

4.3.7.2. Reação de polimerização de butadieno padrão

A síntese do polibutadieno alto-cis foi realizada em uma planta piloto de aço inox (Figura 27), em atmosfera inerte, equipada com um reator Parr de 1L de capacidade (Figuras 25 e 26). A reação de polimerização foi realizada no reator, provido de agitação mecânica e sistema de aquecimento, onde os componentes foram adicionados, por diferença de pressão, na seguinte ordem: volume de solução de butadieno em hexano a 35% p/p (Blend B), metade do volume de hexano, catalisador e o restante de hexano. O catalisador foi adicionado ao reator, através de um cilindro de aço inox acoplado ao reator (Figura 28). Esse cilindro foi carregado com o catalisador, sob fluxo de nitrogênio, por intermédio de seringa. A temperatura foi mantida em 70°C. Após duas horas de reação, o polímero formado foi transferido para um reator de vidro, previamente inertizado, onde foi realizada a terminação da reação de polimerização.



Figura 27: Planta de polimerização

Adição do catalisador

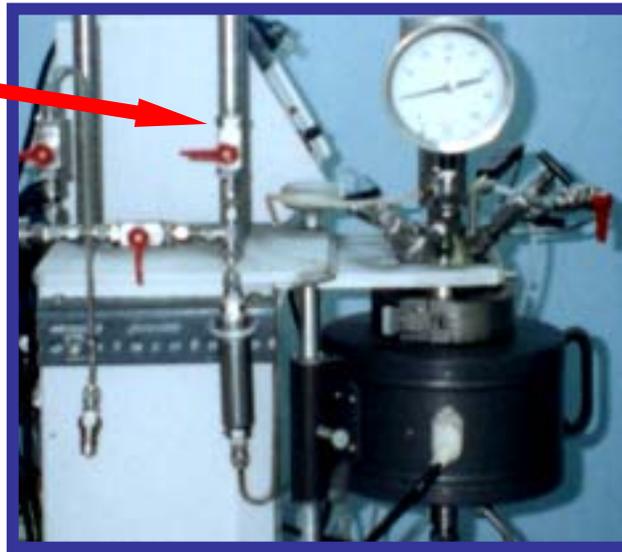


Figura 28: Vaso para adição do catalisador

4.3.7.3. Reação de polimerização de butadieno com adição de DIBAH ao solvente da polimerização

Foi realizado o mesmo procedimento utilizado para promover a reação de polimerização padrão. A única diferença foi a adição de quantidade determinada de DIBAH ao vaso do solvente de polimerização, antes de sua transferência para o reator.

4.3.8. Terminação da reação de polimerização

Após o tempo estabelecido para polimerização a solução polimérica (cemento) foi transferida para um reator de vidro contendo solvente (Figura 29), onde foi adicionado volume determinado de uma solução em hexano de BHT (3,5-di-t-butil-4-hidroxitolueno) a 50%p/p. A mistura foi deixada sob agitação por 15 minutos. Em seguida, foi adicionado volume determinado de uma solução em hexano de antioxidante Irganox/TNPP (fosfito de trinonilfenila), a 10%p/p. A mistura foi então deixada sob agitação por mais 15 minutos (Figura 30). O polímero foi, finalmente, coagulado.

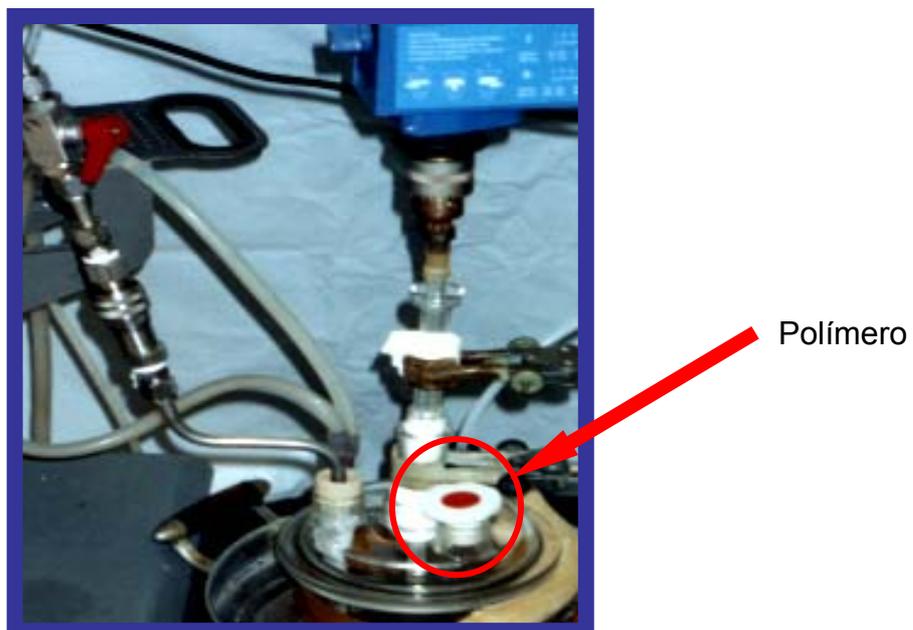


Figura 29: Transferência do polímero para o sistema de terminação da polimerização



Figura 30: Aparelhagem utilizada na etapa de terminação da reação de polimerização

4.3.9. Coagulação do polímero

Após a etapa de terminação, o reator de vidro foi aberto e a solução polimérica foi vertida para um segundo reator de vidro encamisado contendo água desmineralizada a cerca de 85°C, sob agitação mecânica vigorosa (500 rpm), até a coagulação completa (Figuras 31 e 32).



Figura 31: Aparelhagem utilizada na coagulação do polímero

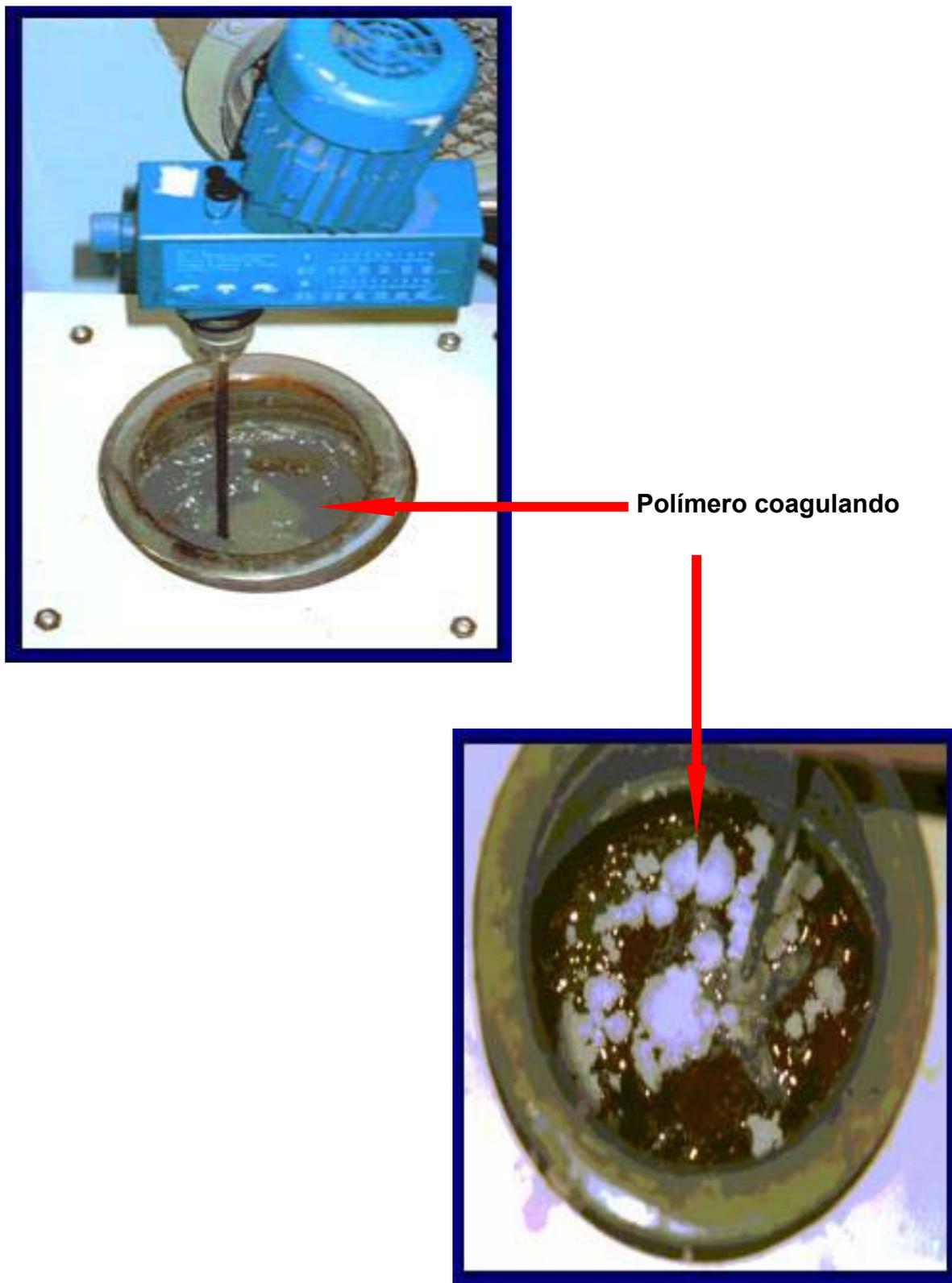


Figura 32: Coagulação do polímero

4.3.10. Secagem do polímero

O polímero obtido por coagulação foi seco a 65°C em estufa, durante 24 horas (Figura 33).



Figura 33: Polímero seco

4.3.11. Determinação do teor de sólidos da reação

Por meio da determinação do teor de sólidos com o tempo foi possível acompanhar a conversão da polimerização. O sistema utilizado consistiu de uma seringa de vidro equipada com uma válvula BD em sua extremidade e um batente de metal para segurar o êmbolo, uma vez que a pressão no interior do reator é alta.

Foram retiradas alíquotas de 15 em 15 minutos, durante a primeira hora da reação e de 30 em 30 minutos na segunda hora da reação. Cada alíquota foi dividida em duas partes iguais e colocadas em cápsulas de alumínio taradas, às quais se adicionou álcool para desativar o sistema catalítico. As cápsulas, contendo as amostras, foram levadas a uma câmara equipada com lâmpadas de radiação infravermelho, e secas até peso constante. O teor de sólidos foi calculado pela Equação 1.

$$\% \text{ sólido} = \frac{A - B}{C - D} \times 100 \quad (1)$$

Onde: A = cápsula + polímero

B = cápsula vazia

C = seringa + amostra

D = seringa vazia

4.3.12. Caracterização do polímero

Os polibutadienos sintetizados nesta Tese foram caracterizados por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

4.3.12.1. Determinação do peso molecular numérico médio (M_n), peso molecular ponderal médio (M_w) e polidispersão (M_w/M_n)

A determinação dos pesos moleculares médios e da polidispersão foi feita por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), utilizando o cromatógrafo de permeação em gel (GPC) Waters 600, equipado com injetor automático Waters 717 Autosampler, detector com índice de refração 2410 e colunas de Styragel com limites de exclusão entre 50 e 1×10^6 Å, calibrado com padrões monodispersos de poliestireno. As medidas foram executadas a 30°C e as amostras injetadas automaticamente como solução a 0,15% (p/v) em THF.

4.3.12.2. Determinação da microestrutura dos polibutadienos

A microestrutura dos polibutadienos foi determinada por espectroscopia na região do infravermelho. O equipamento utilizado foi da marca Perkin-Elmer, com transformada de Fourier, modelo Spectrum One. As amostras foram preparadas na forma de filmes vazados sobre células de KBr, a partir de soluções a 2% (p/v) em clorofórmio. Os espectros foram obtidos no intervalo compreendido entre 4000 e 450 cm^{-1} .

Os teores das unidades repetitivas, 1,4-*trans*, 1,2-vinila e 1,4-*cis* foram obtidos, segundo método descrito na literatura, a partir das absorvâncias correspondentes aos números de onda 967, 910 e 740 cm^{-1} , respectivamente [86,87,88].

O cálculo das absorvâncias (A) foi realizado segundo a Equação (2), onde T_0 é a intensidade da radiação incidente e T é a intensidade da radiação transmitida.

$$A = \log T_0/T \quad (2)$$

As absorvâncias molares foram retiradas da literatura, sendo usados nesta Tese os valores listados na Tabela 4-1 [86].

Tabela 11: Absorvâncias molares (ϵ) [86]

Unidade isomérica	ϵ ($\text{L.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
1,4- <i>cis</i>	0,175
1,4- <i>trans</i>	0,647
1,2-vinila	1,000

A concentração das diferentes unidades isoméricas foi calculada segundo as Equações (3), (4) e (5), considerando-se o total de insaturações igual a 100%, uma vez que a concentração do filme polimérico não é conhecida.

$$\text{Teor 1,4-}i{c}is = \frac{(A/\varepsilon)_{1,4-}i{c}is}{(A/\varepsilon)_{1,4-}i{c}is + (A/\varepsilon)_{1,4-}t{r}ans + (A/\varepsilon)_{1,2-}v{in}ila} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Teor 1,4-}t{r}ans = \frac{(A/\varepsilon)_{1,4-}t{r}ans}{(A/\varepsilon)_{1,4-}i{c}is + (A/\varepsilon)_{1,4-}t{r}ans + (A/\varepsilon)_{1,2-}v{in}ila} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Teor 1,2-}v{in}ila = \frac{(A/\varepsilon)_{1,2-}v{in}ila}{(A/\varepsilon)_{1,4-}i{c}is + (A/\varepsilon)_{1,4-}t{r}ans + (A/\varepsilon)_{1,2-}v{in}ila} \times 100 \quad (5)$$

Onde: A/ε é a razão entre a absorvância e a absorvidade molar.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A polimerização de butadieno foi realizada em uma Planta-piloto (UERJ), semelhante à planta de polimerização de butadieno utilizada pela Petroflex para produzir polibutadieno em escala piloto, situada no município de Caxias, no Rio de Janeiro. A primeira etapa da Tese consistiu na polimerização de butadieno utilizando um catalisador, constituído por versatato de neodímio (neodecanoato de Nd), um composto alquilalumínio e cloreto de t-butila. Os compostos alquilalumínio utilizados para a síntese dos catalisadores foram: hidreto de diisobutilalumínio (DIBAH), triisobutilalumínio (TIBA), tri-n-hexilalumínio (TNHAL) e tri-n-octilalumínio (TNOAL). A razão molar dos componentes do sistema catalítico foi fixada em Al:Nd:Cl = 11:1:3. Os valores de razão molar foram determinados através de estudos prévios feitos pela Petroflex S.A [59,83]. O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito de diferentes tipos de compostos alquilalumínio sobre as características dos polímeros produzidos. Para isso utilizou-se um hidreto de diisobutilalumínio e três triisobutilalumínios. Entre os compostos triisobutilalumínio utilizados selecionou-se um de cadeia curta (TIBA) e outros dois de cadeia longa (TNHAL e TNOAL), pois existem poucos estudos na literatura que utilizem compostos alquilalumínio de cadeia longa.

A próxima etapa foi o estudo da variação da razão molar Al/Nd utilizando os compostos triisobutilalumínio. A determinação da faixa em que a razão molar Al/Nd seria estudada levou em conta dois aspectos: dados da literatura e resultados preliminares com catalisadores preparados com razões baixas e altas. Após algumas reações, chegou-se a conclusão que a razão molar Al/Nd = 5 seria o valor mínimo necessário para que se pudesse obter um polímero reprodutível. Valores acima da razão molar Al/Nd > 30, levaram à produção de polímeros com propriedades fora da faixa considerada de interesse comercial. Dessa forma, decidiu-se estudar o comportamento do sistema catalítico variando-se a razão molar Al/Nd na faixa compreendida entre 5 e 30. Uma consideração importante a ser feita é que não se variou a razão molar do DIBAH, optou-se por utilizar a razão molar já otimizada pela Petroflex.

O próximo estudo foi estabelecido a partir de fatos observados durante o estudo da razão molar dos compostos trialkilalumínio. Nas primeiras reações em que se utilizou o catalisador preparado nessa razão molar Al/Nd = 5 se obteve baixíssimo teor de sólidos. A justificativa para a baixa atividade catalítica do catalisador, preparado nessa razão molar, poderia ser atribuída à baixa quantidade de alquilalumínio para atuar como cocatalisador e agente sequestrante de umidade. Para se confirmar essa hipótese, foi adicionado 1 (um) ml de solução hexânica de DIBAH (12% p/p) ao solvente da polimerização. Isso foi feito para que o DIBAH removesse possíveis impurezas ou excesso de umidade presentes no solvente. Foi objetivo também verificar se o DIBAH continuaria formando novos sítios catalíticos, com átomos de Nd não alquilados, durante a polimerização. Posteriormente utilizou-se o catalisador, com razão molar Al/Nd = 5, para promover a polimerização. Dessa vez foi obtido alto teor de sólidos, confirmando que a baixa quantidade de alquilalumínio, empregado na síntese do catalisador, foi insuficiente para promover a alquilação dos átomos de neodímio. A partir dessas observações, resolveu-se investigar o efeito da adição do DIBAH, no solvente da polimerização, e avaliar a variação sobre a atividade catalítica e as propriedades dos polímeros produzidos.

O último estudo foi determinado pela consulta à literatura. Uma patente mencionava a utilização de dois compostos alquilalumínio na síntese de um catalisador, para aplicação na polimerização de dienos [27]. Dessa forma, decidiu-se sintetizar catalisadores utilizando dois tipos de alquilalumínio em um mesmo catalisador. Os compostos alquilalumínio utilizados para a síntese do catalisador foram: hidreto de diisobutilalumínio (DIBAH), triisobutilalumínio (TIBA), tri-n-hexilalumínio (TNHAL) e tri-n-octilalumínio (TNOAL). A razão molar dos componentes do sistema catalítico foi fixada em Al:Nd:Cl = 11:1:3. A razão molar utilizada para o par de compostos alquilalumínio foi de 1:1.

5.2. ESTUDO DO EFEITO DO TIPO DE COMPOSTO ALQUILALUMÍNIO

Nesse estudo variou-se apenas o tipo de composto alquilalumínio, mantendo-se constante a proporção Al:Nd:Cl = 11/1/3 determinada por Pires [83].

O efeito do tipo de composto alquilalumínio, no sistema catalítico, afetou a microestrutura, o peso molecular, a polidispersão do polímero e a atividade do catalisador.

A microestrutura foi ligeiramente afetada, em função da variação do tipo de agente alquilante. As microestruturas dos polímeros produzidos estão resumidas na Tabela 12.

Tabela 12. Influência do tipo de alquilalumínio sobre a microestrutura dos polibutadienos obtidos

Polibutadieno	Microestrutura		
	1,4- <i>Trans</i> (%)	1,2- <i>Vinila</i> (%)	1,4- <i>Cis</i> (%)
DIBAH	0,86	0,39	98,74
TIBA	1,13	0,65	98,22
TNHAL	1,67	0,68	97,65
TNOAL	1.61	0.79	97,60

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 11/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

Quando se utilizou DIBAH ou TIBA como agente alquilante, os teores de unidades repetitivas 1,4-*cis* ficaram 98,7 e 98,2% respectivamente. Contudo, os teores de unidades repetitivas 1,4-*cis* dos polibutadienos obtidos com TNHAL e TNOAL apresentaram ligeiro decréscimo, 97,6%. Essa diferença parece insignificante, no entanto, quanto mais próximo de 100%, qualquer contaminação por uma quantidade tão pequena quanto 0,5% de outra configuração, 1,4-*trans* ou 1,2-*vinila*, diminui a capacidade de cristalização, sob tensão, característica dos polibutadienos com alto teor de unidades *cis*, alterando assim as propriedades mecânicas do polímero final [83]. Esses resultados indicam que o tipo de composto alquilalumínio interfere na estereoespecificidade do catalisador.

Devido a sua deficiência em elétrons, os compostos alquilalumínio podem apresentar-se na forma de dímeros ou trímeros. O grau de associação dos compostos alquilalumínio depende apenas de fatores estéricos, relacionados ao tamanho do grupo alquila [11,15,61]. Trimetilalumínio e trietilalumínio se apresentam como dímeros, enquanto TIBA é uma estrutura monomérica [11].

A pequena variação na microestrutura do polibutadieno, provocada pela utilização do TNHAL e TNOAL como agente alquilante, pode ser explicada. Segundo Wilson [22], compostos trialquilalumínio de cadeia linear produzem polibutadienos

com mais baixos teores de unidades 1,4-*cis* do que aqueles produzidos com compostos triisovalquilalumínio ou hidretos de diisovalquilalumínio. Triisovalquilalumínios ramificados apresentam-se na forma monomérica quando em solução. Sendo assim, são estruturalmente apropriados para permitir a complexação na orientação 1,4-*cis* do 1,3-butadieno. Hidretos de diisovalquilalumínio são trimericamente associados em solução, assemelhando-se ao tipo de complexo formado quando se utilizam triisovalquilalumínios. Já, triisovalquilalumínios de cadeias lineares causam uma maior desordem na orientação do monômero, levando a uma diminuição no teor de unidades 1,4-*cis*. O tipo de efeito do alquilalumínio sobre a microestrutura do polibutadieno, preparado com catalisadores lantanídicos, ainda não é consenso na literatura. Alguns autores afirmam que o teor de unidades 1,4-*cis* pode variar de acordo com o tipo de alquilalumínio [22,71,73,74,75] utilizado, já outros não concordam, e afirmam que o teor de unidades *cis* não varia [72,76].

O peso molecular foi acentuadamente afetado pela variação do tipo de composto alquilalumínio (Figura 34). O peso molecular dos polímeros obtidos quando foram utilizados TIBA, TNHAl e TNOAl foram acentuadamente mais altos do que aqueles produzidos com o uso do DIBAlH. Os hidretos de diisobutilalumínio promovem um maior número de reações de transferência de cadeia do que os compostos triisovalquilalumínio, produzindo, assim, polibutadienos com menor valor de peso molecular [22,23,89,90]. Pela mesma razão, a distribuição de peso molecular é, geralmente, mais baixa para polibutadienos obtidos com catalisadores baseados em triisovalquilalumínio [91,92]. Os valores de peso molecular e distribuição do peso molecular são mostrados na Tabela 13.

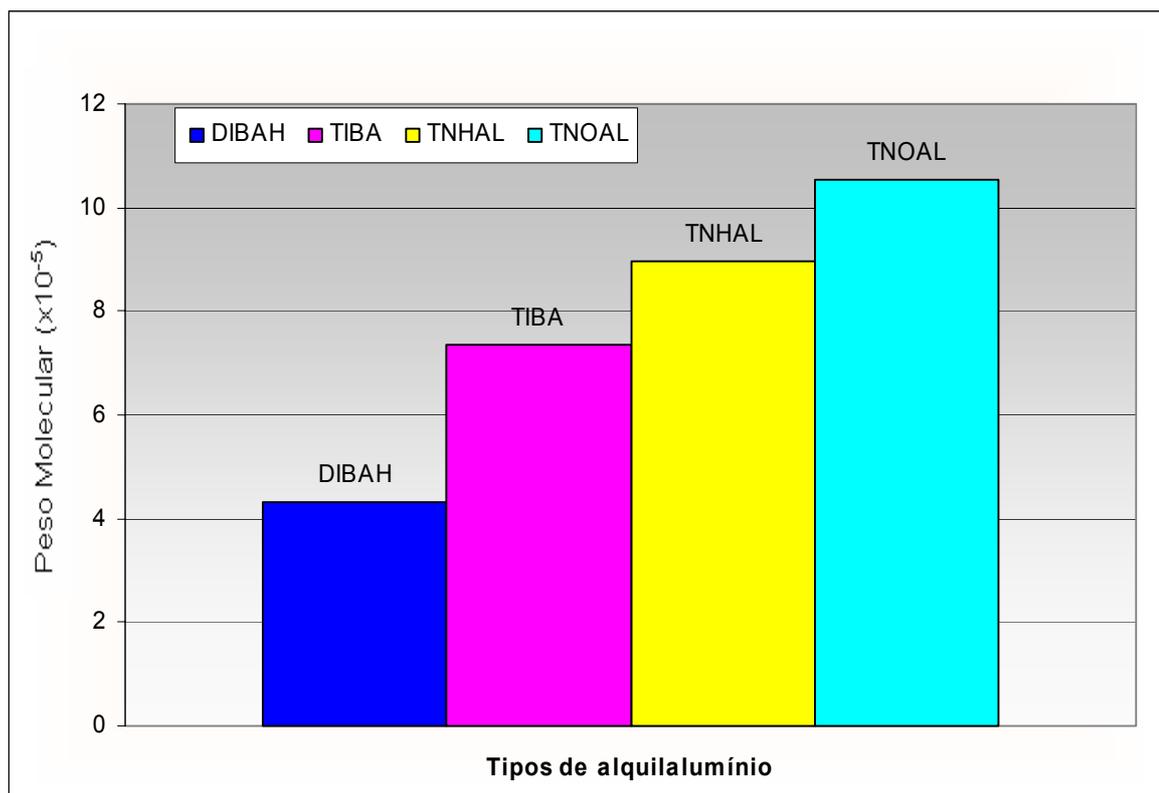


Figura 34: Influência do tipo de alquilalumínio sobre o peso molecular ponderal médio (M_w) dos polibutadienos

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 11/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

Tabela 13. Influência do tipo de alquilalumínio sobre o peso molecular e a polidispersão dos polibutadienos obtidos

Polibutadieno	Peso molecular ($\times 10^{-5}$)	
	M_w	Polidispersão
DIBAH	4,30	3,54
TIBA	7,34	2,82
TNHAL	8,97	2,55
TNOAL	10,52	2,54

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 11/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

A atividade também sofre influência do tipo de alquilalumínio utilizado no sistema catalítico. As Figuras 35 a 36 mostram a influência exercida pelo tipo do composto alquilalumínio sobre a atividade catalítica. A Figura 35 apresenta essa influência por meio da evolução da conversão do monômero com o tempo de reação. A Figura 36 representa outra maneira de mostrar tal influência, a partir da análise das curvas de atividade ao longo da reação de polimerização, para cada tipo de composto alquilalumínio utilizado no preparo do catalisador. Os mesmos dados foram apresentados na Figura 37, em 3D para melhorar a visualização desse efeito.

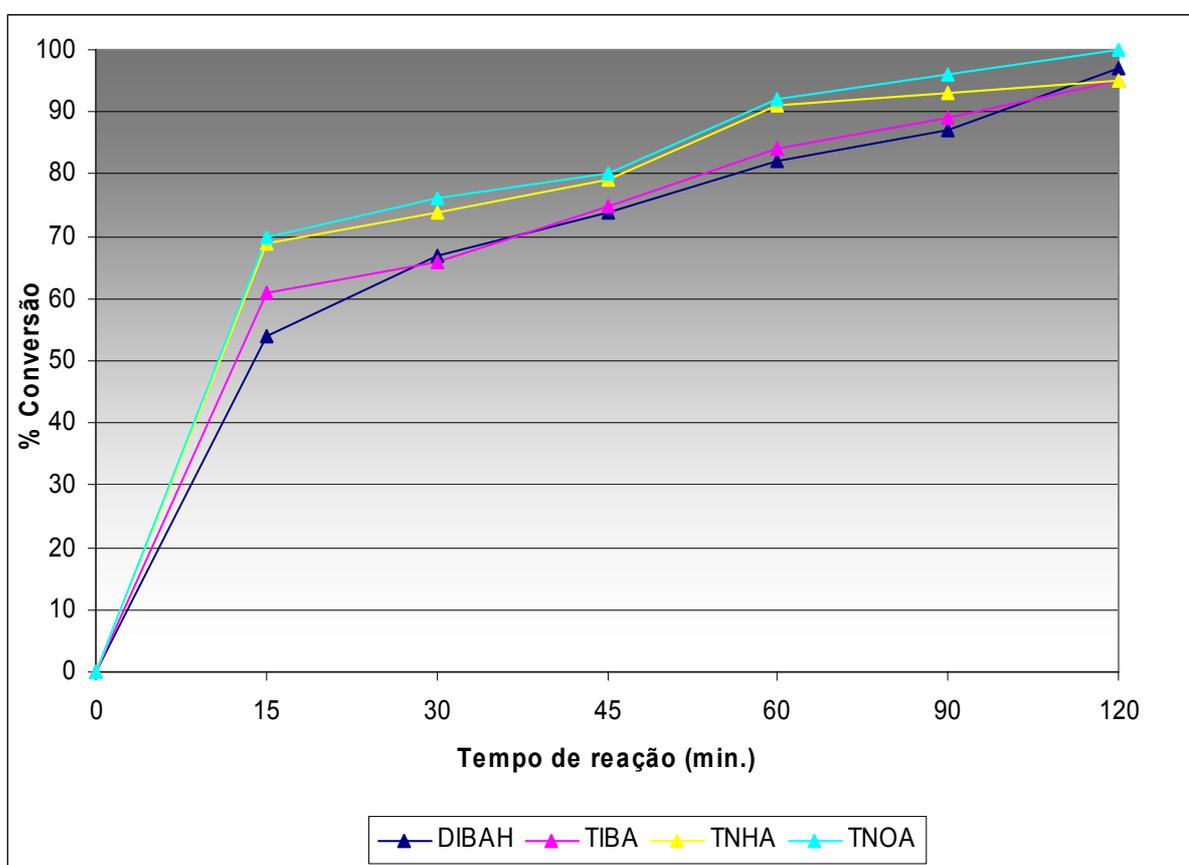


Figura 35: Influência do tipo de alquilalumínio sobre a conversão da reação de polimerização

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 11/1/3;
temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

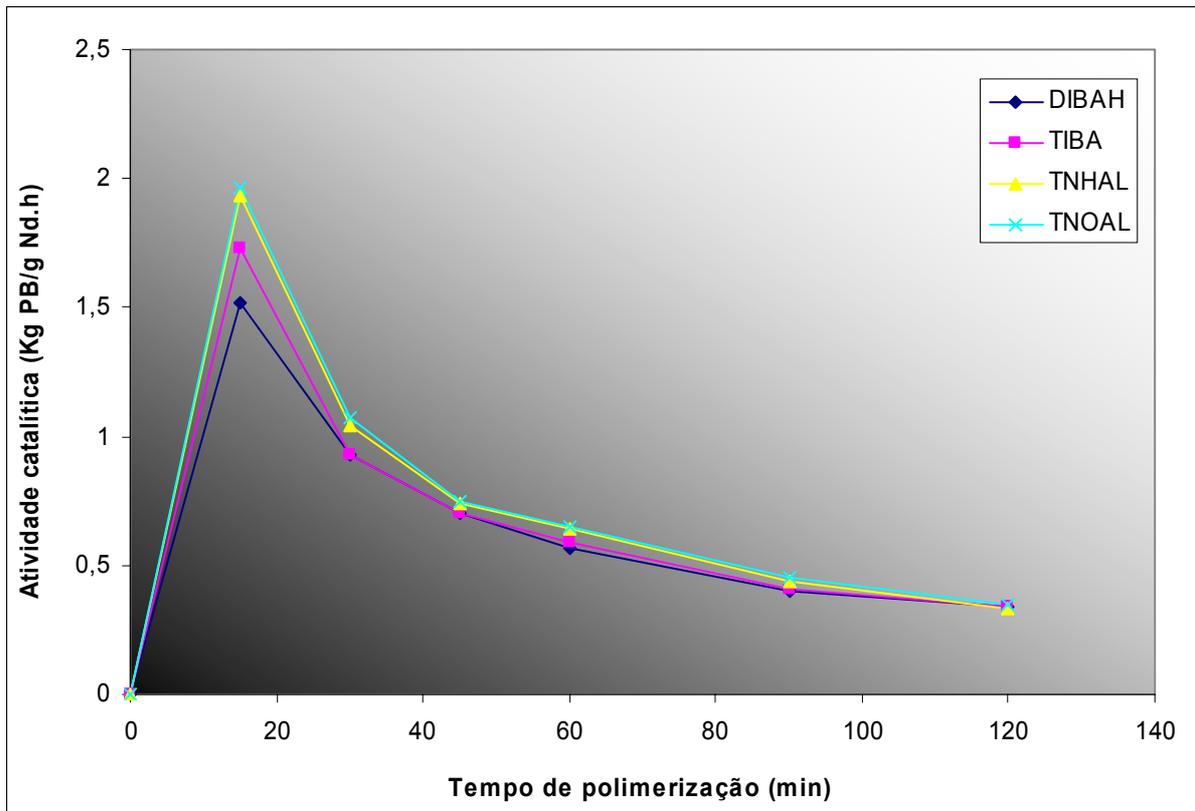


Figura 36: Influência do tipo de alquilalumínio sobre a atividade catalítica

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 11/1/3;
 temperatura de polimerização = $70 \pm 3^{\circ}\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

Pode-se observar claramente que compostos trialquilalumínio promoveram um aumento na atividade catalítica quando comparados ao DIBAH. Os resultados obtidos mostram que a velocidade de polimerização aumenta com o aumento do comprimento de cadeia do composto trialquilalumínio, esse mesmo tipo de comportamento foi verificado na literatura [22,23,93]. Quando se utilizou TNOAL, como agente alquilante, foram alcançados valores de conversão mais altos em um menor tempo de polimerização.

A atividade catalítica parece depender do grau de associação dos compostos alquilalumínio em solução. Quanto mais associado estiver o alquilalumínio, menor será o poder alquilante dessas espécies e, conseqüentemente, menor será a atividade dos catalisadores. Para os compostos alquilalumínio de cadeias lineares, o grau de associação, em solução, diminui com o aumento do comprimento da cadeia [22,23,89,90,91,92,93]. Sendo assim, o TNOAL é o composto menos associado, e o

que apresenta maior poder de alquilação. Esses resultados mostram que a alquilação do Nd ocorre através das formas monoméricas dos compostos alquilalumínio. Parece haver um consenso na literatura com respeito à ordem de atividade dos compostos alquilalumínio $Al\text{-}i\text{-}Bu_2H \approx Al\text{-}i\text{-}Bu_3 > Al\text{-}n\text{-}Et_3 \gg Al\text{-}n\text{-}Me_3$, em diferentes temperaturas e diferentes tipos de catalisadores [16,45]. Poucos autores encontraram ordens diferentes na atividade, como por exemplo, $AlEt_3 > Al\text{-}i\text{-}Bu_3$ [16]. Na literatura há certa divergência com relação à atividade dos catalisadores constituídos por compostos alquilalumínio de cadeia mais longa. Contudo, a comparação torna-se difícil, pois os sistemas catalíticos e os detalhes experimentais apresentam variações [22].

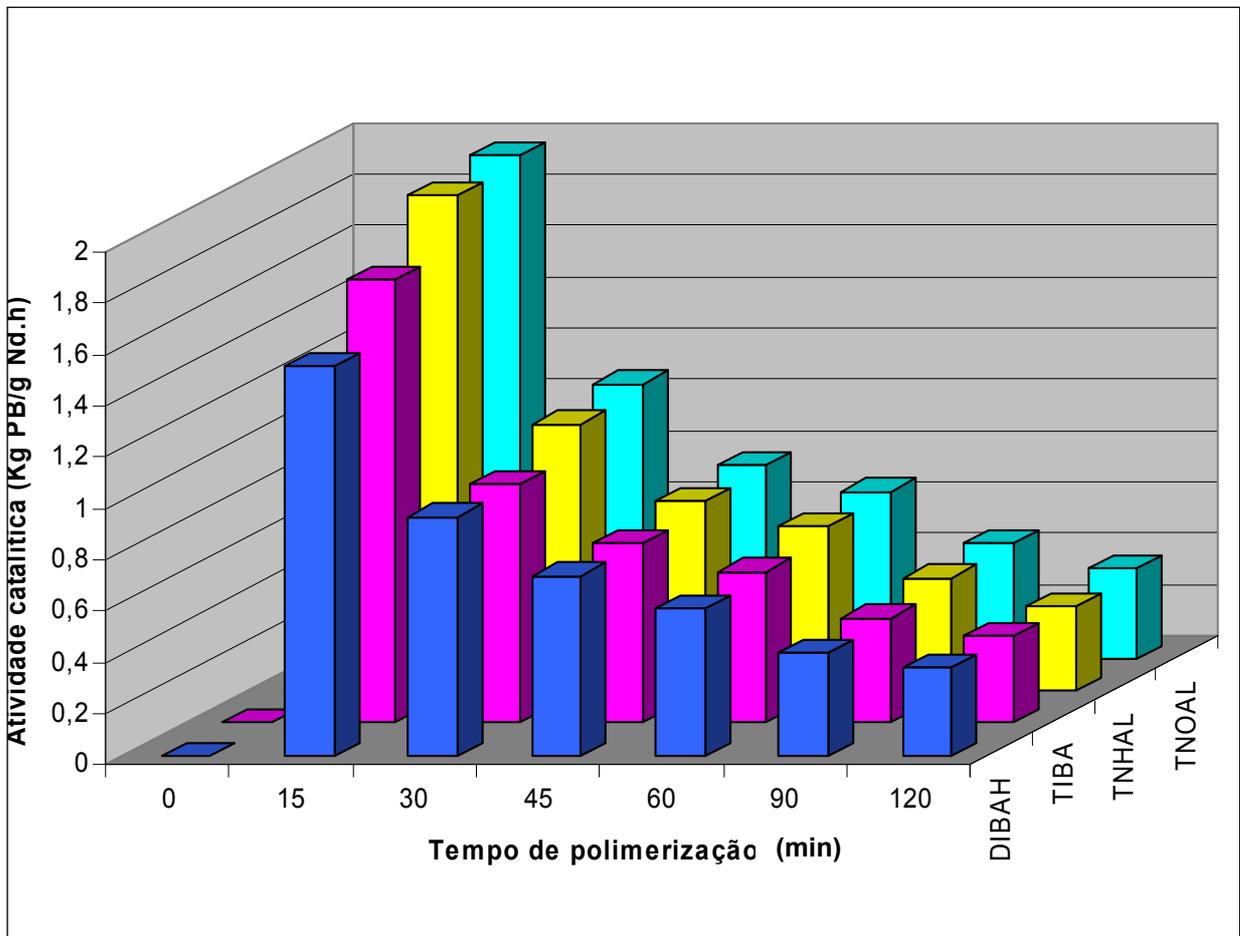


Figura 37: Representação em 3D da influência do tipo de alquilalumínio sobre a atividade catalítica

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 11/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

5.3. INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR Al/Nd

Neste estudo foram utilizadas razões molares Al:Nd variando de 5 a 30. O efeito dessa variação foi avaliado para cada tipo de trialkilalumínio utilizado na composição do sistema catalítico. Não se variou a razão molar para o DIBAH, pois resolveu-se utilizar a razão molar já otimizada pela Petroflex.

5.3.1. Influência da razão molar Al/Nd para o TIBA

A variação da concentração do composto alquilalumínio, na composição do sistema catalítico (razão molar Al/Nd), afetou a microestrutura, o peso molecular e a polidispersão do polímero e a atividade do catalisador.

A microestrutura do polibutadieno obtido foi significativamente influenciada, apenas, para valores de razão molar Al/Nd > 11 (Figura 38), passando de um valor aproximado de 98% de unidades 1,4-*cis*, para razões molares Al:Nd na faixa de 5 a 11, para um valor próximo a 95% de unidades 1,4-*cis*, para razão molar Al:Nd = 30. Toda a variação apresentada em relação ao teor de unidades 1,4-*cis* foi compensada por igual variação do teor de unidades 1,4-*trans*, havendo pequena variação no teor de unidades 1,2-*vinila* (Tabela 14).

Tabela 14. Influência da razão molar Al/Nd para o TIBA sobre a microestrutura dos polibutadienos obtidos

Razão molar Al/Nd	Microestrutura		
	1,4- <i>Trans</i> (%)	1,2- <i>Vinila</i> (%)	1,4- <i>Cis</i> (%)
5/1	0,98	0,60	98,42
7/1	1,24	0,67	98,10
9/1	1,46	0,73	97,81
11/1	1,13	0,65	98,22
15/1	3,11	0,72	96,17
30/1	3,49	0,84	95,68

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = variável; temperatura de polimerização = 70 ± 3°C; tempo de polimerização = 2 horas

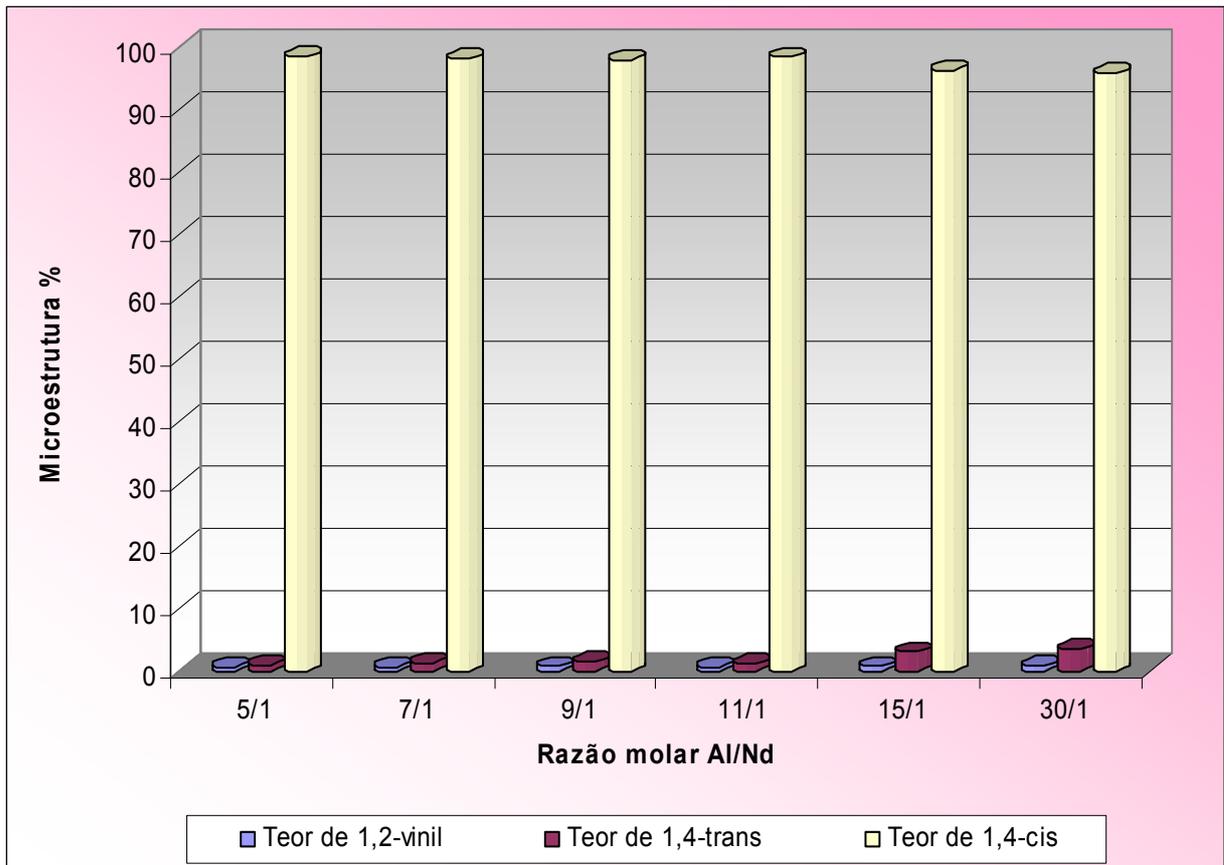


Figura 38: Influência da razão molar Al/Nd sobre a microestrutura dos polibutadienos produzidos para o TIBA

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = variável;
temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

Segundo alguns autores, o aumento da concentração do composto alquilalumínio acarreta uma diminuição no teor de unidades 1,4-*cis* do polibutadieno, pois com o aumento da quantidade de alquilalumínio, o complexo alílico formado entre o composto de neodímio e o monômero fica mais estabilizado [22,23,71,73,74,75,78,94,95]. Isso faz com que o centro ativo permaneça “vivo” por mais tempo, favorecendo o processo de isomerização, levando à formação de unidades 1,4-*trans* (mais favorecidos termodinamicamente) [25,96]. Uma outra explicação refere-se à redução do número de vacâncias dos centros ativos disponíveis para coordenação com o monômero. O excesso de alquilalumínio desfavorece a coordenação bidentada do tipo η^4 -butenila, diminuindo o teor de *cis*. Em contrapartida, o aumento da quantidade do composto alquilalumínio favorece a coordenação monodentada η^2 -butenila, aumentando assim o teor de unidades 1,4-*trans* (Figura 39) [23,80,97].

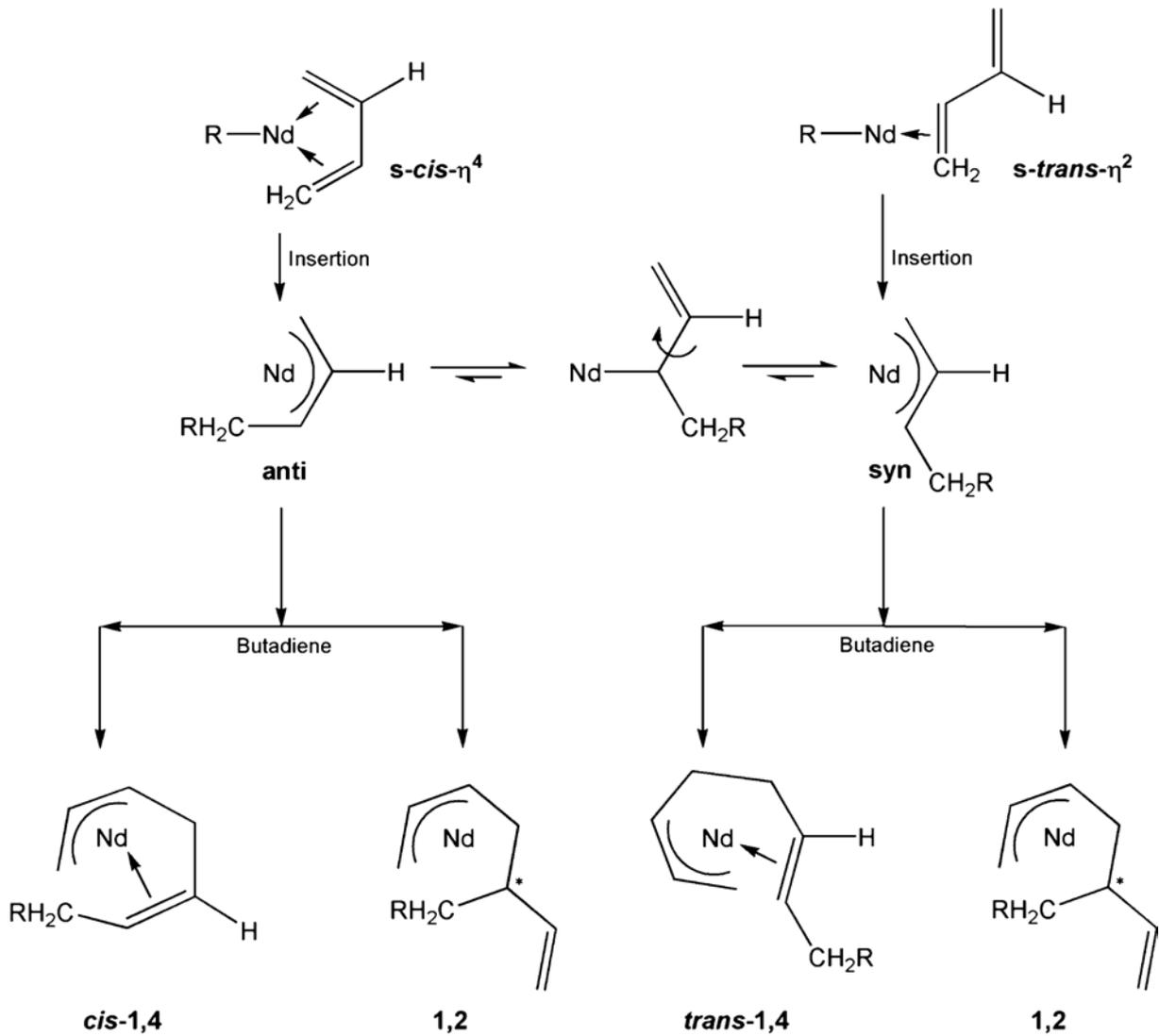


Figura 39: Polimerização de butadieno por meio da inserção 1,2 ou 1,4 com catalisadores Ziegler-Natta à base de Nd [23,97]

Quando se variou a razão molar Al/Nd, na faixa de 5/1 a 9/1 ($M_w = 6,5 \times 10^5$), o peso molecular dos polímeros obtidos permaneceu praticamente constante, sofreu um aumento a partir de razões molares entre, 9/1 e 15/1, e posteriormente, apresentou um decréscimo após valores de razões molares entre 15 e 30. A Figura 40 mostra a influência exercida pelo aumento da concentração do TIBA sobre o peso molecular do polímero.

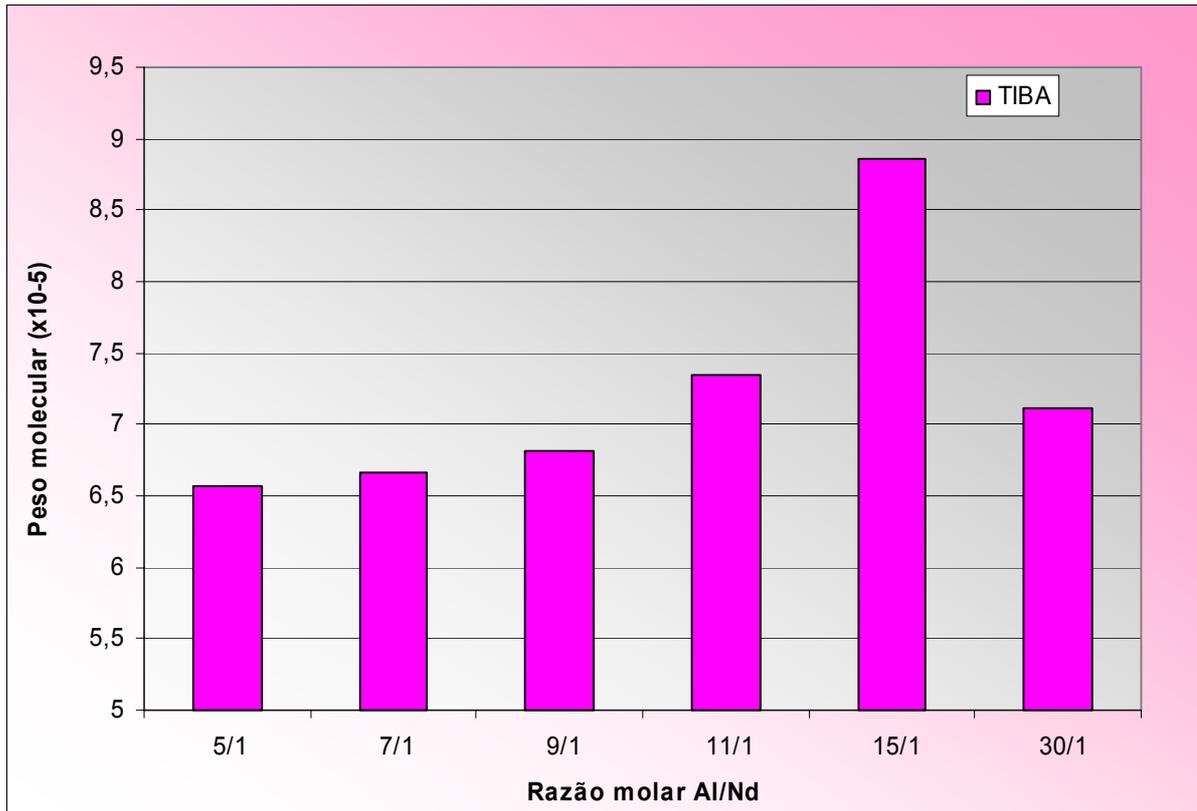


Figura 40: Influência da razão molar Al/Nd para o TIBA sobre o peso molecular ponderal médio (M_w) dos polibutadienos

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = variável;
temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

Neste estudo observou-se que para razões molares entre 5 e 9 não há uma variação significativa de peso molecular, entretanto, verifica-se que a polidispersão diminui gradativamente (Figura 41). Este fato pode ser explicado pela desativação dos sítios ativos por alguma impureza presente no sistema, já que a quantidade de alquilalumínio é baixa para atuar como agente seqüestrante de umidade. Para razões molares inferiores a 9/1 qualquer impureza presente no sistema pode ocasionar um aumento nas reações de transferência de cadeia, tornando o polímero mais polidisperso. Para razões molares Al/Nd inferiores a 10/1 ocorre uma diminuição na atividade catalítica, devido à baixa quantidade de alquilalumínio para atuar como agente seqüestrante de umidade e no processo de formação do complexo catalítico [8,22,23,98]. Por essa razão, praticamente não existem trabalhos na literatura que utilizem razões molares de Al/Nd inferiores a 10/1.

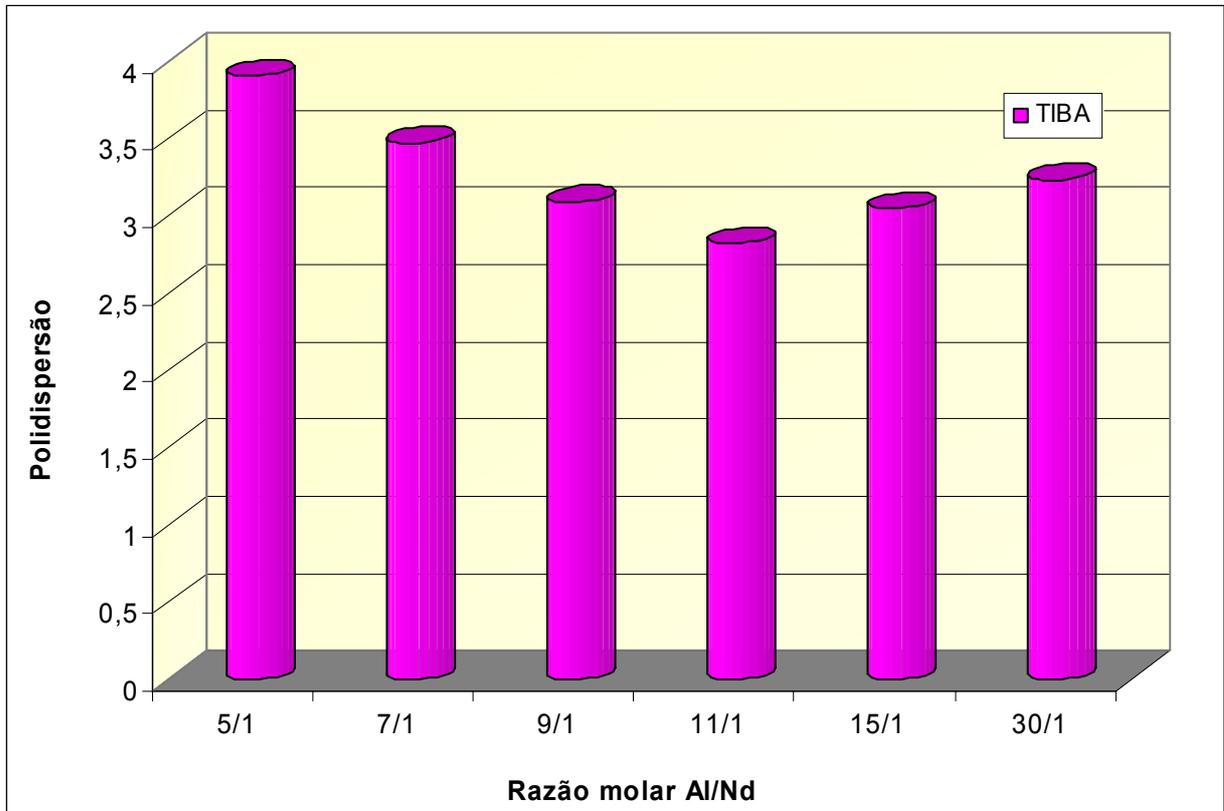


Figura 41: Influência da razão molar Al/Nd para o TIBA sobre a polidispersão dos polímeros

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = variável;
 temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

De acordo com a literatura, o aumento da razão molar Al/Nd entre os valores 10 e 30 acarreta uma diminuição do peso molecular, devido a um aumento das reações de transferência de cadeia [89-93]. Pires [83] utilizou um sistema catalítico composto por versatato de neodímio, hidreto de diisobutilalumínio (agente alquilante) e cloreto de *t*-butila, o mesmo utilizado nesta Tese, com exceção do agente alquilante. Pires [83] verificou que para razões molares Al/Nd > 11 ocorre um aumento na polidispersão devido a um aumento das reações de transferência de cadeia, provocadas pelo aumento da quantidade de hidreto de diisobutilalumínio. Contudo, foi observado, nesta Tese, um aumento no peso molecular para os valores de razão molar entre 10 e 15, acompanhado de um pequeno aumento na polidispersão. Uma possível explicação para que não houvesse um aumento acentuado nas reações de transferência de cadeia, seria porque compostos

trialquilalumínio são agentes de transferência de cadeia mais brandos do que hidretos de alquilalumínio. Os hidretos de alquilalumínio são muito mais ativos como agentes de transferência de cadeia do que os compostos trialquilalumínio. Por essa razão, os polímeros resultantes possuem os mais baixos pesos moleculares e as mais largas polidispersões. Estudos mostram que a transferência de cadeia com os hidretos de alquilalumínio envolve o deslocamento do íon hidreto do alumínio para o neodímio, ao invés dos radicais alquila [23,54,90].

Para razões molares Al/Nd > 15 foi observado que ocorreu uma diminuição no peso molecular e um ligeiro aumento na polidispersão, evidenciando um aumento nas reações de transferência de cadeia.

Na Figura 42, os dados de conversão da reação foram traçados graficamente contra o tempo de reação, para cada razão molar Al/Nd estudada. Os resultados obtidos mostram que a velocidade de polimerização aumentou com a razão molar Al:Nd.

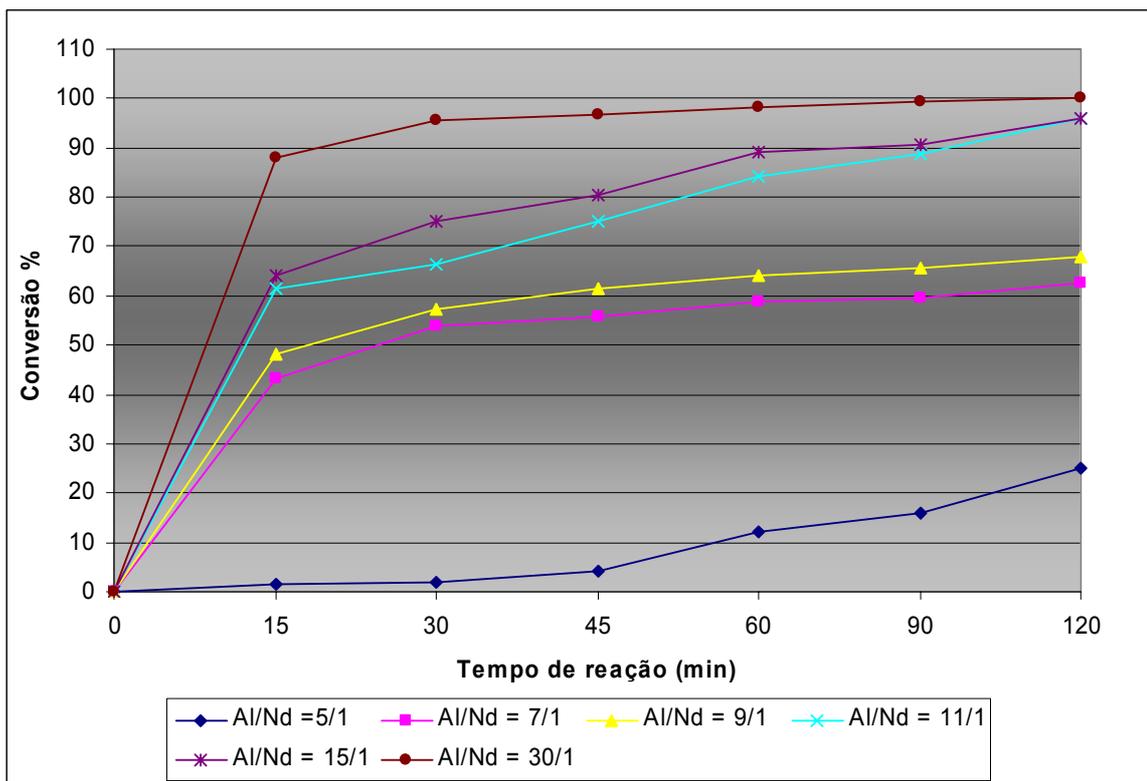


Figura 42: Influência da razão molar para o TIBA sobre a conversão da reação de polimerização

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = variável; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

Conforme descrito na literatura [52], o aumento da velocidade de polimerização com o aumento da razão Al/Nd é justificado por um aumento da concentração de espécies ativas alquiladas, e conseqüentemente, do número de centros ativos formados. Como o TIBA não apresenta tendência para formar espécies associadas intermolecularmente, à medida que a concentração do alquilalumínio aumenta, a velocidade de polimerização aumenta.

A baixa conversão para razões molares Al/Nd < 11, pode ser justificada pela desativação dos sítios ativos por alguma impureza presente no sistema, já que a quantidade de alquilalumínio é baixa para atuar como agente seqüestrante de umidade.

As Figuras 42 e 43 mostram a influência da razão molar Al:Nd sobre a atividade catalítica, em diferentes tempos da reação. Na figura 43 ficou evidenciado o ponto de atividade catalítica máxima, para a razão Al:Nd = 30, para qualquer tempo de reação.

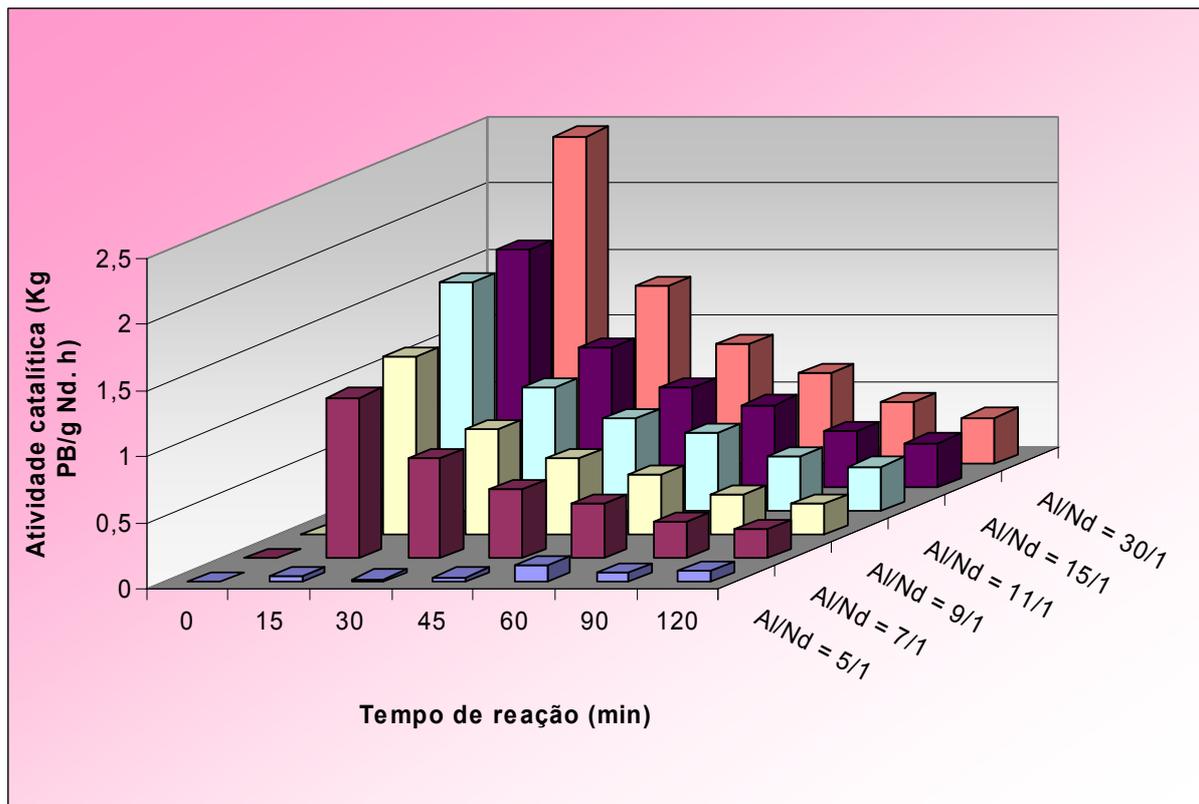


Figura 43: Influência da razão molar para o TIBA sobre a atividade catalítica

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = variável; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

5.3.2. Influência da razão molar Al/Nd para o TNHAl

A variação da concentração do composto alquilalumínio, na composição do sistema catalítico (razão molar Al/Nd), afetou a microestrutura, o peso molecular, a distribuição de peso molecular do polímero e a atividade do catalisador. A Tabela 15 apresenta a influência da razão molar do TNHAl sobre as propriedades dos polibutadienos obtidos.

Tabela 15: Influência da razão molar para o TNHAl sobre as propriedades dos polibutadienos obtidos

Al/Nd	Teor de <i>Trans</i> (%)	Teor de <i>Vinil</i> (%)	Teor de <i>Cis</i> (%)	Mw x 10 ⁻⁵	Mw/Mn
5	0,87	0,65	98,48	6,88	2,93
7	1,03	0,99	97,98	8,89	2,64
9	1,23	0,94	97,83	8,89	2,63
11	1,67	0,68	97,65	8,97	2,55
15	3,63	0,92	96,15	9,13	2,23
30	3,84	0,91	95,25	7,77	2,53

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = variável; temperatura de polimerização = 70 ± 3°C; tempo de polimerização = 2 horas

A microestrutura dos polímeros obtidos, Figura 44, parece não ter sido significativamente alterada quando se analisa os resultados em uma escala de valores de 0 a 100% para o teor das diferentes unidades repetitivas. Entretanto, quando se amplia a faixa de percentagem dessas unidades (95 a 98,5%) verifica-se que o teor de unidades *cis* diminui visivelmente com o aumento da razão molar Al/Nd (Figura 45).

Os teores de unidades 1,4-*cis* dos polibutadienos obtidos sofreu um decréscimo com o aumento da razão molar do Al/Nd (Tabela 15), passando de 98,5% de unidades 1,4-*cis*, em razões molares Al:Nd = 5, para um valor próximo a 95% de unidades 1,4-*cis*, para razão molar Al:Nd = 30. Conforme se pode observar a diminuição no teor de unidades 1,4-*cis* é proporcional ao aumento do teor de unidades 1,4-*trans*, com o aumento da razão molar Al/Nd. Esse fato já foi observado também com o TIBA, confirmando os aspectos mecanísticos envolvidos no processo de isomerização na formação das unidades *cis* e *trans*, já discutidos anteriormente

[22,23,71,73,74,75,78,94,95]. Contudo, o TNHAl parece afetar mais a diminuição do teor de unidades 1,4-*cis* do que o TIBA. Para o TIBA a diminuição no teor de unidades 1,4-*cis* apenas começa ser significativa a partir de valores de razão molar acima de 11, já para o TNHAl ocorre uma diminuição gradativa de unidades 1,4-*cis* com o aumento da razão molar do alquilalumínio. Esse comportamento confirma que o aumento no comprimento da cadeia dos trialquilalumínios, de cadeias lineares, causa uma maior desordem na orientação do monômero, levando a uma diminuição no teor de unidades 1,4-*cis*.

A Figura 44 mostra a influência da razão molar Al:Nd sobre a microestrutura, em diferentes razões molares do TNHAl.

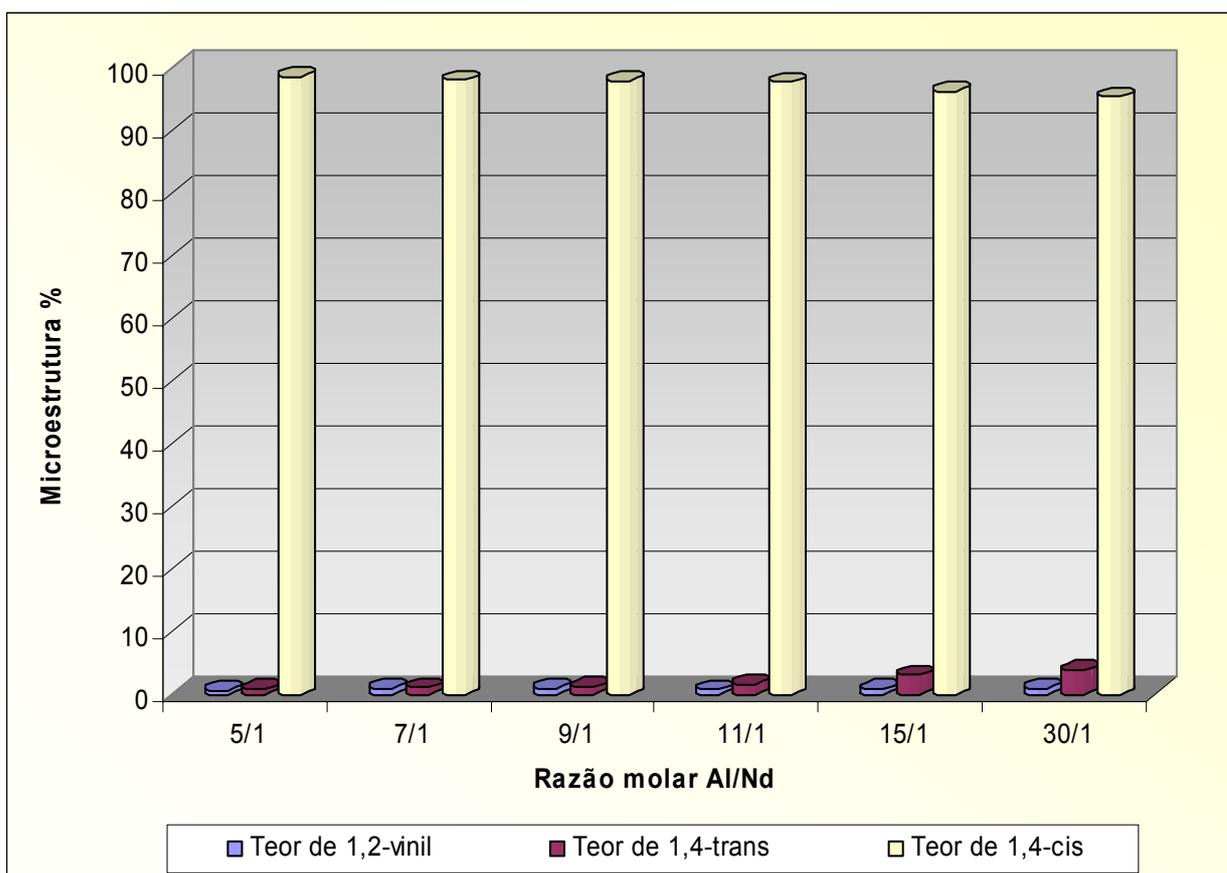


Figura 44: Influência da razão molar Al/Nd para o TNHAl sobre a microestrutura dos polibutadienos produzidos

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = variável;
temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

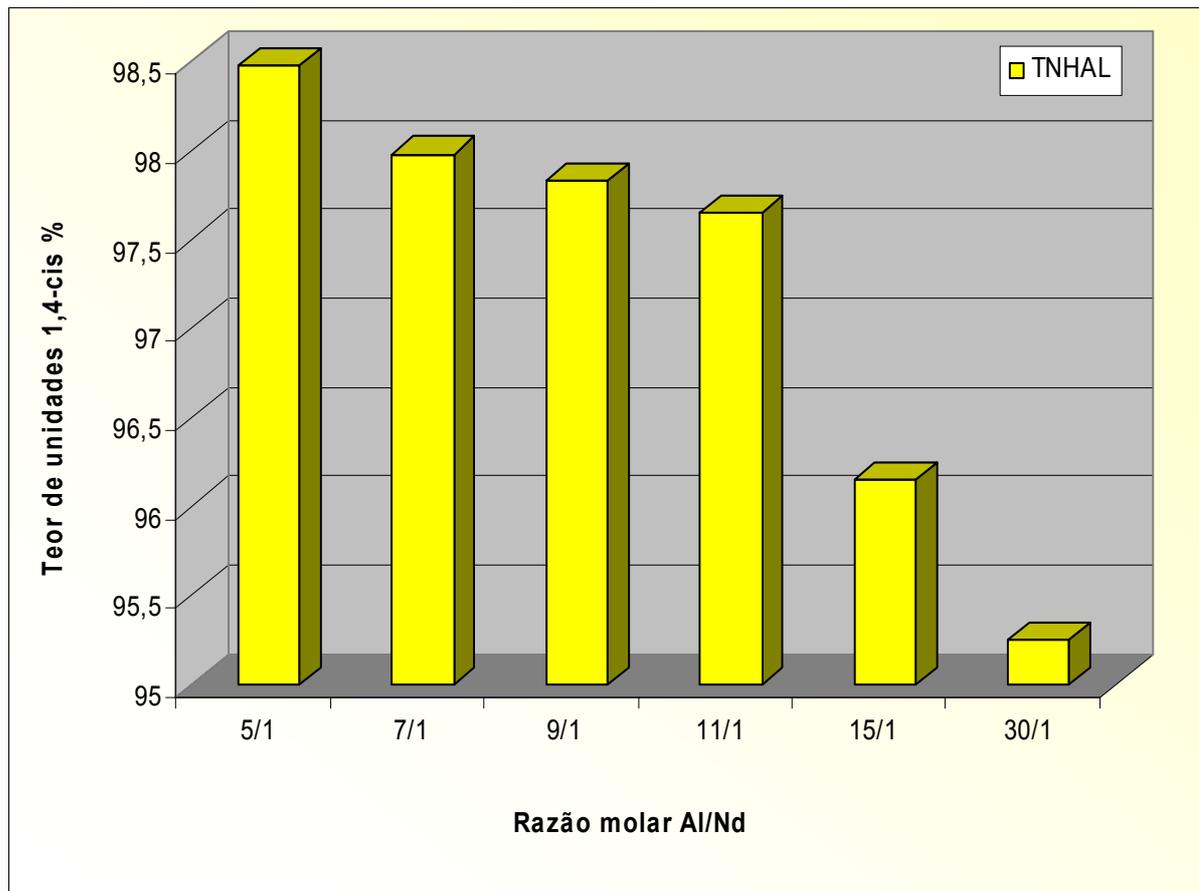


Figura 45: Influência da razão molar Al/Nd para o TNHAl sobre o teor de unidades 1,4-*cis* dos polibutadienos produzidos

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = variável;
 temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

Diferentemente do TIBA, quando se variou a razão molar Al/Nd de 5/1 para 7/1 com o TNHAl verificou-se que os valores de peso molecular dos polímeros obtidos sofreram um aumento significativo. Entretanto, permaneceu praticamente constante, na faixa de 7/1 a 15/1 ($M_w = 9 \times 10^5$), e diminuiu a partir da razão molar Al/Nd >15 (Tabela 15). A Figura 46 mostra a influência exercida pelo aumento da concentração do TNHAl sobre o peso molecular do polímero.

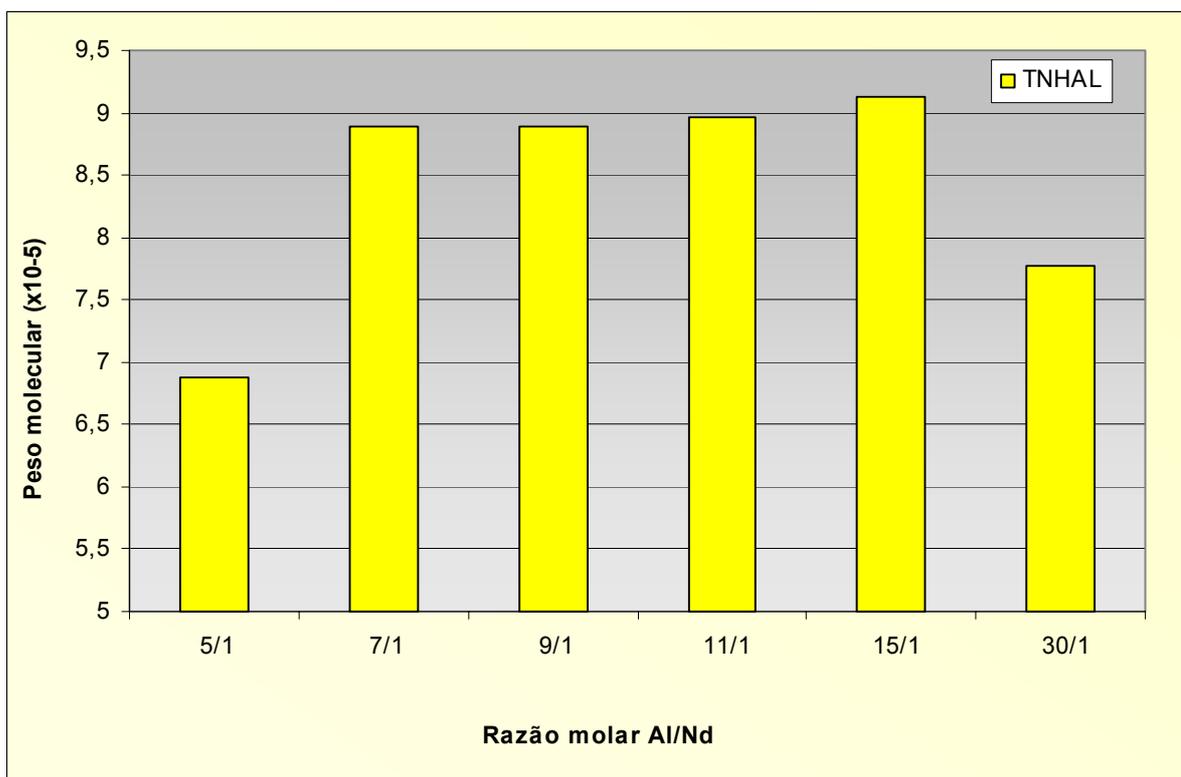


Figura 46: Influência da razão molar Al/Nd para o TNHAL sobre o peso molecular ponderal médio (Mw) do polímero

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = variável; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

O aumento acentuado no peso molecular observado quando se variou a razão molar Al/Nd de 5/1 para 7/1 do TNHAL, pode ser atribuído ao aumento na conversão observado a partir da reação onde se utilizou razão molar Al/Nd = 7/1. Entretanto, como já era esperado, para razões molares Al/Nd >15, ocorreu uma diminuição no peso molecular e um aumento na polidispersão (Figura 47), devido ao maior número de sítios alquilados e ao favorecimento das reações de transferência de cadeia, provocadas pelo aumento da quantidade de alquilalumínio.

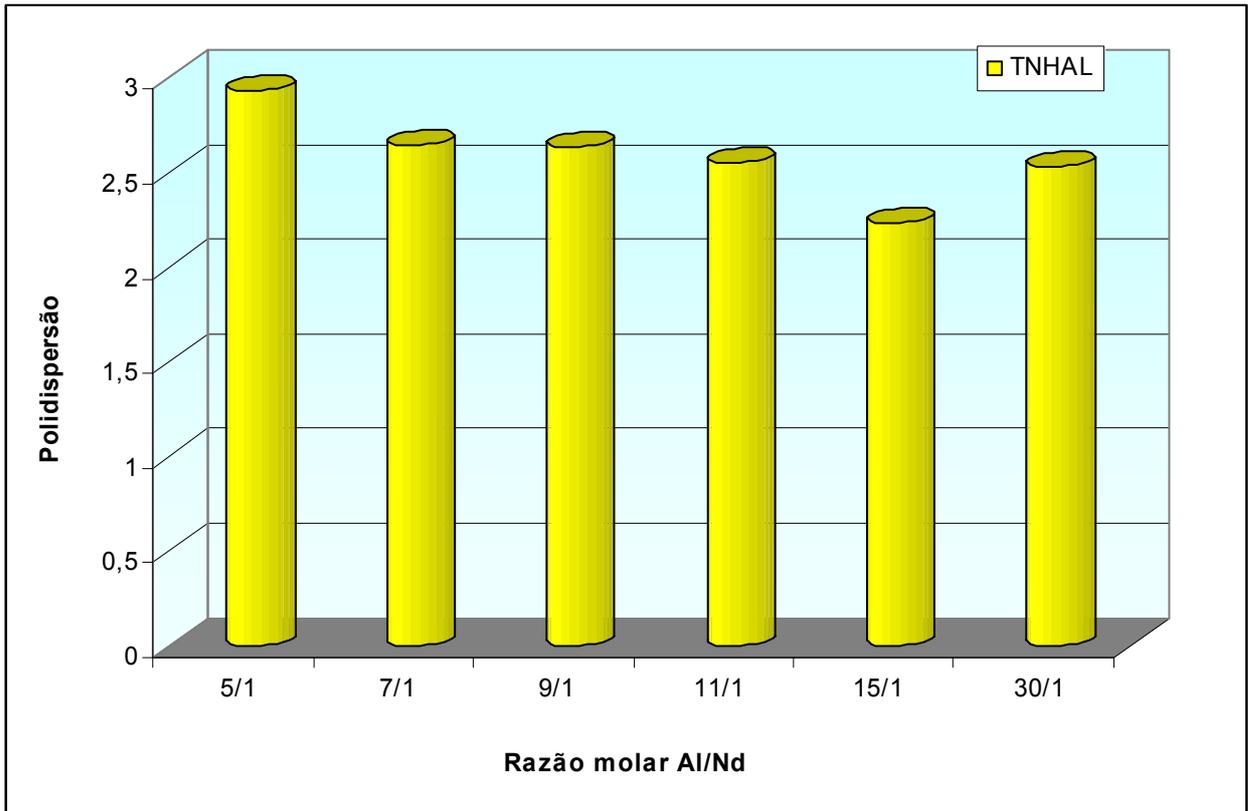


Figura 47: Representação em colunas da influência da razão molar Al/Nd para o TNHAL sobre a polidispersão do polímero

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = variável; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

Na Figura 48, os dados de conversão da reação foram colocados em gráfico contra o tempo de reação, para cada razão molar Al/Nd estudada. Os resultados obtidos mostram que a velocidade de polimerização aumenta com a razão molar Al/Nd. Conforme foi observado com o TIBA, o aumento da velocidade de polimerização com o aumento da razão Al/Nd é justificado por um aumento da concentração de espécies ativas alquiladas e, conseqüentemente, do número de centros ativos formados. Para os compostos alquilalumínio de cadeias lineares, o grau de associação (em solução) diminui com o aumento do comprimento da cadeia [22,23,89,90,91,92,93]. Sendo assim, como o TNHAL apresenta uma baixa tendência a formar espécies associadas intermolecularmente, à medida que a concentração do alquilalumínio aumenta, a velocidade de polimerização aumenta. Contudo, observa-se que, para razões molares Al/Nd < 11, aos 45 minutos, a reação atinge apenas 50 a 70% da conversão, mantendo-se constante após 2 h de reação.

De acordo com a literatura, a baixa estabilidade das ligações sigma C-Nd, pode ser responsável, em parte, pela baixa eficiência dos catalisadores lantanídicos à base de neodímio. O tipo e concentração do composto organoalumínio também devem ser considerados. O fato de somente uma pequena fração do neodímio ser alquilada é um outro fator que contribui para a baixa eficiência. As altas razões Al/Nd, requeridas para a polimerização 1,4-cis do butadieno, podem estar associadas à dificuldade de alquilação dos lantanídios pelos compostos alquilalumínio [9,55,60,83,99,100,101,102]. Para o sistema catalítico utilizado nesta Tese, a razão Al/Nd ótima situa-se na faixa de 15 a 30, a 70°C. Esse fato foi constatado pelo aumento acentuado na atividade catalítica, para razões molares Al/Nd ≥ 15 , pois após 60 minutos, a polimerização atingiu praticamente 100% de conversão.

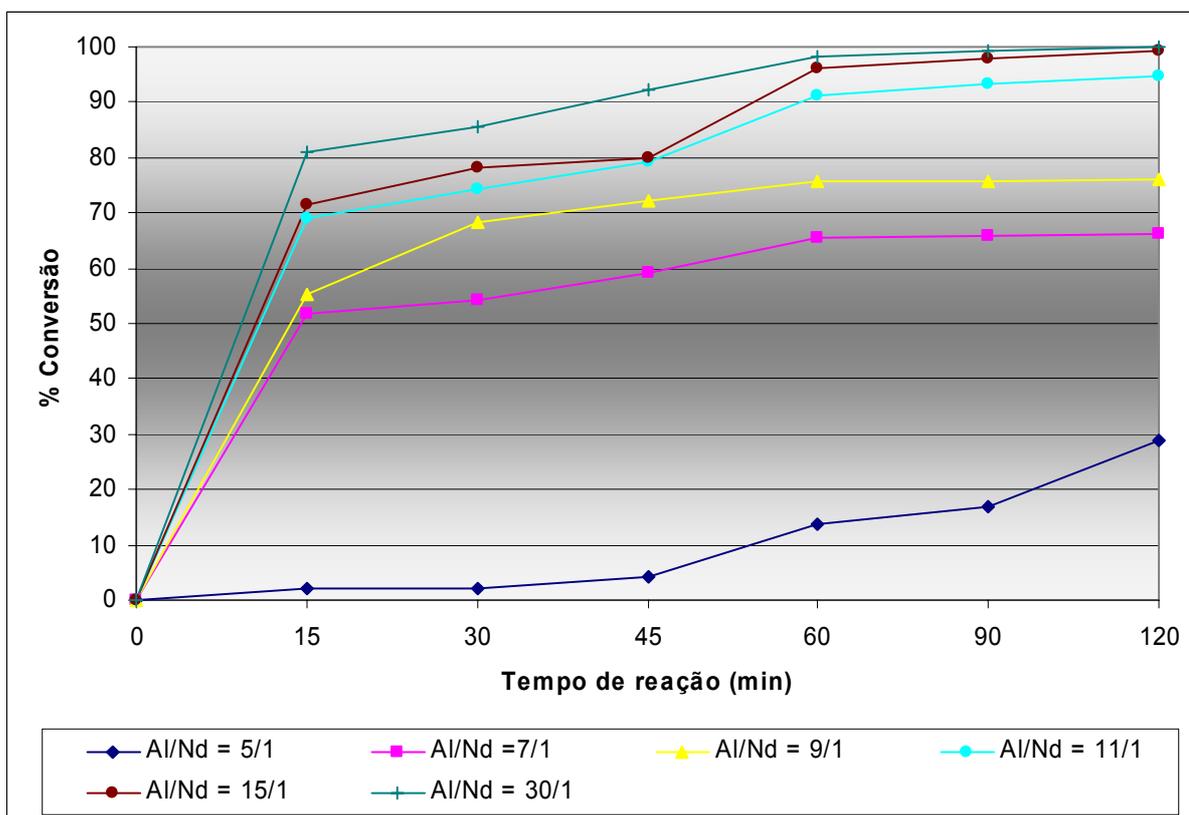


Figura 48: Influência da razão molar Al/Nd para o TNHAl sobre a conversão da reação de polimerização

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = variável;
temperatura de polimerização = 70 \pm 3°C; tempo de polimerização = 2 horas

A Figura 49 mostra a influência da razão molar Al/Nd para o TNHALL sobre a atividade catalítica, em diferentes tempos da reação. Nessa figura ficou evidenciado o ponto de atividade catalítica máxima, para a razão Al/Nd = 30, para qualquer tempo de reação.

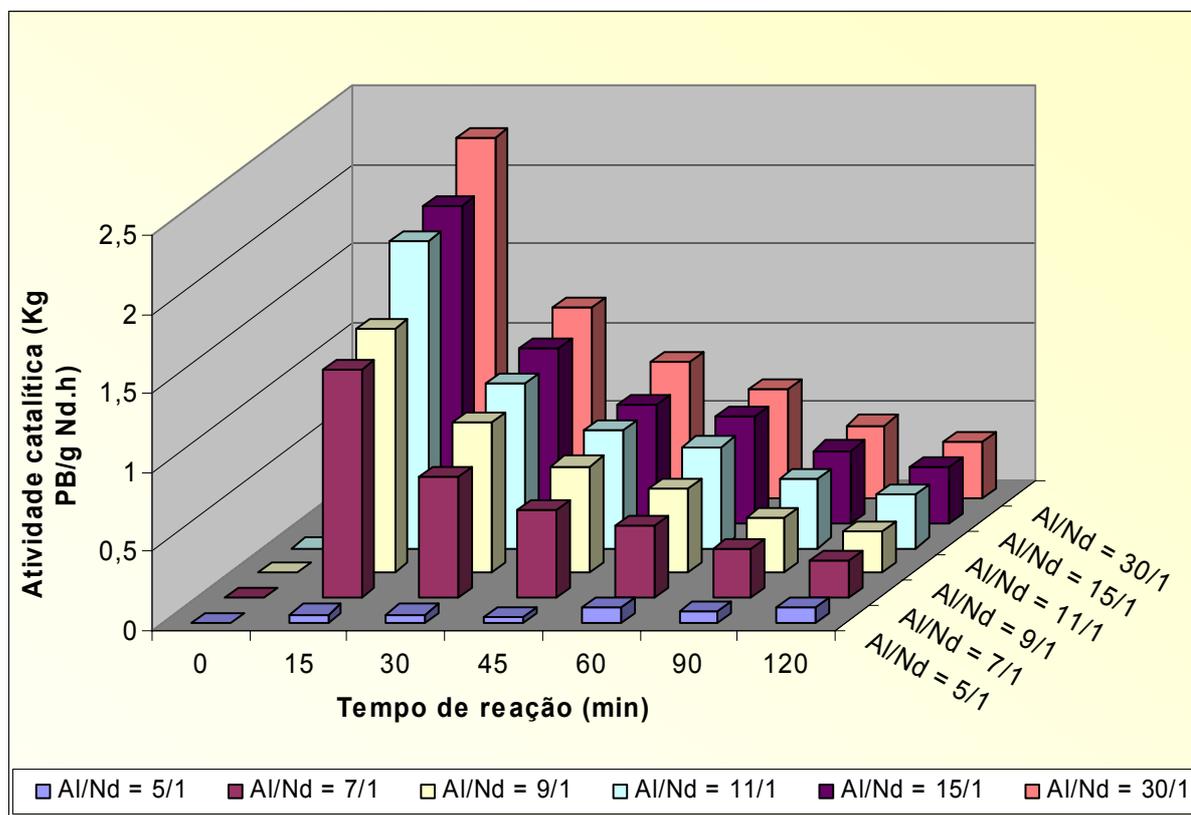


Figura 49: Influência da razão molar Al/Nd para o TNHALL sobre a atividade catalítica

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = variável;
temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

5.3.3. Influência da razão molar Al/Nd do TNOAL

A faixa de razão molar Al/Nd (5 a 15) escolhida para o estudo do TNOAL foi diferente daquela escolhida para o TIBA e o TNHAL. A escolha foi diferente, para esse alquilalumínio, devido à alta exotermia da reação em baixas razões molares de TNOAL. Quando se utilizou razão molar Al/Nd = 5, ocorreu um aumento acentuado na temperatura do meio reacional, levando a uma variação de temperatura de aproximadamente 16°C. Nos primeiros 5 minutos de reação a temperatura elevou-se de 70°C para 86°C, mantendo-se constante por pelo menos 10 minutos, mesmo com o sistema de refrigeração aberto. Assim, decidiu-se não utilizar razões molares maiores do que 15, pois poderia alterar muito as condições do meio reacional.

A variação da concentração do TNOAL, na composição do sistema catalítico (razão molar Al/Nd), afetou a microestrutura, o peso molecular, a distribuição de peso molecular do polímero e a atividade do catalisador.

A microestrutura do polibutadieno obtido sofreu uma ligeira variação com o aumento da razão molar do TNOAL (Figura 50). Observa-se que para o TNOAL a alta temperatura verificada no início da polimerização justifica, em parte, o menor teor de unidades 1,4-*cis* dos polibutadienos produzidos. A microestrutura do polibutadieno, sintetizado com catalisadores lantanídicos, é ligeiramente afetada pela temperatura de polimerização. O teor de unidades 1,4-*cis* decresce ligeiramente com o aumento da temperatura e ocorre um aumento equivalente no teor das unidades 1,4-*trans*. O conteúdo de unidades 1,2-vinílicas permanece praticamente constante [96,47,76,103]. A microestrutura dos polímeros está relacionada com a estrutura da última unidade da cadeia em crescimento. Há um equilíbrio entre as unidades 1,4-*cis* (*anti*), favorecidas estereoquimicamente, as unidades 1,4-*trans* (*sin*), favorecidas termodinamicamente. Esse equilíbrio é afetado pela temperatura de polimerização. A velocidade de isomerização da forma *anti* para a forma *sin* aumenta com o aumento da temperatura [47]. Embora a velocidade de propagação seja muito alta, há uma pequena parcela de espécies que isomeriza para a forma *sin*, devido ao aumento de energia fornecido pelo aumento de temperatura [103].

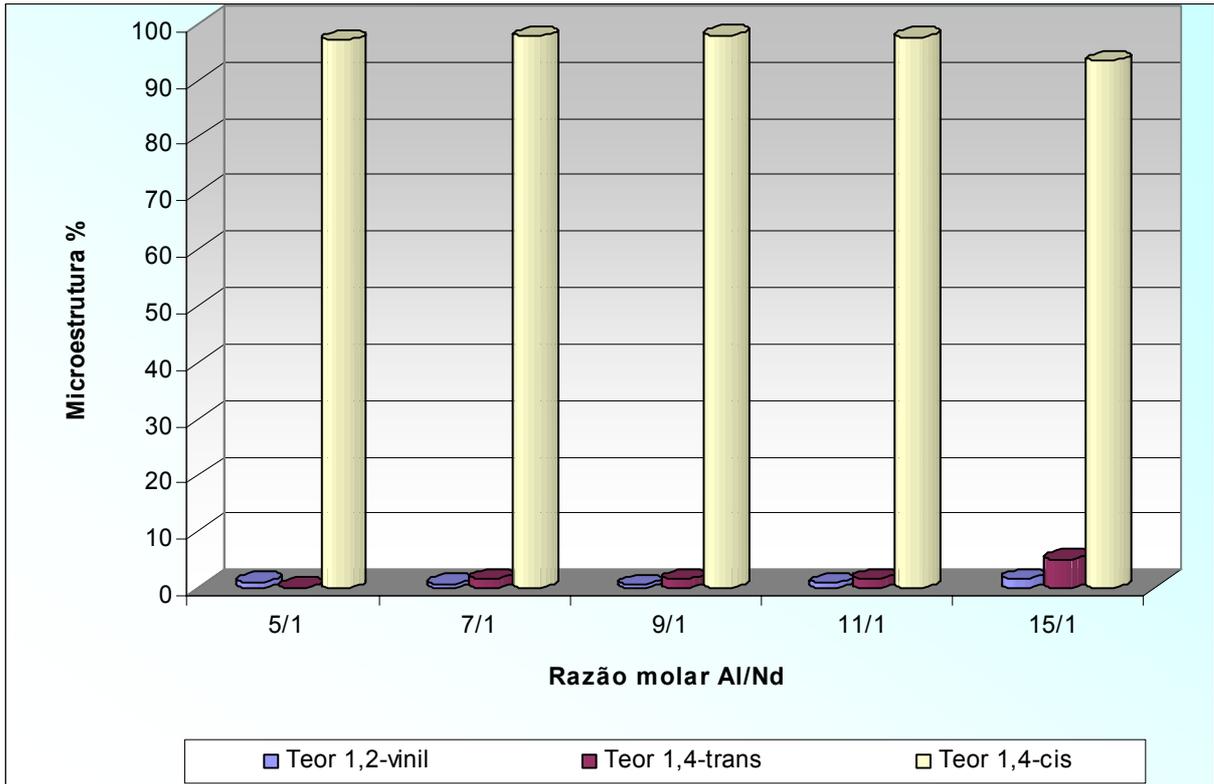


Figura 50: Influência da razão molar Al/Nd para o TNOAL sobre a microestrutura dos polibutadienos produzidos

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = variável; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

A Figura 51 mostra de uma forma mais clara, a variação significativa no teor de unidades 1,4-*cis* do polibutadieno com o aumento da razão molar Al/Nd. O teor de unidades 1,4-*cis* passou de 97,0%, em razões molares Al/Nd = 5, para um valor próximo a 98%, para a razão molar Al/Nd = 9, sofrendo um ligeiro decréscimo para razões molares Al/Nd > 9. O decréscimo no teor de unidades 1,4-*cis* verificado para os polímeros obtidos com razão molar Al/Nd = 5/1, pode ser justificado pela baixa velocidade de polimerização, favorecendo o processo de isomerização. Para o TNOAL a diminuição no teor de unidades 1,4-*cis* apenas começa a ser significativa a partir de valores de razão molar Al/Nd acima de 15. Esse comportamento confirma que o aumento no comprimento da cadeia de compostos triálquilalumínio, de cadeias lineares, causa uma maior desordem na orientação do monômero, levando a uma diminuição no teor de unidades 1,4-*cis*. Verifica-se também que quanto maior é a cadeia do alquilalumínio, maior é a desordem [22]. A diminuição no teor de unidades *cis* para o TNOAL (93,36%), em razão molar Al/Nd = 15/1, foi bem mais acentuada do que para o TIBA (96,17%) e TNHAl (96,15%).

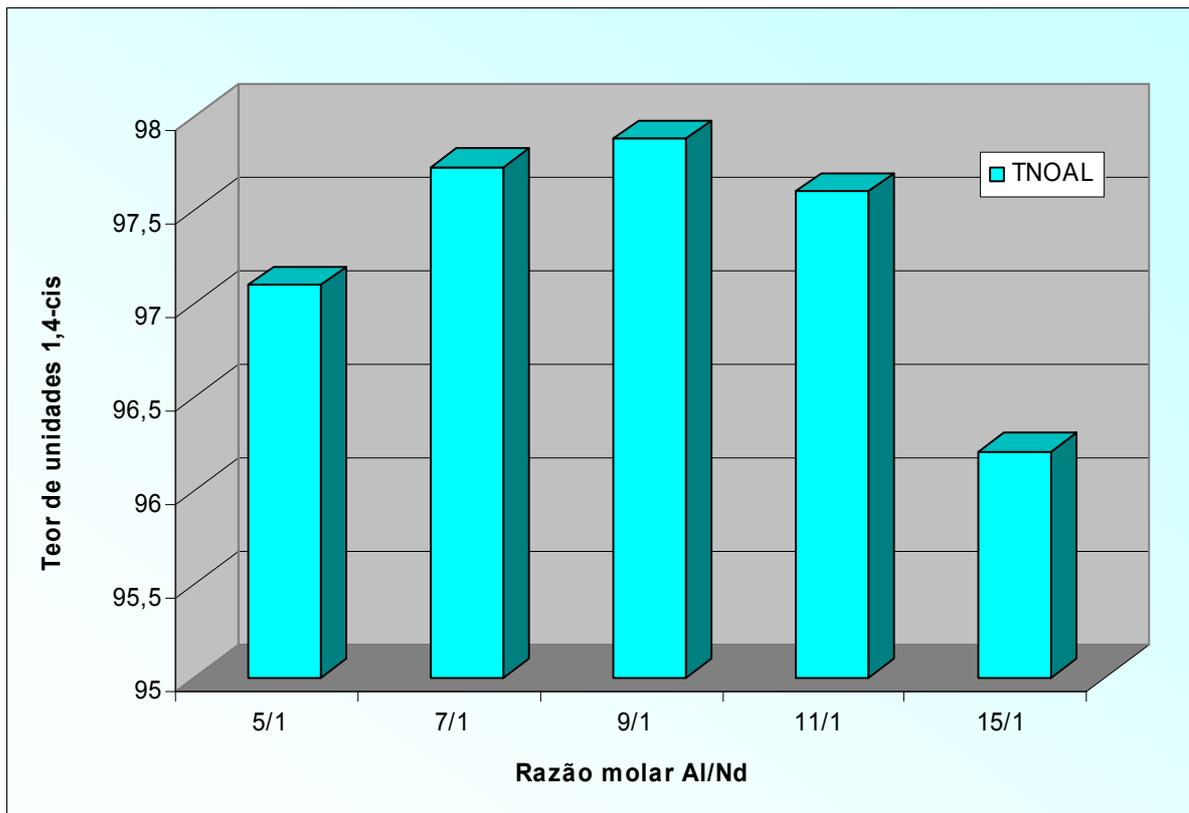


Figura 51: Influência da razão molar Al/Nd para o TNOAL sobre o teor de unidades 1,4-*cis* dos polibutadienos produzidos

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = variável; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

Conforme foi observado com o TNHAL, quando se variou a razão molar Al/Nd de 5/1 para 7/1 do TNOAL verificou-se que os valores de peso molecular dos polímeros obtidos sofreram um aumento significativo, permanecendo praticamente constante, na faixa de 7/1 a 15/1 ($M_w = 11 \times 10^5$). A Figura 52 mostra a influência exercida pelo aumento da concentração do TNOAL sobre o peso molecular do polímero.

O significativo aumento no peso molecular observado quando se variou a razão molar Al/Nd de 5/1 para 7/1 do TNOAL, é devido ao aumento na conversão alcançada na reação em que se utilizou razão molar Al/Nd = 7/1. Contudo, foi obtida uma altíssima polidispersão (Figura 53) para a razão molar Al/Nd = 5/1, diferentemente do que aconteceu com TNHAL (baixa polidispersão).

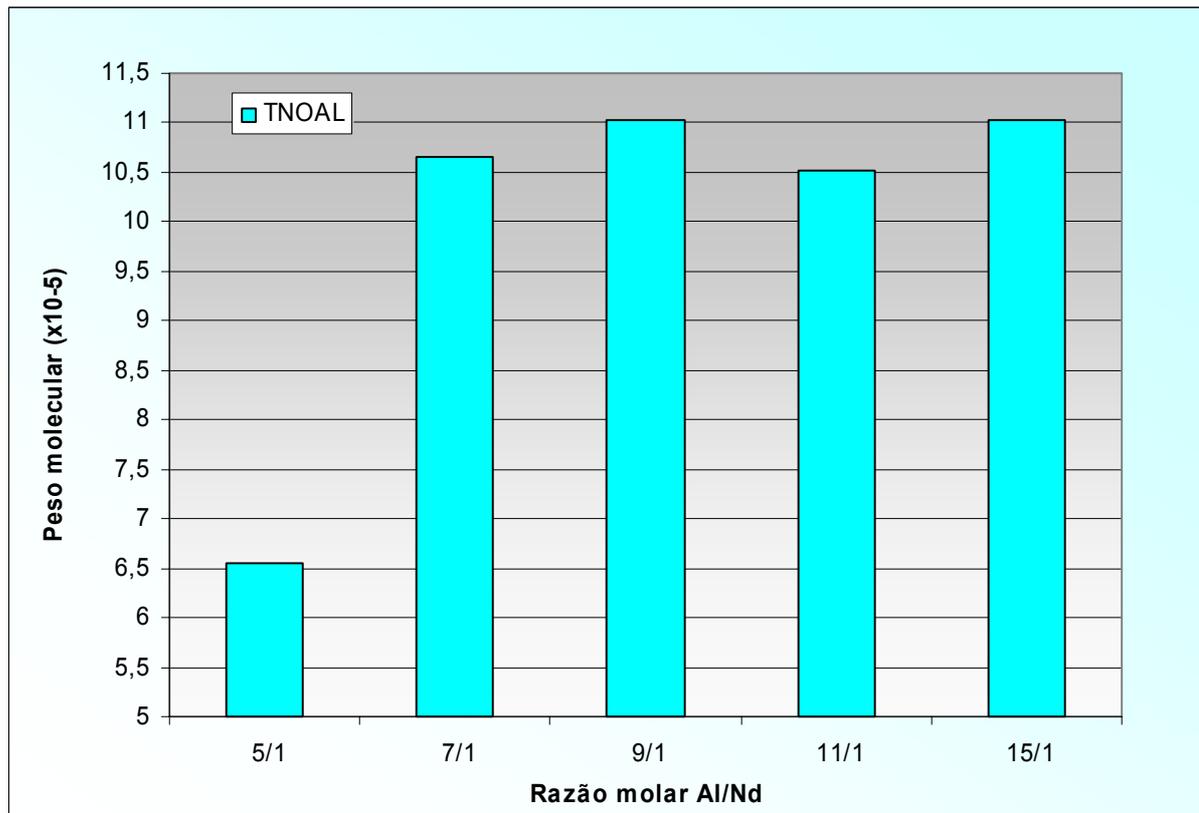


Figura 52: Influência da razão molar Al/Nd para o TNOAL sobre o peso molecular ponderal médio (Mw) do polímero

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = variável;
temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

A alta polidispersão dos polímeros produzidos com catalisadores à base de TNOAL em razão molar Al/Nd = 5, pode estar relacionada ao aumento acentuado na temperatura do meio reacional, observado nos primeiros 15 minutos de reação (de 70°C para 86°C). Há divergências na literatura sobre o comportamento do peso molecular e distribuição de peso molecular em relação à temperatura de polimerização. Alguns autores [6,74,77,104] afirmam que o peso molecular diminui e a polidispersão aumenta com a elevação da temperatura de polimerização. Outros dizem que o peso molecular aumenta com o aumento da temperatura, e esta dependência é mais acentuada em razões molares Al/Nd na faixa de 30 a 40 [76]. Vários autores [6,77,104] atribuem as variações de peso molecular e polidispersão com a temperatura de polimerização à ocorrência de reações de transferência de cadeia. Oehme [47], estudando a polimerização do 1,3-butadieno com o sistema ternário $\text{Nd}(\text{octanoato})_3/1,5 \text{ Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3/25 \text{ Al}(\text{i-Bu})_3$, em heptano, em três diferentes

temperaturas, encontrou resultados significativamente diferentes em relação ao peso molecular e distribuição de peso molecular. O autor atribuiu a bimodalidade da distribuição de pesos moleculares à coexistência de diferentes espécies ativas. Oehme [47] sugeriu a existência de dois tipos de sítios em função da temperatura de polimerização, sendo que um deles, responsável por polímeros de baixo peso molecular, só se tornaria ativo em altas temperaturas (acima de 80°C), e o outro, responsável por polímeros de alto peso molecular, existiria tanto em baixas quanto em altas temperaturas. Como a polidispersão foi alta para os polímeros produzidos com catalisadores à base de TNOAL, em razão molar Al/Nd = 5, possivelmente esses sítios (de baixo peso) podem ter sido ativados pelo aumento na temperatura de polimerização. Uma outra causa seria a ocorrência de reações de transferência de cadeia provocadas por impurezas presentes no sistema, confirmada pela baixa conversão. A partir dos resultados obtidos com os polímeros produzidos, com TNOAL em baixas razões molares Al/Nd (5/1 a 7/1), manteve-se um controle maior da temperatura do meio reacional não deixando que a temperatura variasse acentuadamente. Assim, observou-se uma diminuição na polidispersão.

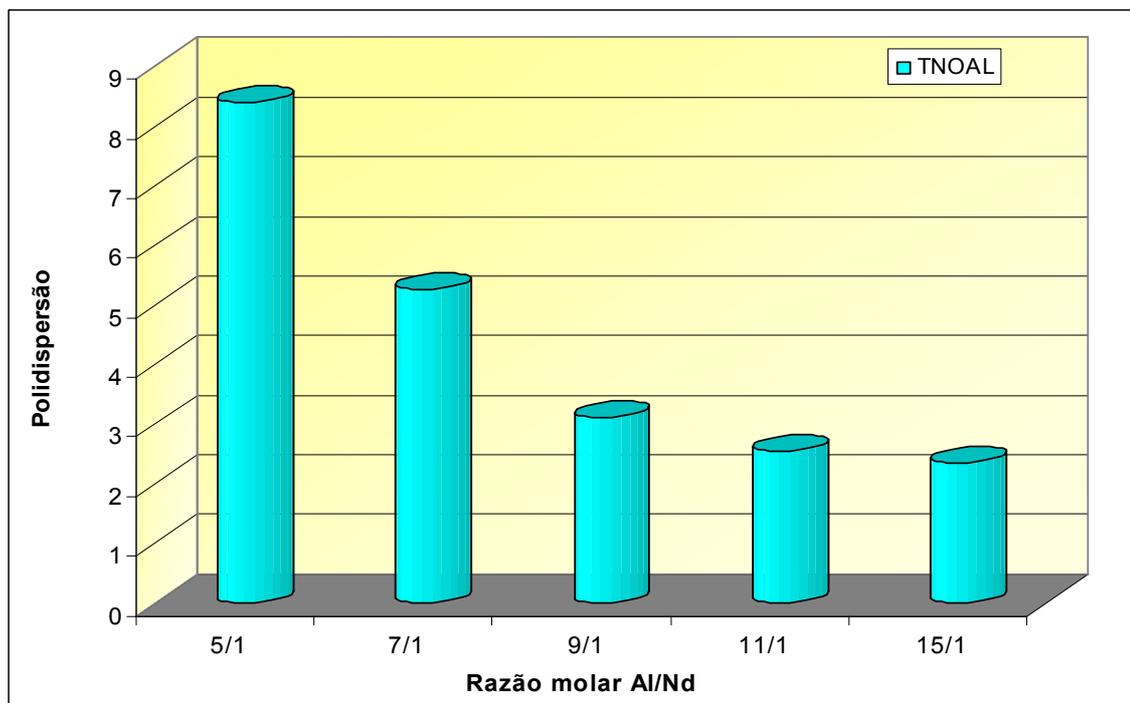


Figura 53: Representação em colunas da influência da razão molar Al/Nd para o TNOAL sobre a polidispersão do polímero

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = variável; temperatura de polimerização = 70 ± 3°C; tempo de polimerização = 2 horas

Na Figura 54, os dados de conversão da reação foram colocados em gráfico contra o tempo de reação, para cada razão molar Al:Nd estudada. Os resultados obtidos mostram que a velocidade de polimerização aumenta com a razão molar Al/Nd. O mesmo tipo de comportamento foi observado com o TIBA e TNHAL, o aumento da velocidade de polimerização com o aumento da razão Al/Nd é justificado por um aumento da concentração de espécies ativas alquiladas, e conseqüentemente, do número de centros ativos formados.

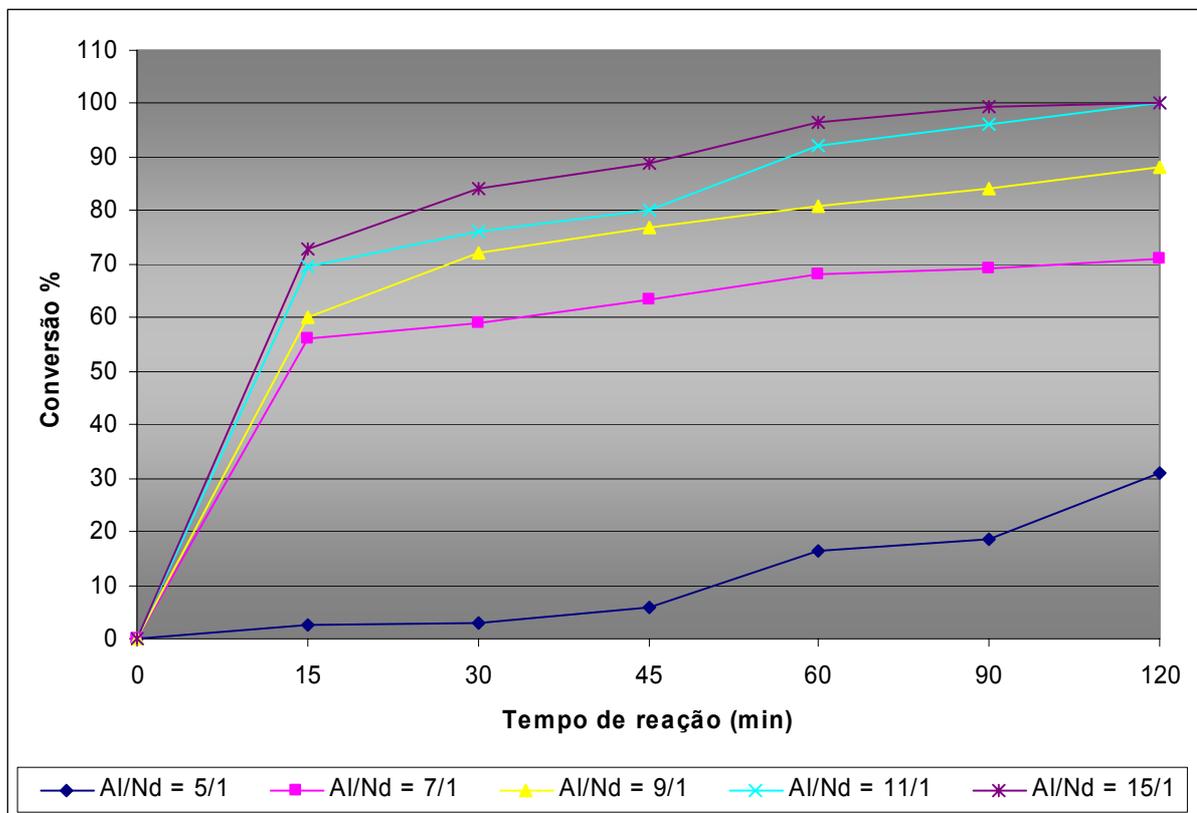


Figura 54: Influência da razão molar Al/Nd para o TNOAL sobre a conversão da reação de polimerização

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = variável;
temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

Poderia se esperar que houvesse um aumento na conversão, com o aumento da temperatura, para os polímeros produzidos em razão molar Al/Nd = 5, porém isso não foi observado. De acordo com a literatura, a conversão aumenta com a temperatura de polimerização [74]. Esse aumento está associado ao aumento do

número de sítios ativos. A forma monomérica do alquilalumínio é a responsável pela alquilação das espécies ativas do neodímio. Como a associação dos compostos alquilalumínio em solução depende da temperatura, conseqüentemente, a atividade do catalisador também dependerá da temperatura [22,23]. Contudo, essa teoria não pode ser aplicada ao TNOAL, pois ele praticamente não se associa em solução.

A Figura 55 mostra a influência da razão molar Al/Nd, para o TNOAL, sobre a atividade catalítica, em diferentes tempos da reação. Nessa figura ficou evidenciado o ponto de atividade catalítica máxima, para a razão Al/Nd = 15, para qualquer tempo de reação.

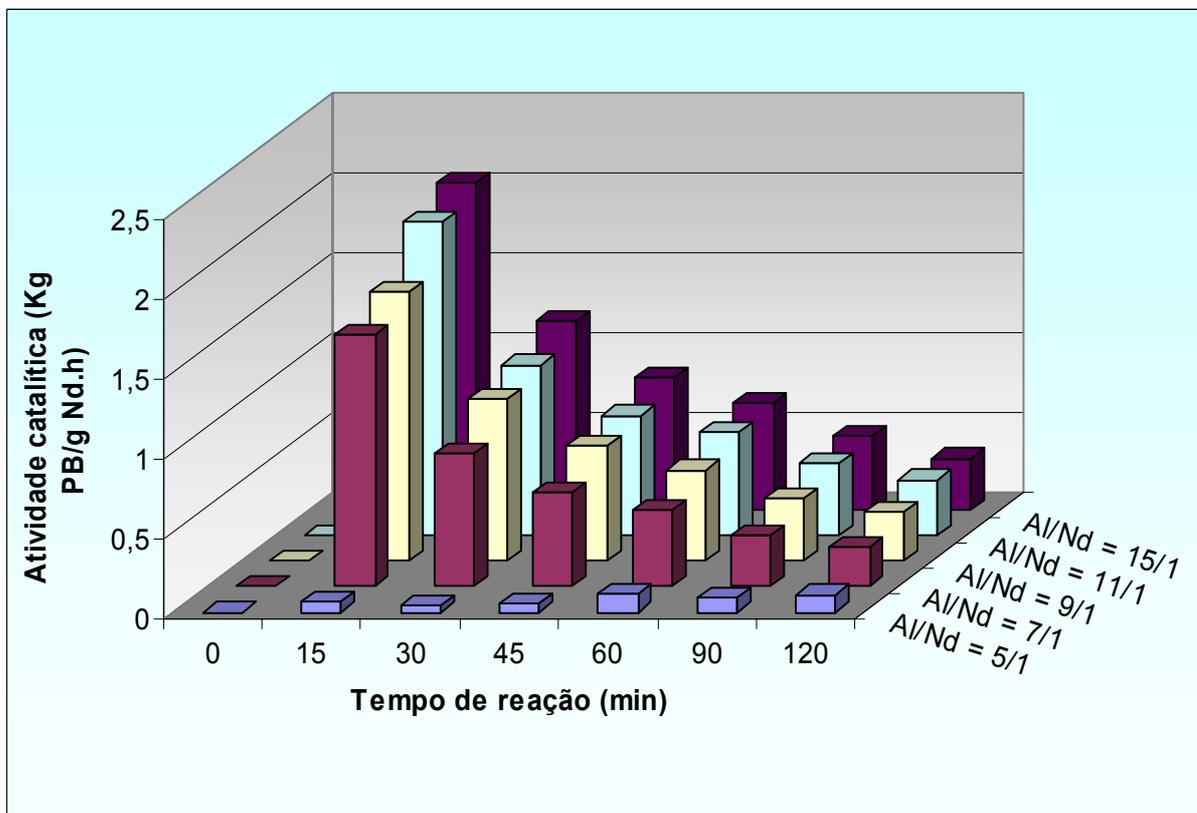


Figura 55: Influência da razão molar Al/Nd para o TNOAL sobre a atividade catalítica

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = variável;
temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

5.4. INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE HIDRETO DE DIISOBUTILALUMÍNIO (DIBAH) AO SOLVENTE DA POLIMERIZAÇÃO

5.4.1. Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TIBA como cocatalisador

Este tema foi estabelecido a partir de fatos observados durante o estudo do efeito da razão molar dos compostos trialquilalumínio. Nas primeiras reações em que se utilizou o catalisador preparado com razão molar Al/Nd = 5 se obteve baixíssimo teor de sólidos. A justificativa para a baixa atividade do catalisador, preparado nessa razão molar, poderia ser pela baixa quantidade de alquilalumínio para atuar como cocatalisador e agente sequestrante de umidade. Para se verificar essa hipótese, foi adicionado 1 ml de solução de DIBAH (12% p/p) ao solvente de polimerização. Isso foi feito para que o DIBAH removesse possíveis impurezas ou excesso de umidade presentes no solvente, e também para verificar se o DIBAH continuaria formando novos sítios catalíticos, com átomos de Nd não alquilados, durante a polimerização. Posteriormente utilizou-se o catalisador, preparado na razão molar Al/Nd = 5, para promover a polimerização. Dessa vez foi obtido alto teor de sólidos, confirmando que a baixa quantidade de alquilalumínio, empregada na síntese do catalisador, foi insuficiente para promover a alquilação de todos os sítios catalíticos. A partir dessas observações, resolveu-se adicionar DIBAH ao solvente da polimerização e utilizar catalisadores obtidos em outras razões molares para investigar o efeito quantitativo do DIBAH sobre as características dos polímeros produzidos. Para o estudo com o TIBA, foram escolhidos catalisadores sintetizados em razões molares Al/Nd = 15/1 e Al/Nd = 30/1 e adicionou-se 1 ml (0,5 mmoles de DIBAH), 2 ml (1,0 mmol de DIBAH) ou 3ml (1,5 mmoles de DIBAH) de solução de DIBAH ao solvente da polimerização. O motivo da escolha dessas razões molares foi avaliar, principalmente, o efeito do DIBAH sobre o peso molecular e a polidispersão dos polímeros produzidos.

As Figuras 56 e 57 mostram a influência do aumento da quantidade de DIBAH adicionados ao solvente da polimerização sobre a microestrutura dos polibutadienos produzidos. A Figura 56 apresenta esse estudo para os polibutadienos produzidos por meio de catalisadores obtidos com razão molar Al/Nd = 15/1 e a Figura 57 para os catalisadores preparados com razão molar Al/Nd = 30/1. Observa-se que o teor de unidades 1,4-*cis* decresce ligeiramente com o aumento da quantidade de DIBAH

e ocorre um aumento equivalente no teor das unidades 1,4-*trans*. Esse efeito foi mais acentuado quando se utilizou o catalisador obtido com razão molar Al/Nd = 30/1. Conforme já havia sido mencionado anteriormente, o aumento da concentração do composto alquilalumínio acarreta em uma diminuição no teor de unidades 1,4-*cis* do polibutadieno. O excesso de alquilalumínio desfavorece a coordenação bidentada do tipo η^4 -butenila, diminuindo o teor de unidades 1,4-*cis*. O aumento da quantidade do composto alquilalumínio favorece a coordenação monodentada η^2 -butenila, aumentando o teor de unidades 1,4-*trans* [22,23,71,73,74,75,78,80,94,95,97]. Um fato importante a ser considerado é que apesar do catalisador ser pré-formado e envelhecido, quantidades adicionais de alquilalumínio ao meio da polimerização afetam de forma significativa a microestrutura dos polibutadieno produzidos.

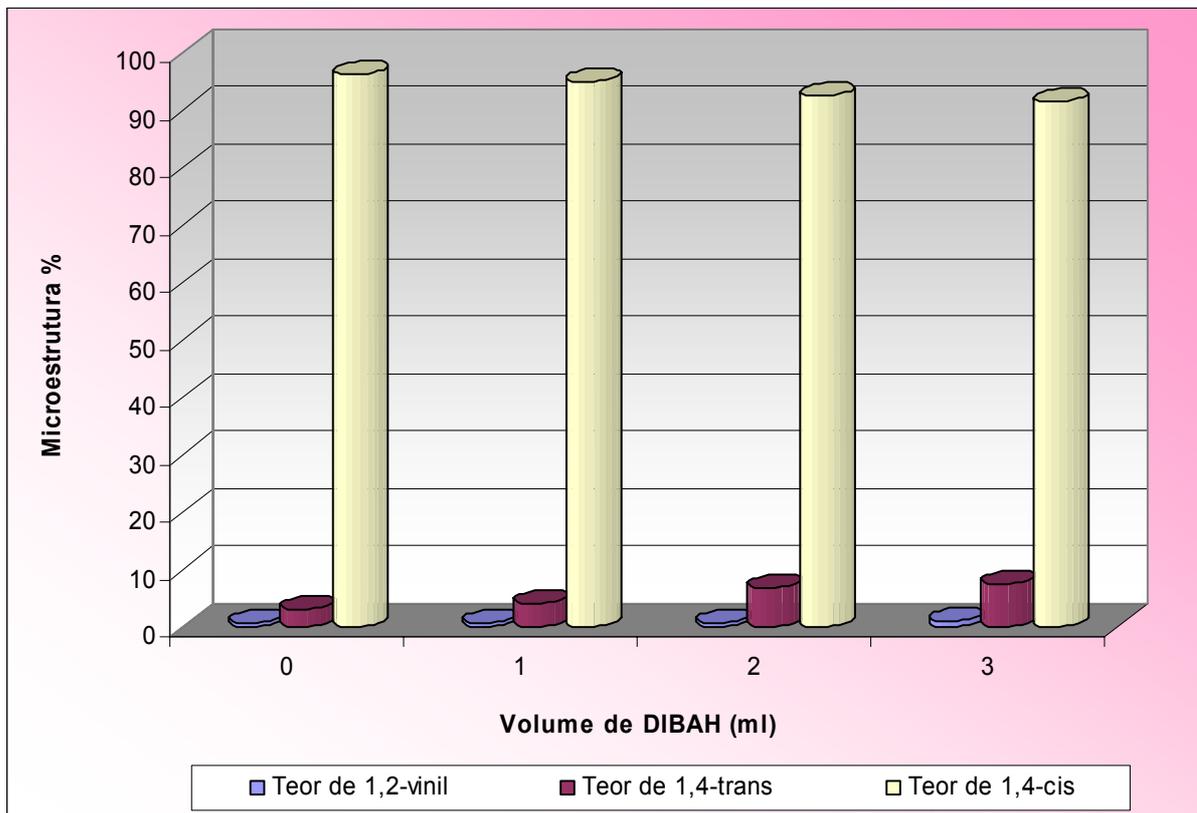


Figura 56: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TIBA em razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre a microestrutura dos polibutadienos produzidos

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 15/1/3; temperatura de polimerização = 70 ± 3°C; tempo de polimerização = 2 horas

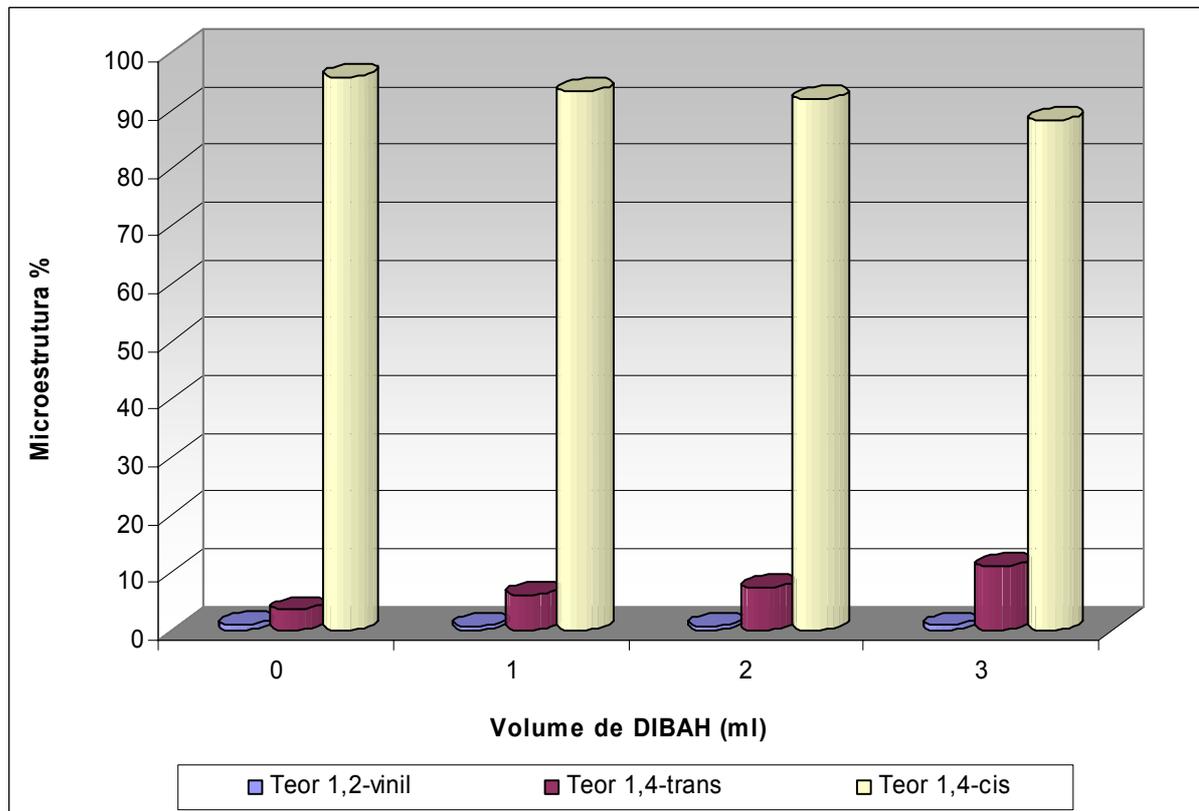


Figura 57: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TIBA em razão molar Al/Nd = 30/1 como cocatalisador, sobre a microestrutura dos polibutadienos produzidos

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 30/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

As Figuras 58 e 59 evidenciam o decréscimo significativo no teor de unidades 1,4-*cis* do polibutadieno com o aumento da quantidade de DIBAH adicionado ao solvente da polimerização. A Figura 58 apresenta essa variação para os polímeros produzidos com razão molar Al/Nd = 15/1, onde o teor de unidades 1,4-*cis* passou de 96,0%, sem a adição de DIBAH ao solvente da polimerização, para um valor próximo a 91%, com adição de 3 ml de DIBAH. O mesmo decréscimo no teor de unidades 1,4-*cis* foi observado para os polímeros produzidos na razão molar Al/Nd = 30/1, onde o teor de unidades 1,4-*cis* passou de 95,5%, sem adição de DIBAH, para um valor próximo a 87%, com adição de 3 ml de DIBAH ao solvente da polimerização (Figura 59).

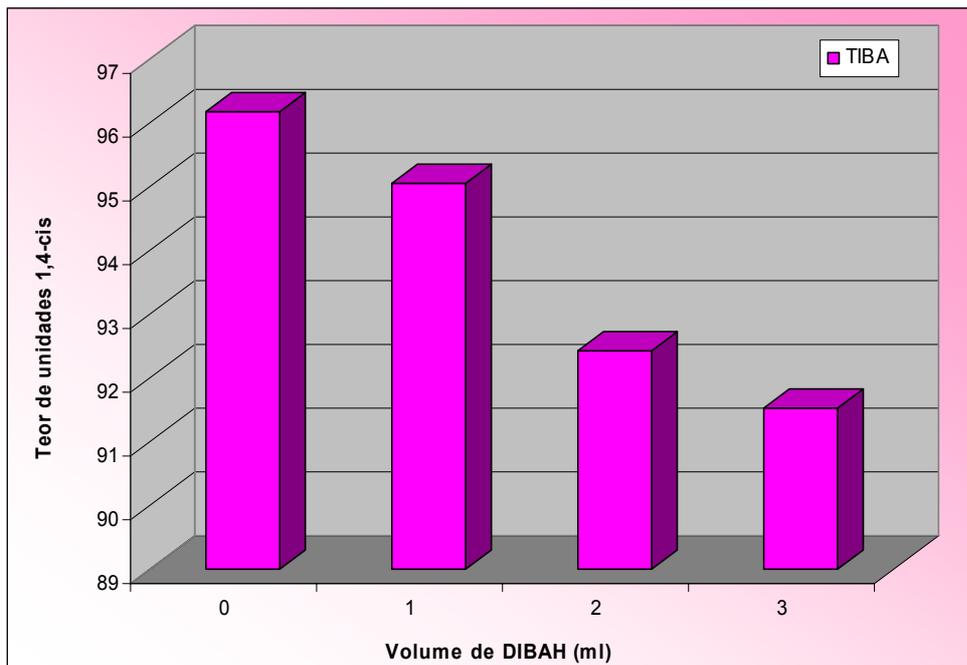


Figura 58: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TIBA em razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre o teor de unidades 1,4 - *cis* dos polibutadienos produzidos

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 15/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

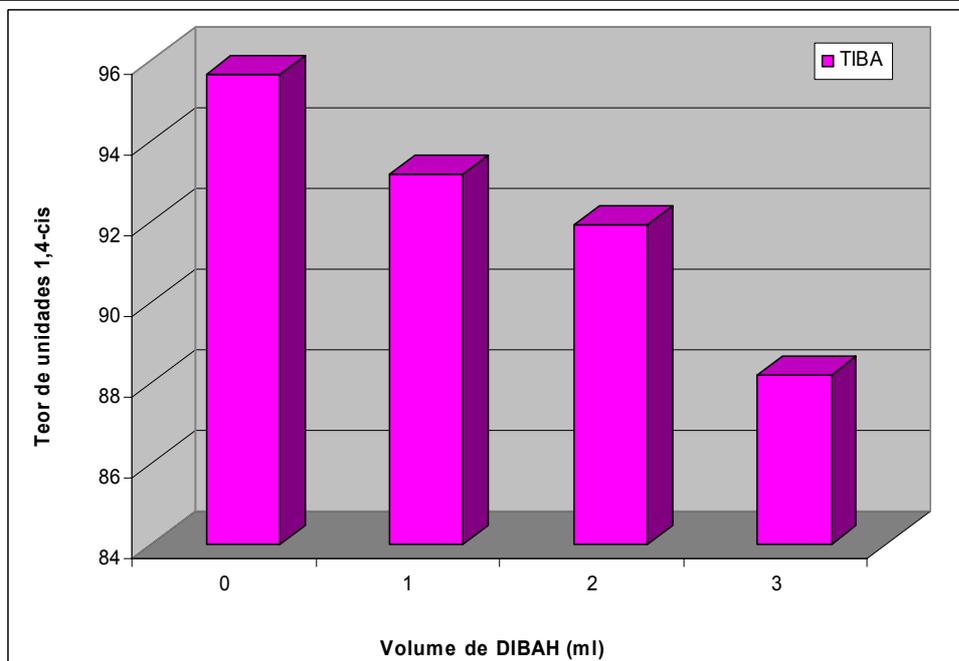


Figura 59: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TIBA em razão molar Al/Nd = 30/1 como cocatalisador, sobre o teor de unidades 1,4 - *cis* dos polibutadienos produzidos

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 30/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

O peso molecular dos polímeros obtidos sofreu um decréscimo acentuado com adição de 1 ml de DIBAH ao solvente da polimerização. Para o catalisador obtido com razão molar Al/Nd = 15/1 (Figura 60), o peso molecular ponderal médio dos polímeros variou na faixa de $8,7 \times 10^5$ (sem adição de DIBAH ao solvente da polimerização) a $3,0 \times 10^5$ (com adição de 1 ml de DIBAH ao solvente da polimerização). O mesmo tipo de comportamento foi observado quando se utilizou o catalisador obtido com razão molar Al/Nd = 30/1 (Figura 61), o peso molecular ponderal médio dos polímeros variou na faixa de $7,0 \times 10^5$ (sem adição de DIBAH ao solvente da polimerização) a $3,4 \times 10^5$ (com adição de 1 ml de DIBAH ao solvente da polimerização). Contudo, o peso molecular dos polímeros sofreu apenas um pequeno decréscimo, com o aumento posterior da quantidade de DIBAH adicionado ao solvente da polimerização, embora a queda seja significativa.

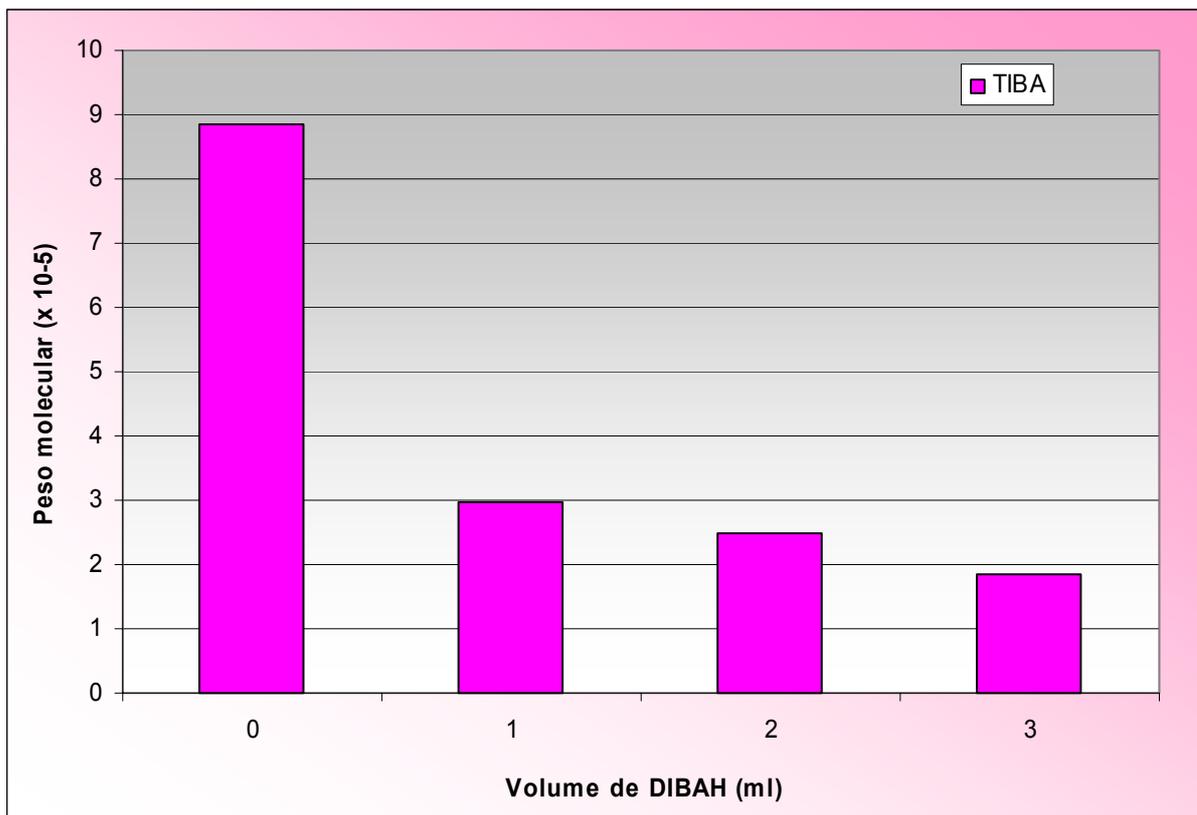


Figura 60: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TIBA em razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre o peso molecular ponderal médio (Mw) do polímero

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 15/1/3;
temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

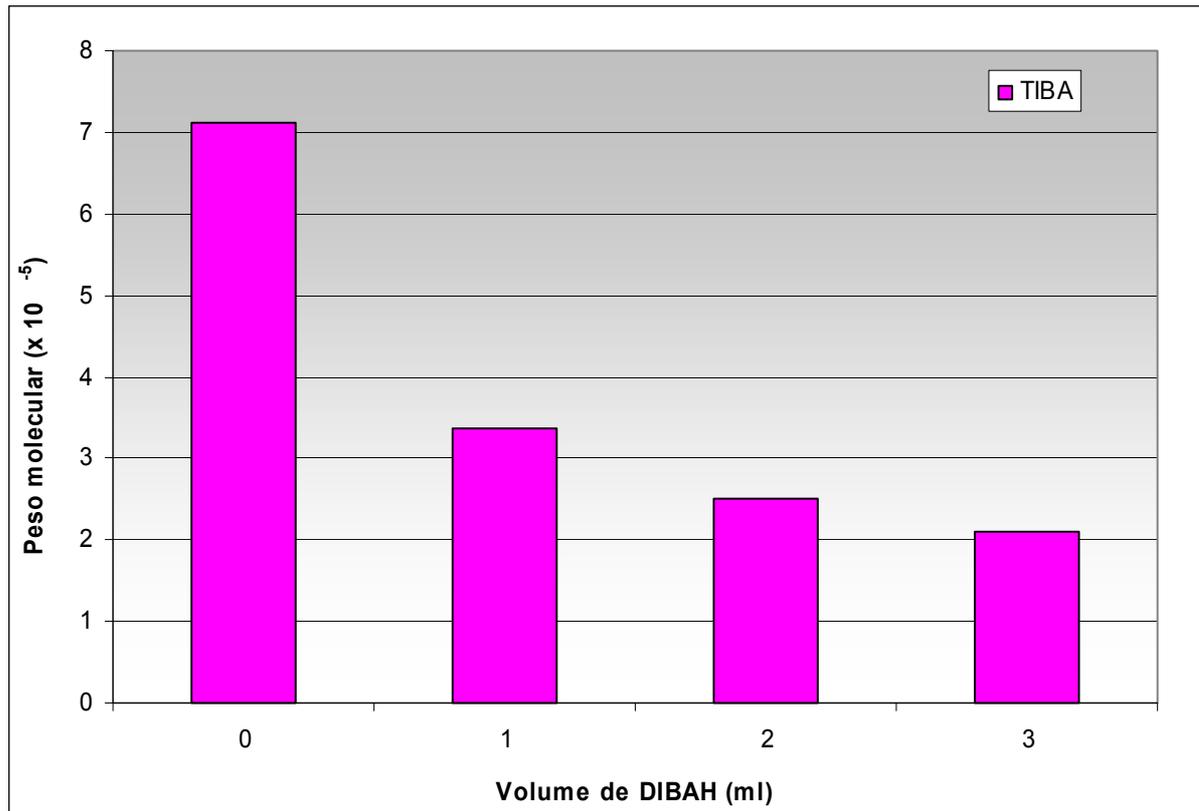


Figura 61: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TIBA em razão molar Al/Nd = 30/1 como cocatalisador, sobre o peso molecular ponderal médio (Mw) do polímero

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 30/1/3; temperatura de polimerização = 70 ± 3°C; tempo de polimerização = 2 horas

O decréscimo no peso molecular dos polímeros, resultante do aumento da concentração de DIBAH no sistema catalítico, poderia ser atribuído a dois fatores: o aumento do número de sítios ativos, decorrente da alquilação de átomos de Nd ainda não alquilados; e o aumento da intensidade do processo de transferência de cadeia. Ambos os fatores foram considerados neste estudo. Entretanto, o processo de transferência de cadeia parece ter sido o fator predominante no decréscimo do peso molecular. Reações de transferência de cadeia com o alquilalumínio têm sido observadas em muitos sistemas catalíticos utilizados para a polimerização do butadieno, sendo o processo de transferência mais importante para os sistemas catalíticos à base de neodímio. É o método geralmente usado para regular o peso molecular do polímero no nível desejado. O tipo e a razão molar do alquilalumínio interferem significativamente no peso molecular e na distribuição de peso molecular

do polímero produzido. Isso evidencia a ocorrência de reação de transferência de cadeia com esses compostos. Os hidretos de alquilalumínio são muito mais ativos como agentes de transferência de cadeia do que os compostos trialquilalumínio. Estudos mostram que a transferência de cadeia com os hidretos de alquilalumínio envolve o deslocamento do íon hidreto do alumínio para o neodímio, ao invés do grupamento alquila (Figura 62) [22,23,90,105,106,107,108,109,110].

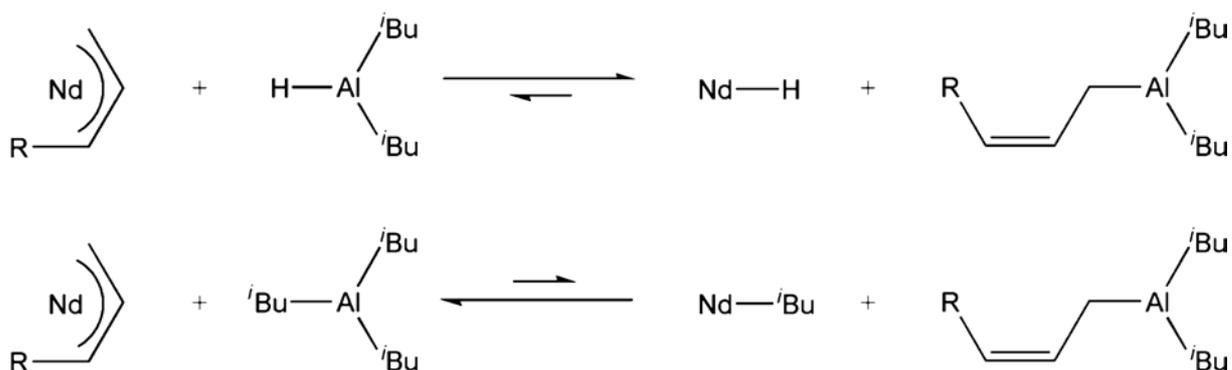


Figura 62: Representação da reação de transferência de cadeia do Nd com o DIBAH e o TIBA [23,90]

Os dados obtidos neste estudo confirmam a ocorrência de reações de transferência de cadeia com o DIBAH. Entretanto, apesar do decréscimo acentuado no peso molecular dos polímeros, com a adição de 1 ml de DIBAH ao solvente da polimerização, a polidispersão sofreu um aumento menos acentuado (Figura 63). A justificativa para esse fato poderia ser o aumento do número de sítios catalíticos ou devido ao processo de associação do DIBAH. De acordo com a literatura [90], apenas 1/3 do DIBAH está envolvido em reações de transferência de cadeia, o restante encontra-se associado, formando trímeros (Figura 64). Isso justificaria o pequena variação na polidispersão com a adição de DIBAH ao solvente da polimerização, pois apenas as moléculas de alquilalumínio não associadas em estruturas triméricas estariam envolvidas com o processo de transferência de cadeia. Foi verificado que aumentos adicionais do teor de DIBAH no solvente da polimerização (2 e 3 ml) não modificou tão significativamente o peso molecular dos polímeros, em relação aos valores obtidos com a adição de 1 ml de DIBAH no solvente. O processo de formação de trímeros, neste caso, é bastante favorecido,

devido à maior concentração de DIBAH presente na reação, diminuindo, então, as reações de transferência de cadeia.

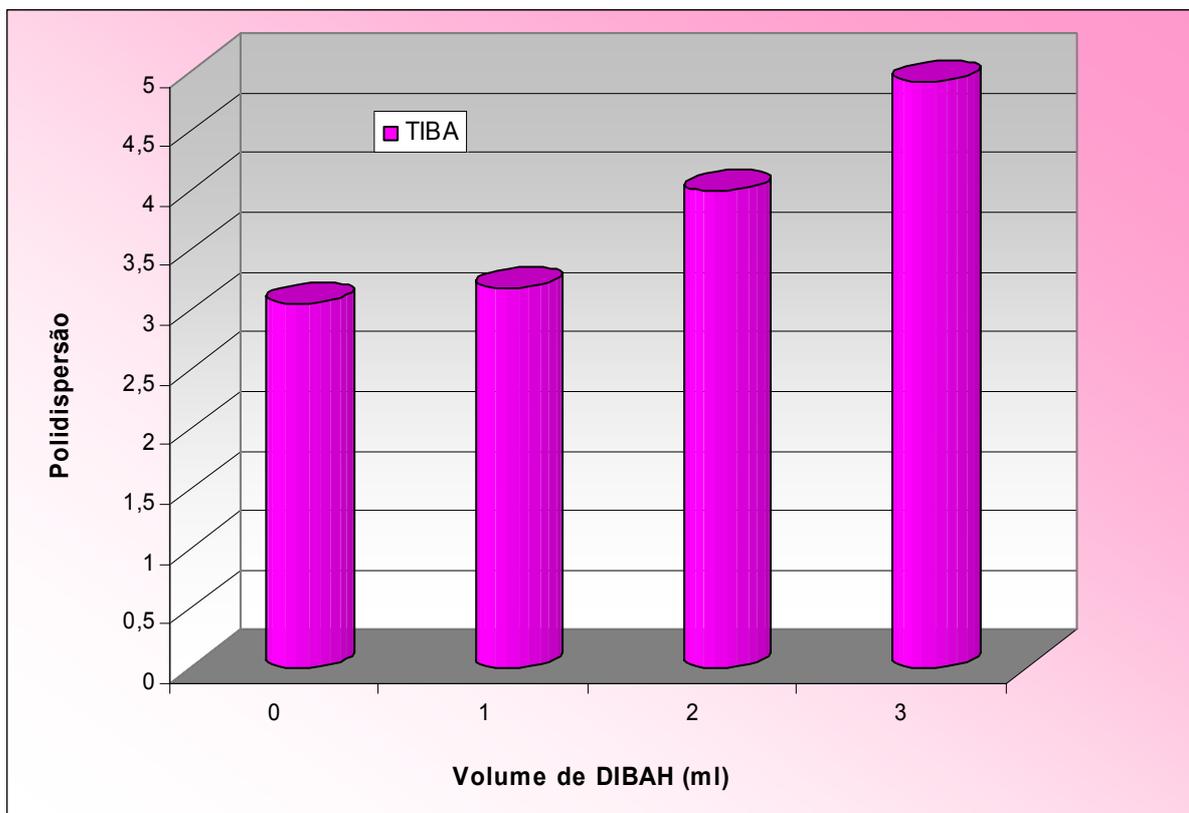


Figura 63: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TIBA em razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre a polidispersão do polímero

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 15/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

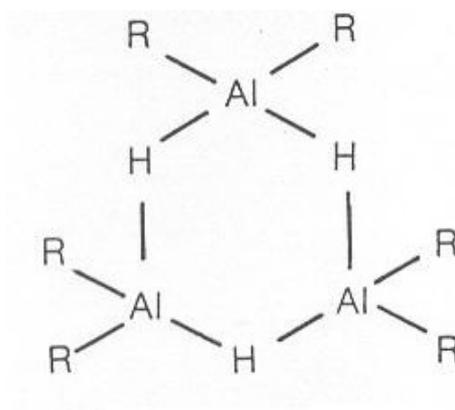


Figura 64: Forma trimérica dos hidretos de alquilaalumínio [83,111,112]

A adição de DIBAH ao solvente de polimerização provocou uma variação de polidispersão mais acentuada nos polímeros produzidos com catalisadores obtidos com razão molar Al/Nd = 30/1 (Figura 65). Esse comportamento já era esperado, pois a quantidade de alquilalumínio presente no meio reacional é maior do que nos catalisadores com razão molar Al/Nd = 15/1, ocorrendo assim um maior número de reações de transferência de cadeia.

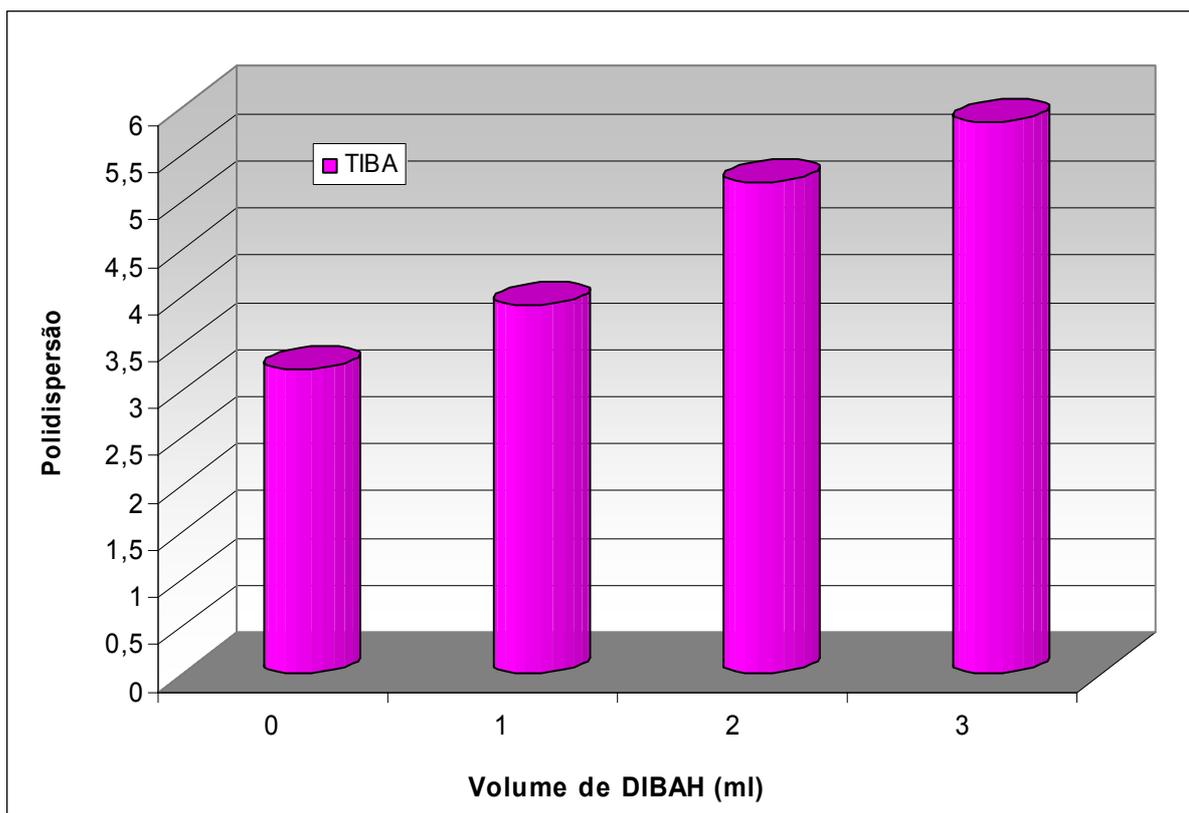


Figura 65: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TIBA em razão molar Al/Nd = 30/1 como cocatalisador, sobre a polidispersão do polímero

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 30/1/3; temperatura de polimerização = 70 ± 3°C; tempo de polimerização = 2 horas

A atividade catalítica sofreu um ligeiro aumento com a adição de DIBAH ao solvente de polimerização, indicando que apesar do processo de formação de trímeros ser bastante favorecido, o DIBAH ainda consegue ativar alguns átomos de Nd não alquilados e gerar novos sítios catalíticos. As Figuras 66 a 69 apresentam a influência exercida pela adição de DIBAH ao solvente da polimerização sobre a atividade catalítica. A Figura 66 mostra esse efeito por meio da evolução da

conversão do monômero com o tempo de reação, para os polímeros produzidos com catalisador obtido na razão molar Al/Nd = 15/1.

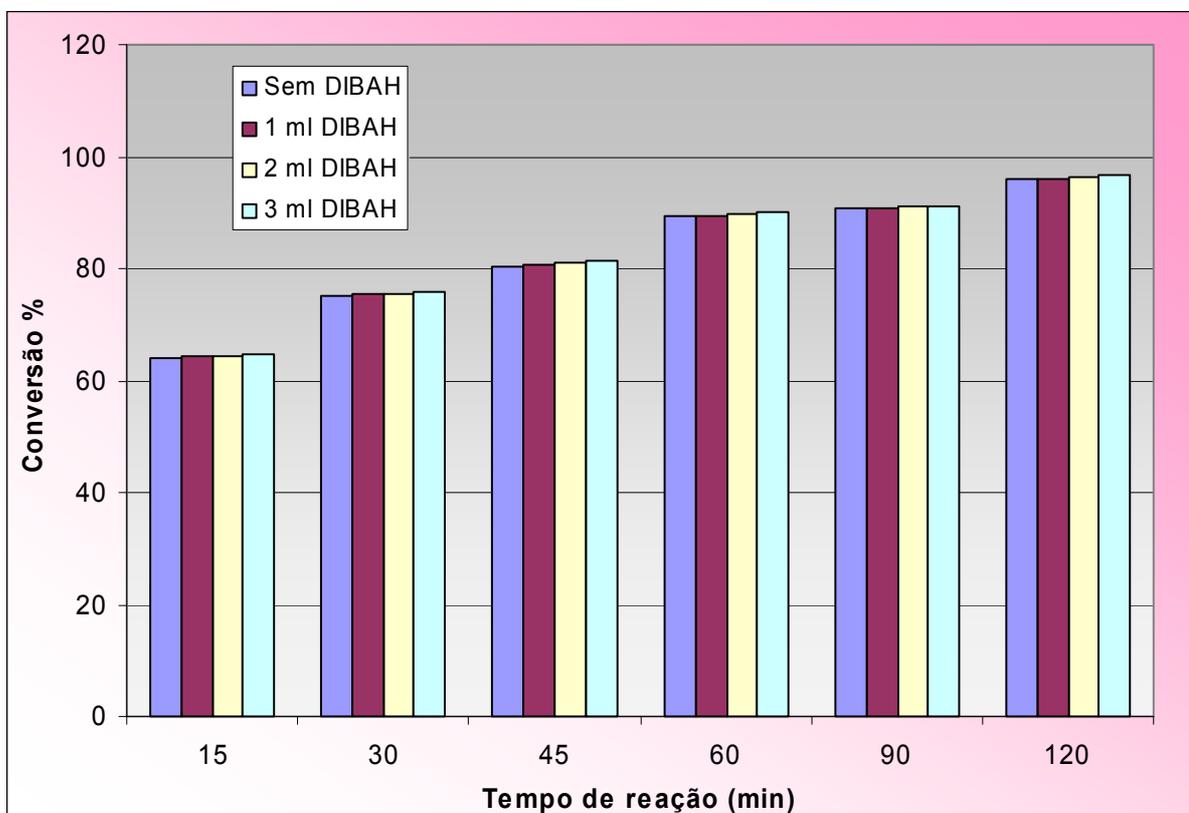


Figura 66: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TIBA na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre a conversão da reação de polimerização

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 15/1/3;
temperatura de polimerização = 70 ± 3°C; tempo de polimerização = 2 horas

A Figura 67 mostra a influência da adição de DIBAH ao solvente de polimerização sobre a atividade catalítica, nos primeiros 15 minutos de reação, para os polímeros produzidos com catalisador obtido na razão molar Al/Nd = 15/1. Nessa Figura nota-se claramente a ligeira variação da atividade catalítica provocada pelo aumento da concentração de DIBAH no meio reacional, evidenciando que o DIBAH atuou como agente alquilante, apesar da grande quantidade de alquilalumínio na reação.

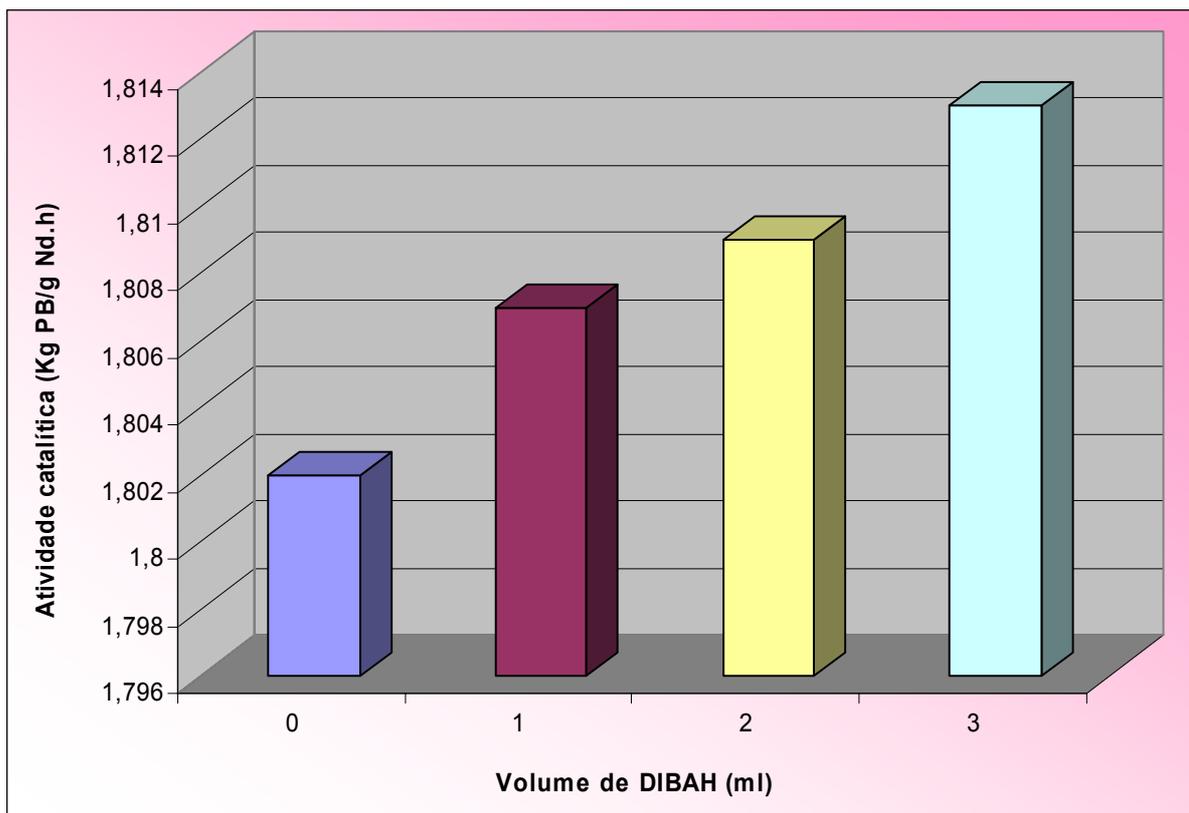


Figura 67: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TIBA na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre a atividade catalítica nos primeiros 15 minutos de reação

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 15/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

A Figura 68 mostra a influência da adição de DIBAH ao solvente de polimerização sobre a atividade catalítica, através da evolução da conversão da polimerização com o tempo, para os polímeros produzidos com catalisador obtido na razão molar Al/Nd = 30/1. Novamente observa-se que o DIBAH ainda atua como agente alquilante, conforme mencionado anteriormente.

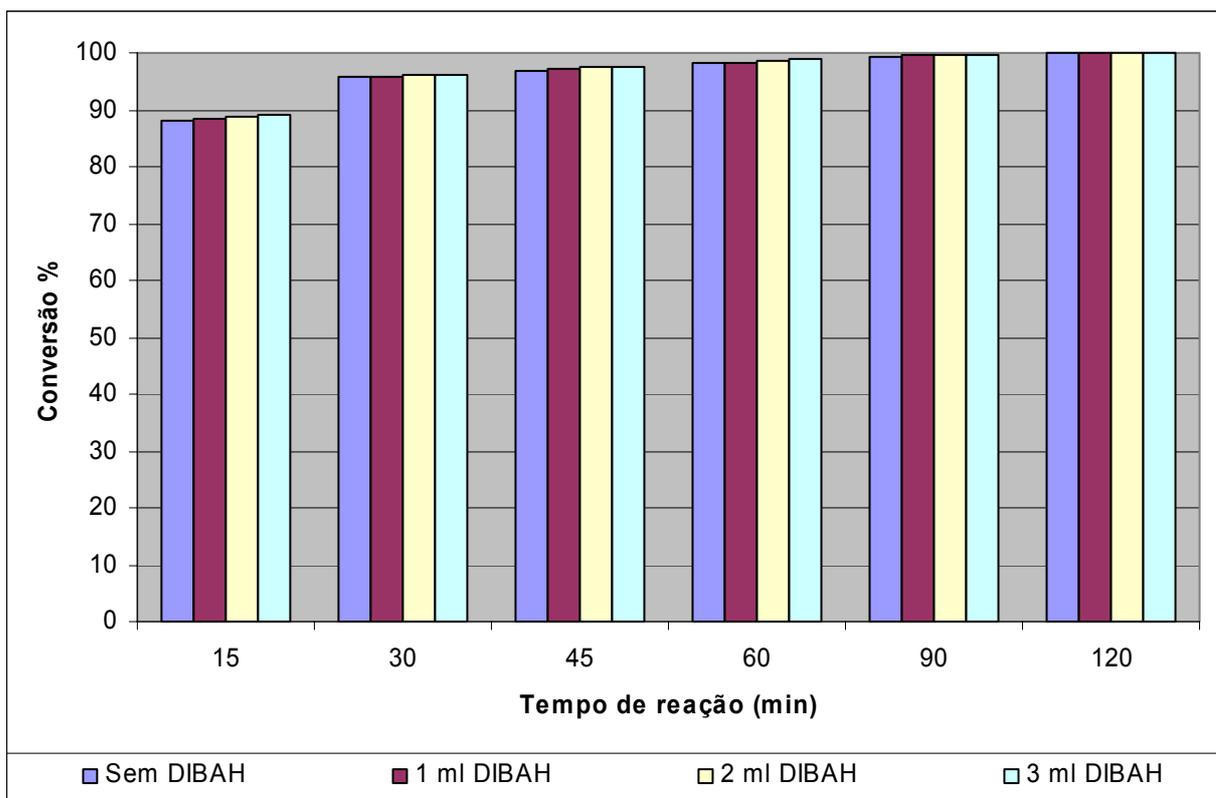


Figura 68: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TIBA na razão molar Al/Nd = 30/1 como cocatalisador, sobre a conversão da reação de polimerização

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 30/1/3;
temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

A Figura 69 mostra a influência da adição de DIBAH, ao solvente de polimerização, sobre a atividade catalítica (nos primeiros 15 minutos de reação), para os polímeros produzidos com catalisador obtido na razão molar Al/Nd = 30/1. Esse gráfico foi construído para facilitar a visualização do efeito do aumento da atividade catalítica com adição de DIBAH ao meio reacional.

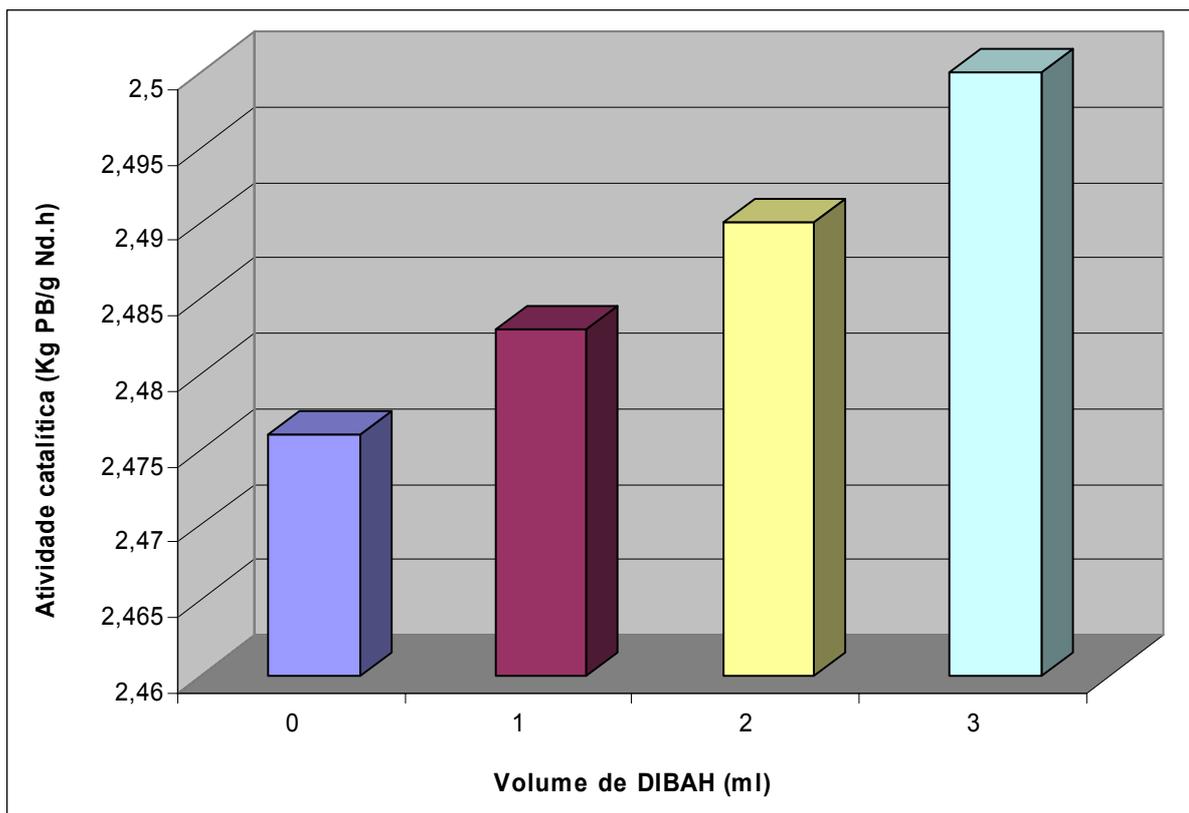


Figura 69: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TIBA na razão molar Al/Nd = 30/1 como cocatalisador, sobre a atividade catalítica nos primeiros 15 minutos de reação

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 30/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

5.4.2. Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TNHAL como cocatalisador

O TNHAL foi o primeiro trialquilalumínio utilizado para os estudos de razão molar desta Tese. Nas primeiras reações em que se utilizou o catalisador preparado com TNHAL na razão molar Al/Nd = 5 se obteve baixíssimo teor de sólidos. A justificativa para a baixa atividade catalítica do catalisador, preparado nessa razão molar, poderia ser atribuída à baixa quantidade de alquilalumínio para atuar como cocatalisador e agente seqüestrante de umidade. Para se confirmar essa hipótese, foi adicionado 1 (um) ml de solução hexânica de DIBAH (12% p/p) ao solvente da

polimerização. Isso foi feito para que o DIBAH removesse possíveis impurezas ou excesso de umidade presentes no solvente. Foi objetivo também verificar se o DIBAH continuaria formando novos sítios catalíticos, com átomos de Nd não alquilados, durante a polimerização. Posteriormente, utilizou-se o catalisador com razão molar Al/Nd = 5 para promover a polimerização. Dessa vez foi obtido alto teor de sólidos, confirmando que a baixa quantidade de alquilalumínio, empregado na síntese do catalisador, foi insuficiente para promover a alquilação dos átomos de neodímio. Assim, para o estudo com o TNHAl, foram escolhidos catalisadores sintetizados nas razões molares Al/Nd = 5/1, Al/Nd = 15/1 e Al/Nd = 30/1, adicionando-se 1 ml, 2 ml ou 3ml de solução de DIBAH ao solvente da polimerização

5.4.2.1. Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TNHAl como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 5/1

A adição de DIBAH ao solvente da polimerização, afetou a microestrutura, o peso molecular, a distribuição de peso molecular do polímero e a atividade catalítica.

A Figura 70 mostra a influência do aumento da quantidade de DIBAH sobre a microestrutura dos polibutadienos obtidos. Observa-se que o teor de unidades 1,4-*cis* decresceu ligeiramente com o aumento da quantidade de DIBAH e ocorreu um aumento equivalente no teor das unidades 1,4-*trans*. Conforme já havia sido observado com o TIBA, o aumento da concentração de alquilalumínio acarreta em uma diminuição no teor de unidades 1,4-*cis* do polibutadieno.

A Figura 71 mostra de uma forma mais clara, o decréscimo significativo no teor de unidades 1,4-*cis* do polibutadieno com o aumento da quantidade de DIBAH no solvente da polimerização. O teor de unidades 1,4-*cis* passou de 98,5%, sem adição de DIBAH ao solvente da polimerização, para um valor próximo a 90%, com adição de 3 ml de DIBAH. Observa-se que essa variação é realmente significativa com a adição de 3 ml de DIBAH ao solvente de polimerização. O aumento da concentração de DIBAH no meio reacional afetou acentuadamente o teor de unidades 1,4-*cis* dos polibutadienos produzidos.

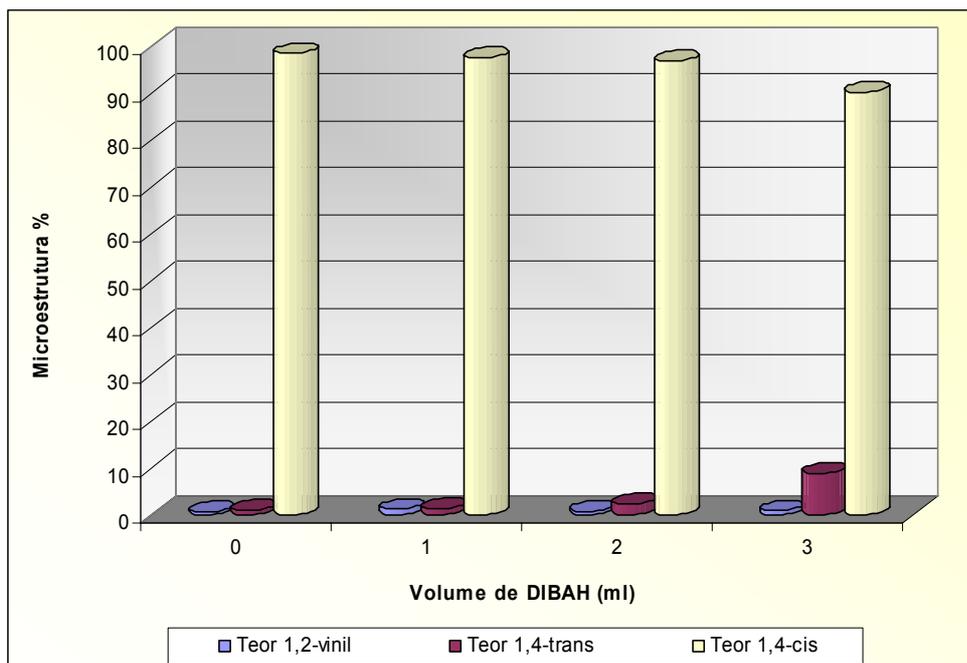


Figura 70: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 5/1 como cocatalisador, sobre a microestrutura dos polibutadienos produzidos

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 5/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2

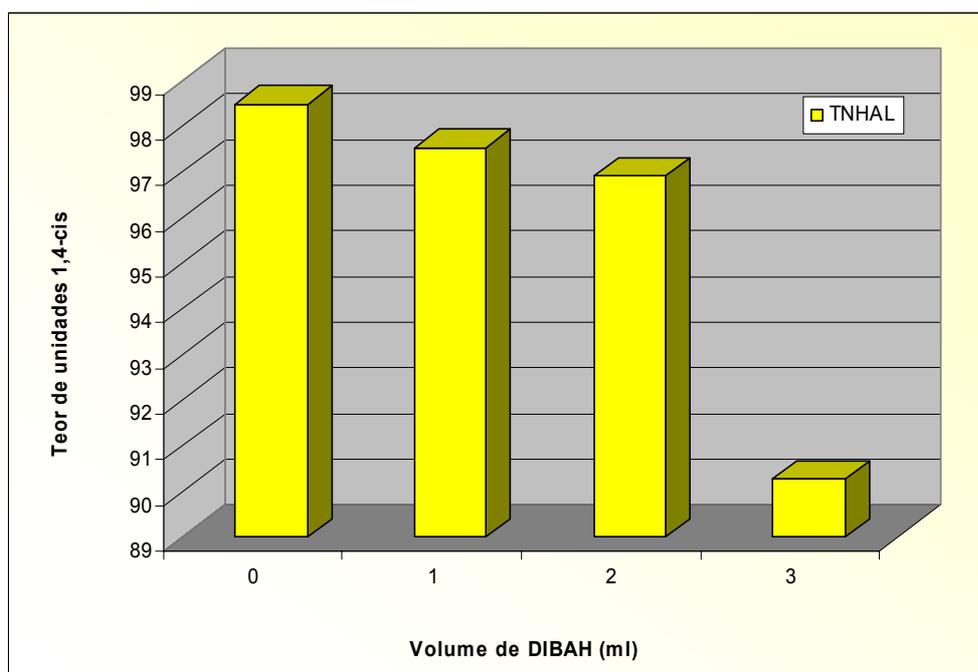


Figura 71: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL com razão molar Al/Nd = 5/1 como cocatalisador, sobre o teor de unidades 1,4-cis dos polibutadienos produzidos

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 5/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2

O peso molecular dos polímeros obtidos também sofreu um decréscimo significativo com adição de DIBAH ao solvente da polimerização (Figura 72). Contudo, esse decréscimo foi mais acentuado quando se adicionou de 3 ml de DIBAH. O peso molecular ponderal médio dos polímeros variou na faixa de $6,88 \times 10^5$ (sem adição de DIBAH ao solvente da polimerização) a $1,69 \times 10^5$ (com adição de 3 ml de DIBAH).

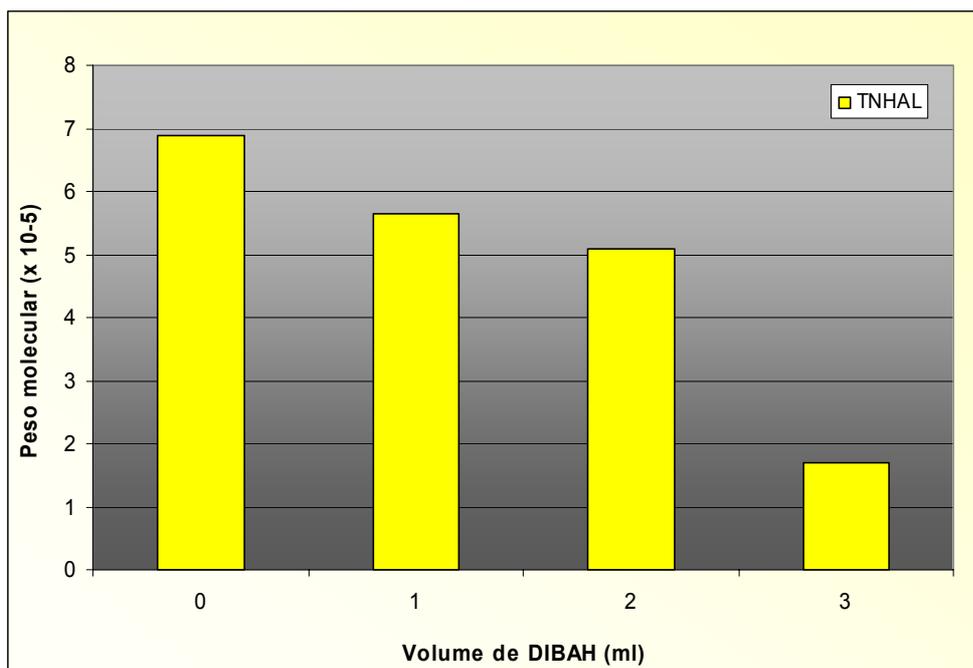


Figura 72: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 5/1 como cocatalisador, sobre peso molecular ponderal médio dos polibutadienos produzidos

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 5/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

Conforme foi discutido anteriormente o decréscimo no peso molecular dos polímeros, resultante do aumento da concentração de DIBAH no meio reacional poderia ser atribuído a dois fatores: o aumento do número de sítios ativos, decorrente da alquilação de átomos de Nd ainda não alquilados; e o aumento da intensidade do processo de transferência de cadeia. Ambos os fatores foram considerados neste estudo. O processo de alquilação parece ter sido bastante favorecido com as quantidades adicionais de DIBAH, tendo em vista os resultados obtidos de atividade catalítica. Na Figura 73, os dados de conversão da reação foram colocados em gráfico contra o tempo de reação, para cada quantidade de

DIBAH adicionada ao solvente da polimerização. Os resultados obtidos mostram que a velocidade de polimerização aumenta acentuadamente quando se adiciona 1 ml de DIBAH ao solvente da polimerização, aumentando mais atenuadamente para as adições de 2 e 3 ml. Analisando os gráficos 72 e 73 simultaneamente observa-se que o ponto de maior salto na conversão (adição de 1 ml), não coincide com os pontos de maior decréscimo no peso molecular (adição de 2 e 3 ml) enfatizando a importância também do processo de transferência de cadeia. O mesmo tipo de comportamento não foi observado com o TIBA, pois os catalisadores preparados com o TIBA já possuíam elevada concentração de alquilalumínio ($Al/Nd = 15/1$ e $30/1$). Assim, o processo de transferência de cadeia foi mais favorecido do que o processo de alquilação. Entretanto, neste estudo, com o TNHAL, a razão molar $Al/Nd = 5/1$ do catalisador é baixa e por isso o número de sítios ativos ainda é baixo. A adição de DIBAH ao solvente de polimerização promoveu um aumento na velocidade de polimerização, devido ao aumento da concentração de espécies ativas alquiladas, e conseqüentemente, do número de centros ativos formados. Um fato importante observado é que com a adição de 3 ml de DIBAH ao solvente de polimerização, a reação atinge praticamente 100% de conversão em 60 minutos.

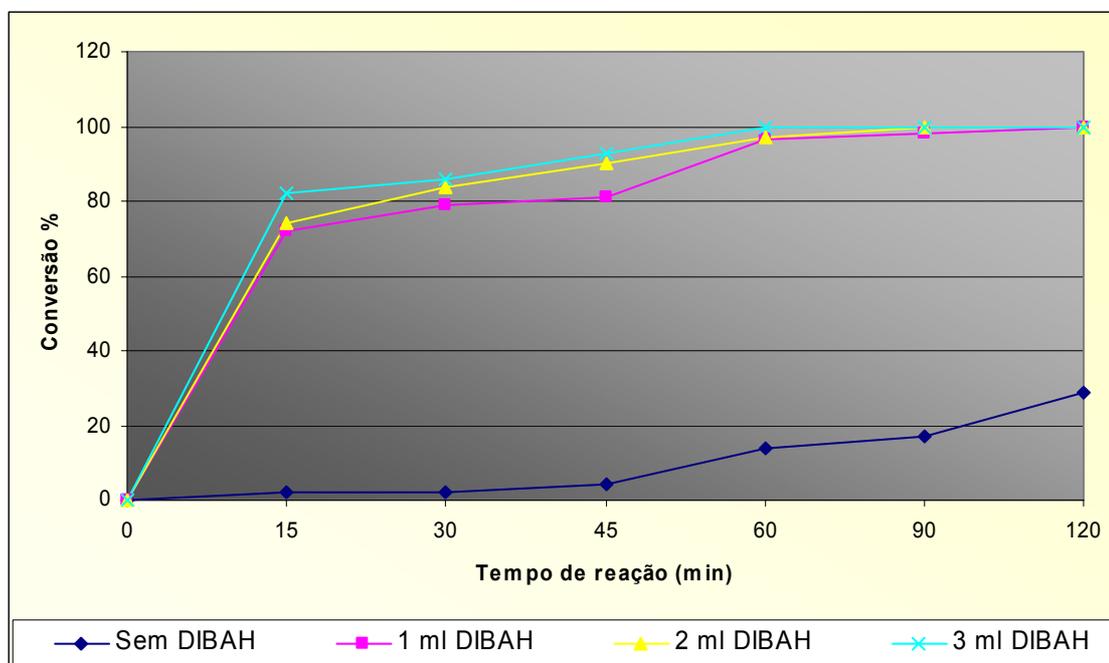


Figura 73: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar $Al/Nd = 5/1$ como cocatalisador, sobre a conversão da reação

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar $Al/Nd/Cl = 5/1/3$; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ C$; tempo de polimerização = 2 horas

A Figura 74 mostra a influência da adição de DIBAH sobre a atividade catalítica, em diferentes tempos da reação. Nessa figura ficou evidenciado o ponto de atividade catalítica máxima, para a adição de 3 ml de DIBAH ao solvente da polimerização, para qualquer tempo de reação.

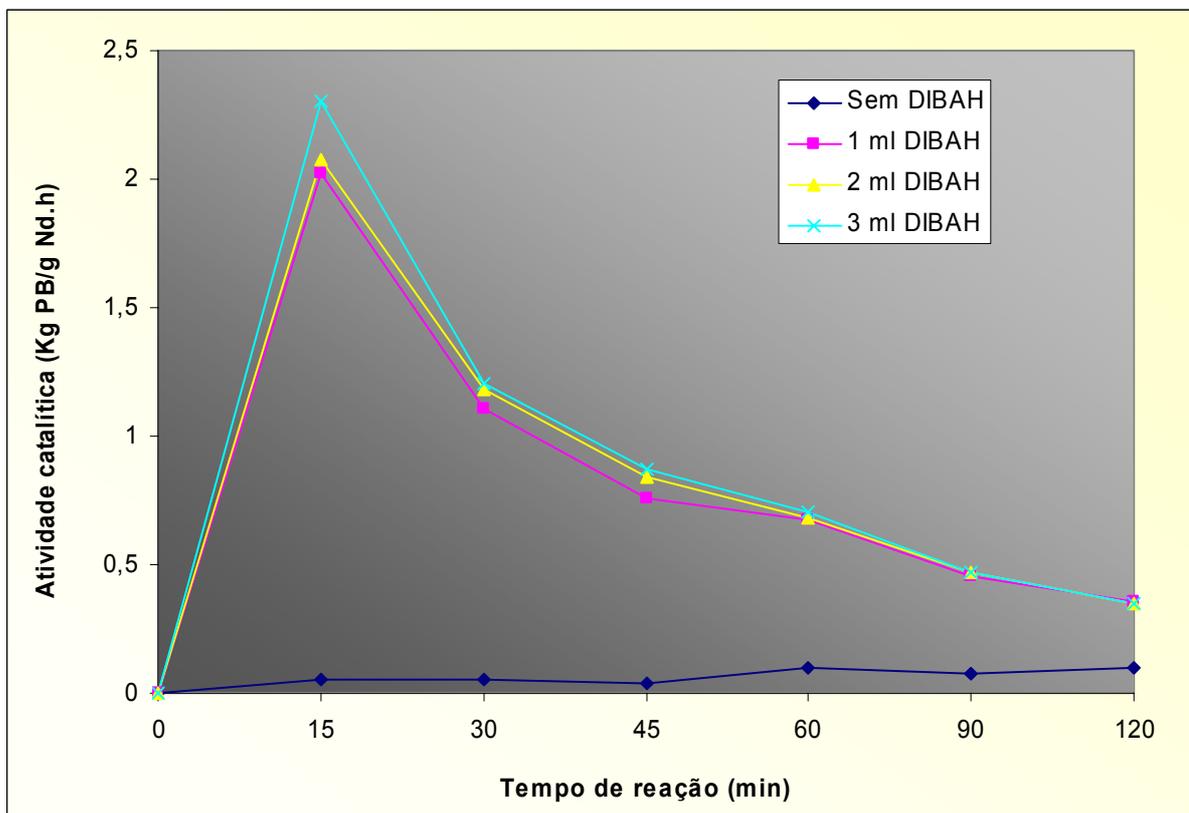


Figura 74: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAl na razão molar Al/Nd = 5/1 como cocatalisador, sobre a atividade catalítica

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 5/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

A polidispersão sofreu apenas uma ligeira variação com a adição de DIBAH ao solvente da polimerização (Figura 75). A distribuição de peso molecular dos polímeros, ao contrário do que poderia se esperar, diminuiu com a adição de 1 ml de DIBAH e manteve-se praticamente constante com o aumento posterior dessa concentração. A possível justificativa para esse fato envolve vários fatores. Os sítios catalíticos formados no catalisador pré-formado e envelhecido teriam uma velocidade de propagação mais alta e seriam responsáveis pela formação de cadeias de alto peso molecular no início da polimerização. Com adição do DIBAH, uma parte desse alquilalumínio estaria envolvido em reações de transferência de

cadeia, impedindo a formação das cadeias de alto peso molecular geradas no início da polimerização. Uma outra parte do DIBAH seria consumida pelas possíveis impurezas presentes no meio reacional, já que a razão molar é insuficiente para atuar como agente alquilante e agente sequestrante de umidade. O restante seria responsável pela alquilação dos átomos de neodímio não alquilados. Sendo, portanto pouco provável a formação de trimeros entre as moléculas do DIBAH. Esse estudo evidencia a possibilidade de controle do peso molecular, da polidispersão e da atividade catalítica, através da utilização de uma razão molar ótima entre o TNHAL e o DIBAH.

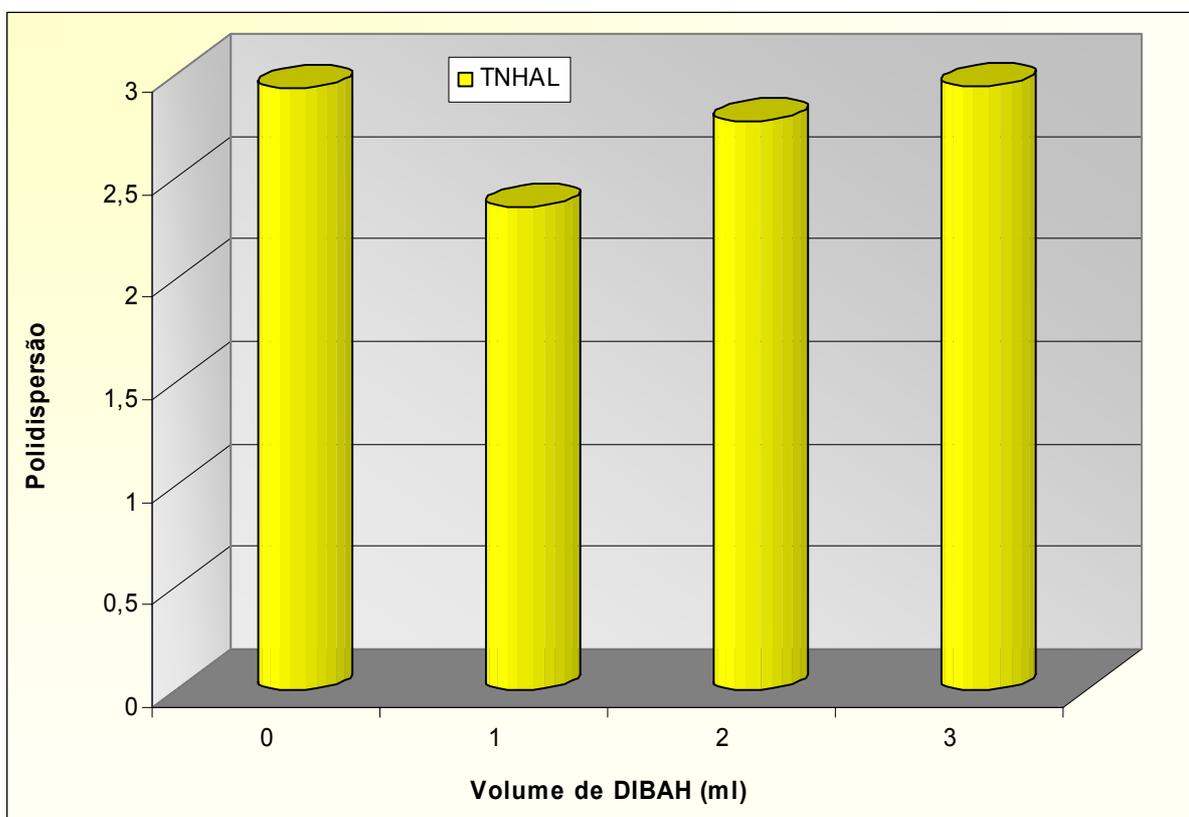


Figura 75: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 5/1 como cocatalisador, sobre a polidispersão do polímero

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 5/1/3;
temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

5.4.2.2. Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando catalisadores obtidos em razão molar Al/Nd = 15/1 e Al/Nd = 30/1

A adição de DIBAH ao solvente da polimerização, afetou a microestrutura, o peso molecular, a distribuição de peso molecular do polímero e a atividade catalítica.

As Figuras 76 e 77 mostram a influência do aumento da quantidade de DIBAH sobre a microestrutura dos polibutadienos obtidos. A Figura 76 apresenta essa influência para os polibutadienos produzidos com catalisadores obtidos em razão molar Al/Nd = 15/1 e a Figura 77 com os catalisadores preparados na razão molar Al/Nd = 30/1.

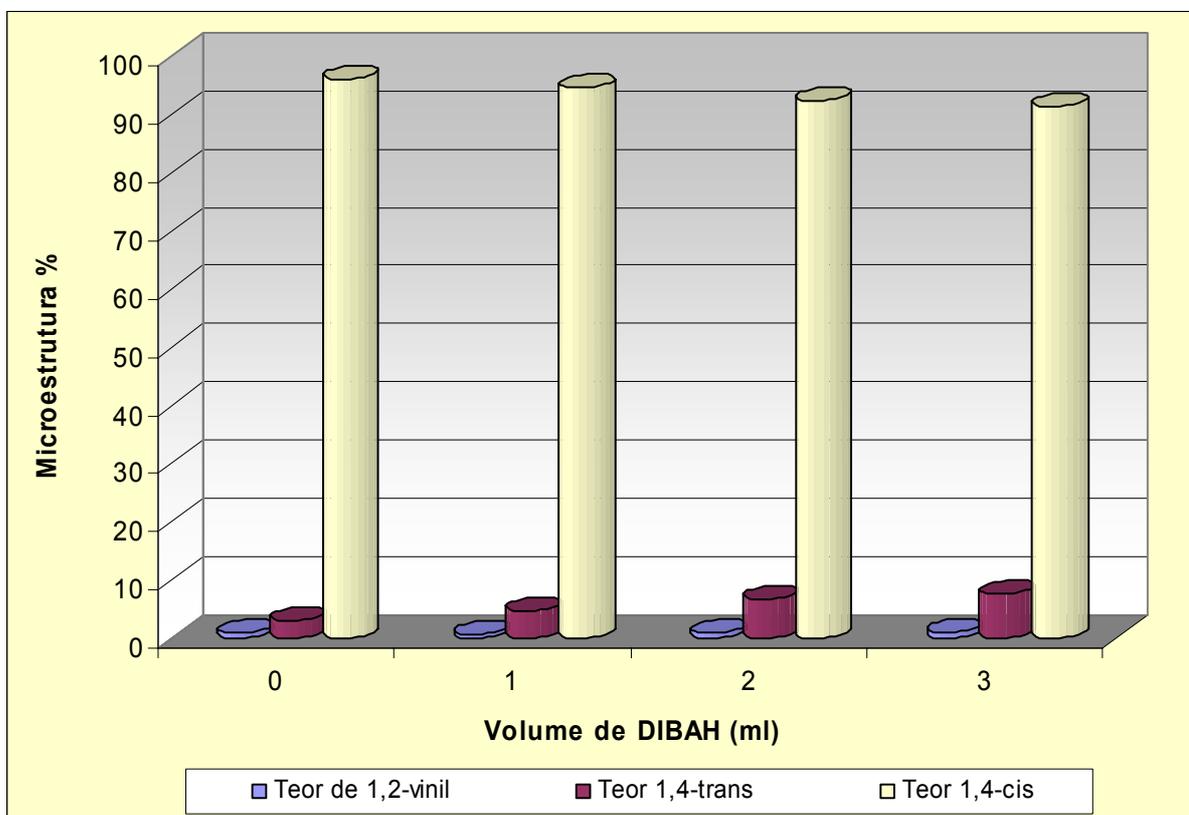


Figura 76: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAl na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre a microestrutura dos polibutadienos produzidos

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 15/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

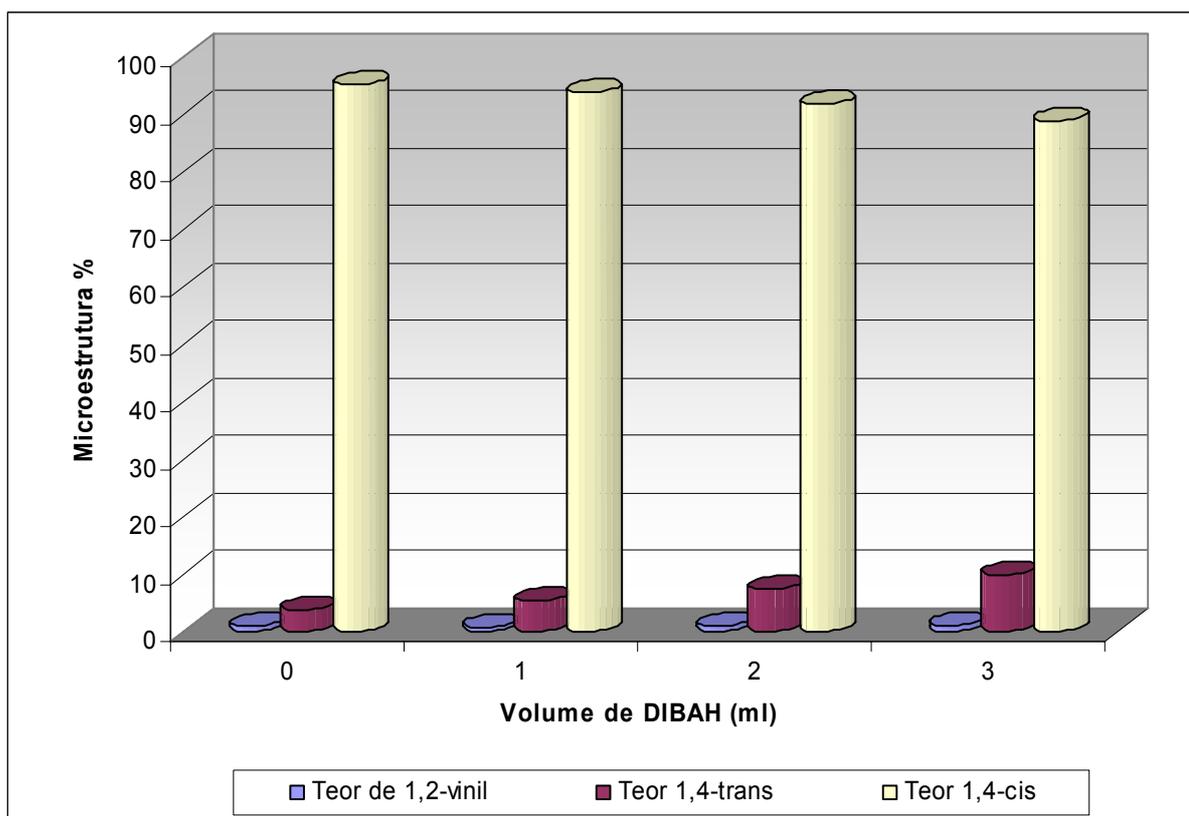


Figura 77: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAl na razão molar Al/Nd = 30/1 como cocatalisador, sobre a microestrutura dos polibutadienos produzidos

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 30/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

Observa-se que o teor de unidades 1,4-*cis* decresce ligeiramente com o aumento da quantidade de DIBAH e ocorre um aumento equivalente no teor das unidades 1,4-*trans*. Esse efeito foi mais acentuado quando se utilizou o TNHAl como cocatalisador com razão molar Al/Nd = 30/1. Esse mesmo tipo de comportamento foi observado no estudo com o TIBA, e não surpreende, pois os dois cocatalisadores utilizados na síntese do catalisador são triálquilalumínios. Assim, o DIBAH causaria praticamente o mesmo efeito sobre a microestrutura dos polímeros, quando adicionado ao solvente de polimerização.

As Figuras 78 e 79 mostram de uma forma mais clara, o decréscimo significativo no teor de unidades 1,4-*cis* do polibutadieno com o aumento da quantidade de DIBAH no solvente da polimerização. A Figura 78 apresenta essa

variação para os polímeros produzidos com razão molar Al/Nd = 15/1, onde o teor de unidades 1,4-*cis* passou de 96,15%, sem adição de DIBAH ao solvente da polimerização, para 91,37%, com adição de 3 ml de DIBAH ao solvente da polimerização. O mesmo decréscimo no teor de *cis* foi observado para os polímeros produzidos com razão molar Al/Nd = 30/1, onde o teor de unidades 1,4-*cis* passou de 95,25%, sem adição de DIBAH ao solvente da polimerização, para 88,95%, com adição de 3 ml de DIBAH ao solvente da polimerização (Figura 79).

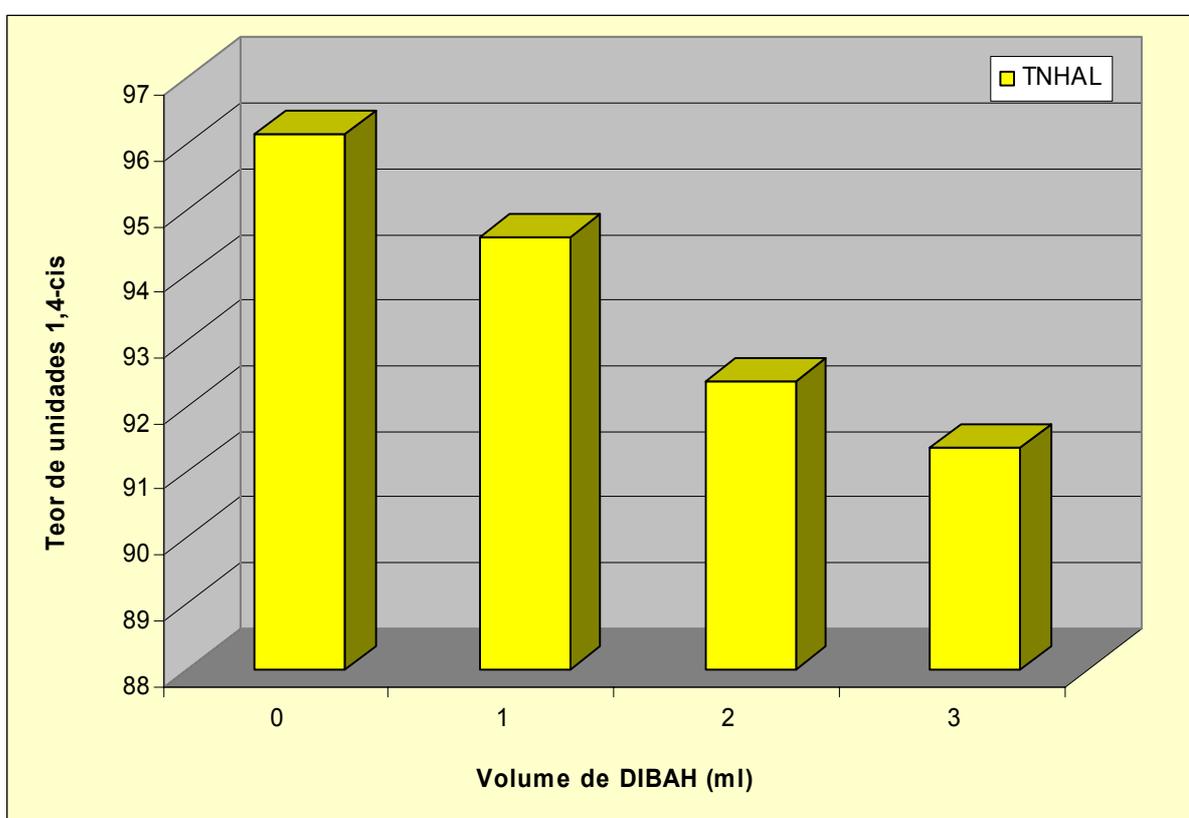


Figura 78: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre o teor de *cis* dos polibutadienos produzidos

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 15/1/3; temperatura de polimerização = 70 ± 3°C; tempo de polimerização = 2 horas

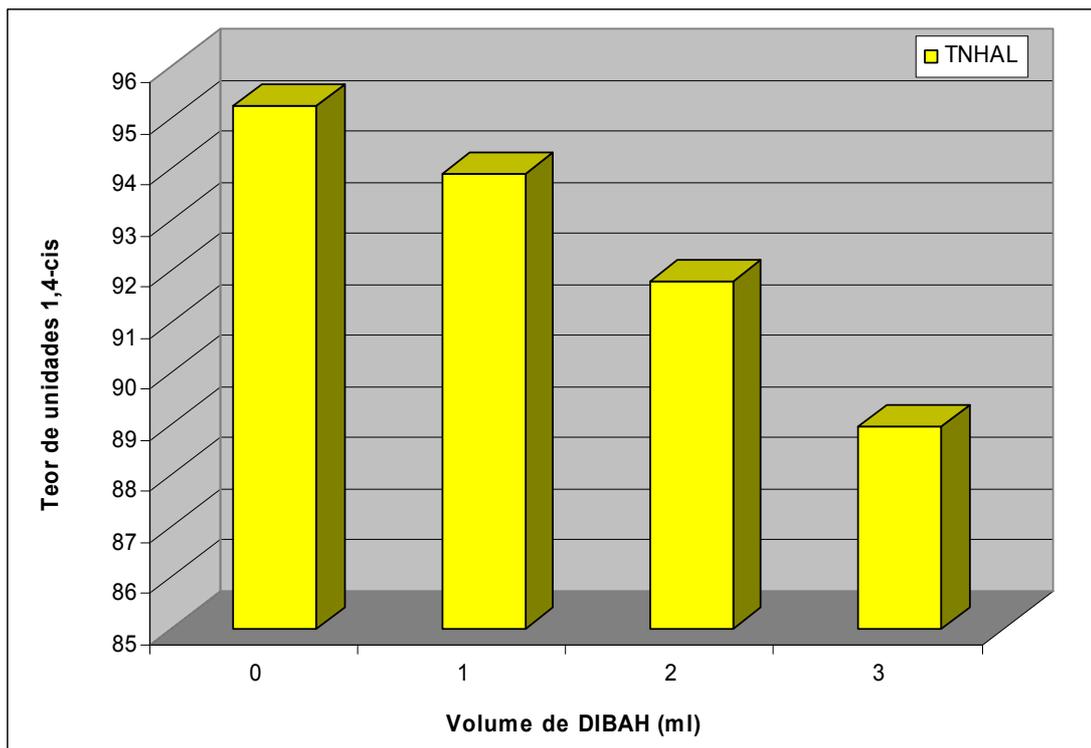


Figura 79: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 30/1 como cocatalisador, sobre o teor de *cis* dos polibutadienos produzidos

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 30/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

O peso molecular dos polímeros obtidos sofreu um decréscimo acentuado com adição de 1 ml de DIBAH ao solvente da polimerização. Para o catalisador obtido em razão molar Al/Nd = 15/1 (Figura 80), o peso molecular ponderal médio dos polímeros variou na faixa de $9,13 \times 10^5$ (sem adição de DIBAH ao solvente da polimerização) a $4,01 \times 10^5$ (com adição de 1 ml de DIBAH ao solvente da polimerização). O mesmo tipo de comportamento foi observado quando se utilizou o catalisador obtido em razão molar Al/Nd = 30/1 (Figura 81), o peso molecular ponderal médio dos polímeros variou na faixa de $7,77 \times 10^5$ (sem adição de DIBAH ao solvente da polimerização) a $2,24 \times 10^5$ (com adição de 1 ml de DIBAH ao solvente da polimerização). Contudo, o decréscimo do peso molecular dos polímeros foi menos pronunciado, com aumento posterior da concentração de DIBAH ao solvente da polimerização. O mesmo tipo de variação no peso molecular foi observado com o TIBA e as possíveis causas já foram discutidas naquele estudo.

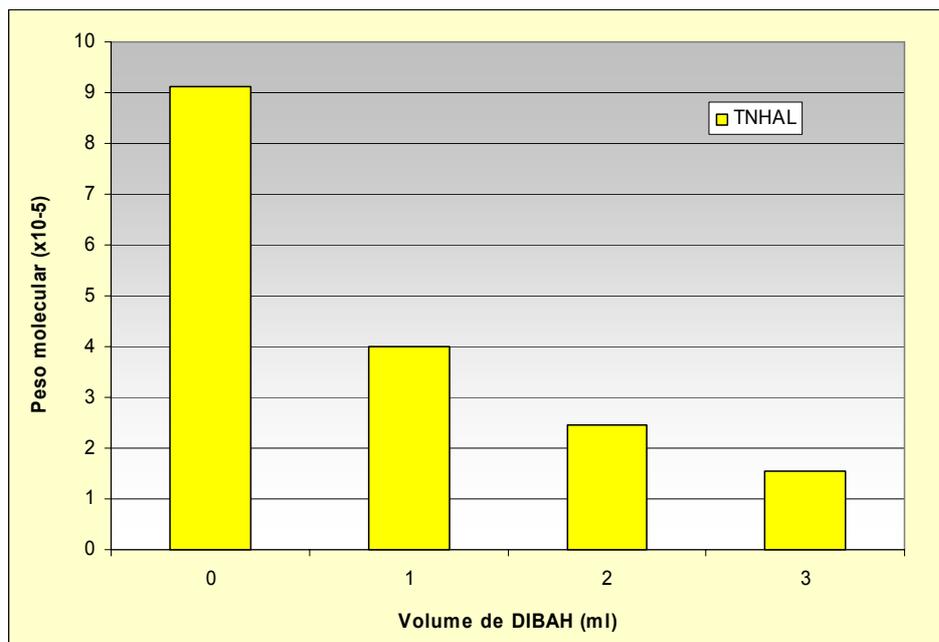


Figura 80: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre o peso molecular ponderal médio (Mw) do polímero

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 15/1/3;
temperatura de polimerização = 70 ± 3°C; tempo de polimerização = 2 horas

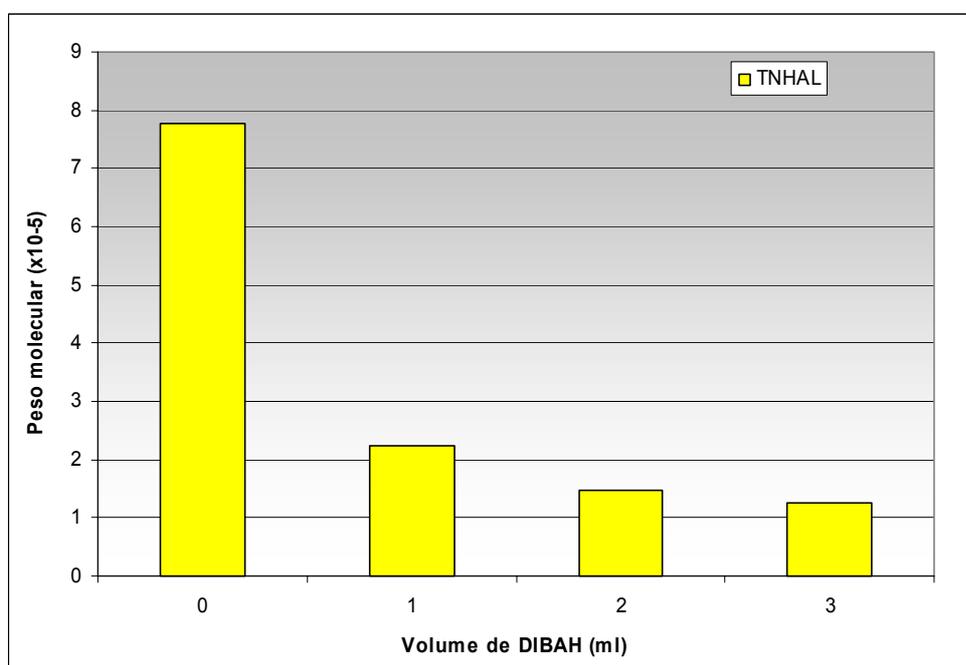


Figura 81: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 30/1 como cocatalisador, sobre o peso molecular ponderal médio (Mw) do polímero

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 30/1/3;
temperatura de polimerização = 70 ± 3°C; tempo de polimerização = 2 horas

Os dados obtidos neste estudo confirmam a ocorrência de reações de transferência de cadeia com o DIBAH. Conforme observado com o TIBA, a adição de 1 ml de DIBAH ao solvente da polimerização promoveu um decréscimo acentuado no peso molecular, porém a polidispersão sofreu apenas um ligeiro aumento (Figura 82).

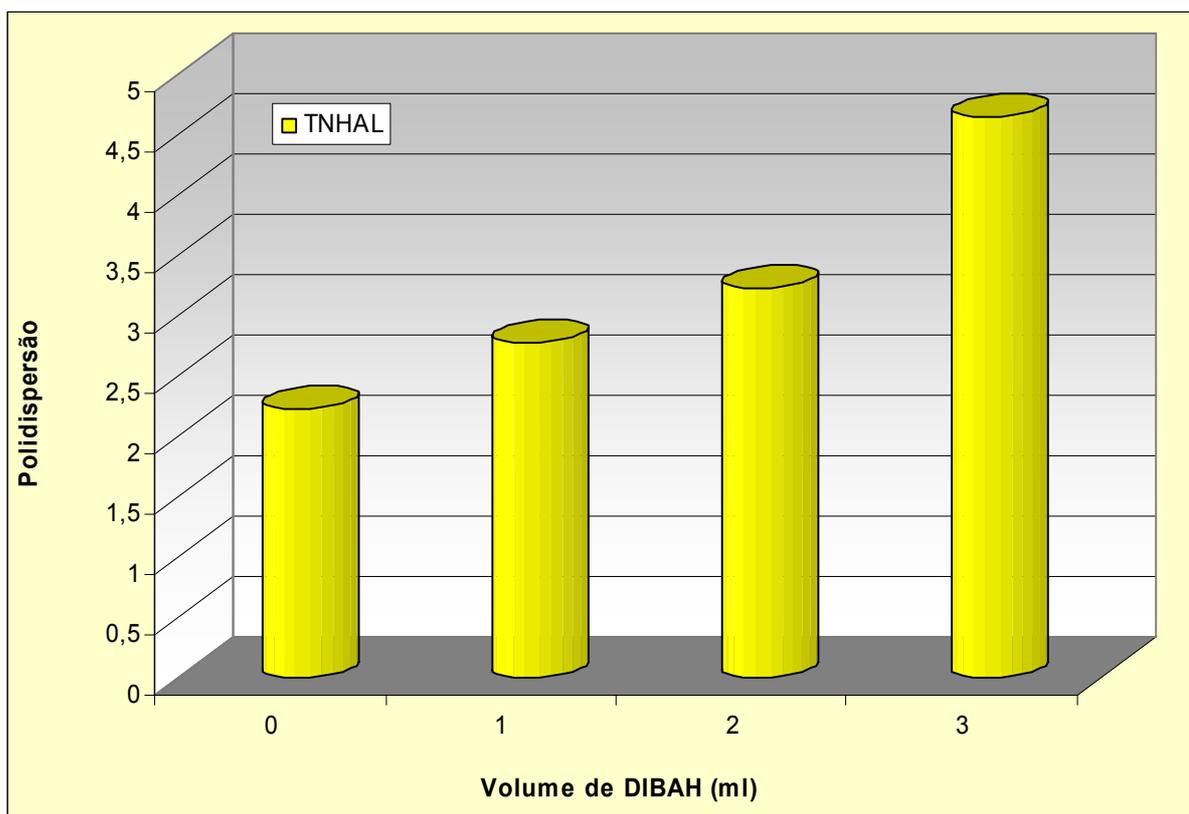


Figura 82: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre a polidispersão do polímero

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 15/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

A justificativa para a ligeira variação da polidispersão com a adição de DIBAH ao solvente da polimerização seria decorrente do alto grau de associação das moléculas de DIBAH levando à formação de trímeros, diminuindo a quantidade de DIBAH, na forma monomérica, capaz de promover as reações de transferência de cadeia. Foi verificado também que quantidades adicionais de DIBAH adicionados no solvente da polimerização não influenciaram tão significativamente o peso molecular dos polímeros obtidos. O processo de formação de trímeros, nesse caso, é bastante

favorecido, devido à maior concentração de DIBAH presente na reação, diminuindo, então, as reações de transferência de cadeia. A polidispersão dos polímeros obtidos, com catalisador na razão molar Al/Nd = 15/1, sofreu um aumento mais acentuado com o aumento na concentração de DIBAH no meio reacional. Esse aumento na polidispersão poderia ser justificado pelo aumento no número de reações de transferência de cadeia, para altas concentrações de DIBAH, ou pelo aumento do número de sítios catalíticos formados através da alquilação de átomos de Nd ainda não alquilados.

Contrariamente ao que aconteceu com o TIBA, a adição de DIBAH ao solvente de polimerização provocou apenas um ligeiro aumento na polidispersão dos polímeros produzidos com catalisadores obtidos na razão molar Al/Nd = 30/1 (Figura 83). A possível explicação para esse fato seria a presença de uma maior concentração de trímeros, resultado da maior concentração de DIBAH presente na reação, diminuindo, assim, as reações de transferência de cadeia.

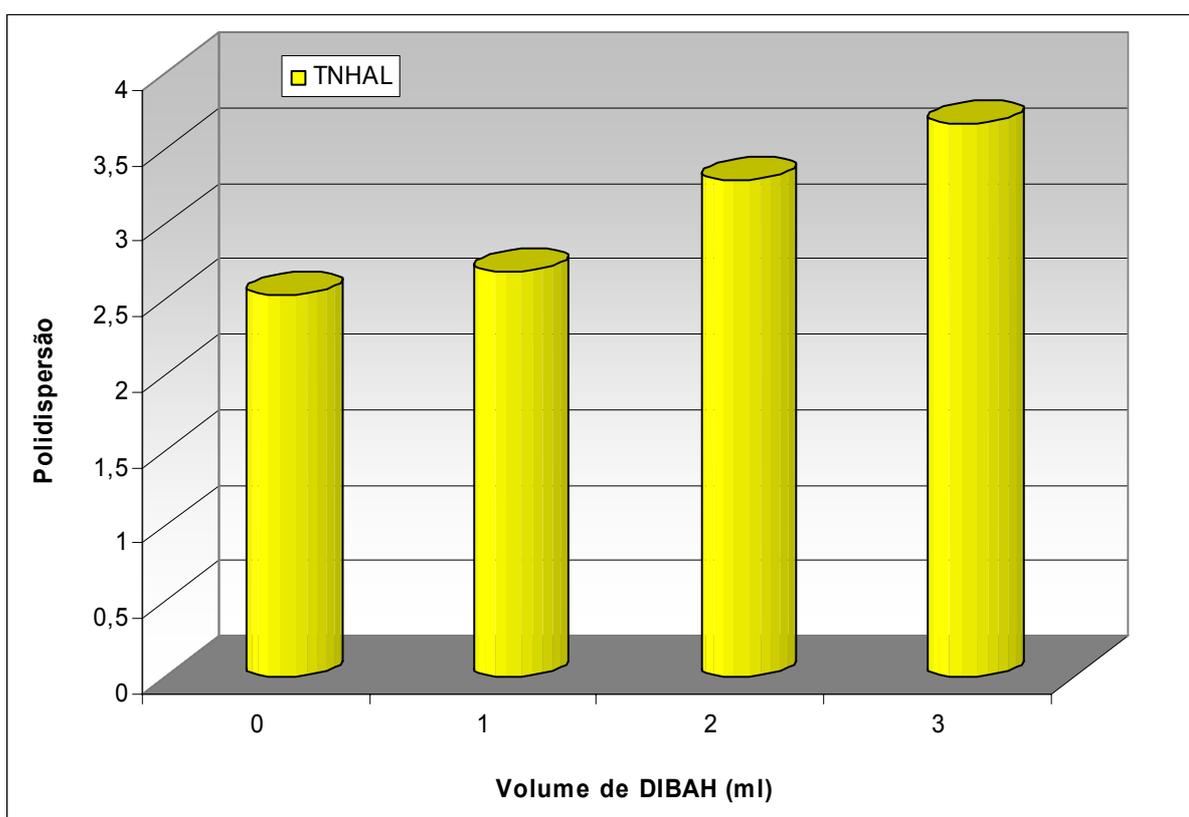


Figura 83: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 30/1 como cocatalisador, sobre a polidispersão do polímero

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 30/1/3; temperatura de polimerização = 70 ± 3°C; tempo de polimerização = 2 horas

A atividade catalítica sofreu um ligeiro aumento com a adição de DIBAH ao solvente de polimerização. Indicando que apesar do processo de formação de trimeros ser bastante favorecido, o DIBAH ainda consegue promover a alquilação de alguns átomos de Nd não alquilados e gerar novos sítios catalíticos. As Figuras 84 a 87 apresentam a influência exercida pela adição de DIBAH ao solvente da polimerização sobre a atividade catalítica. A Figura 84 apresenta esse efeito por meio da evolução da conversão do monômero com o tempo de reação, para os polímeros produzidos com catalisador obtido em razão molar Al/Nd = 15/1.

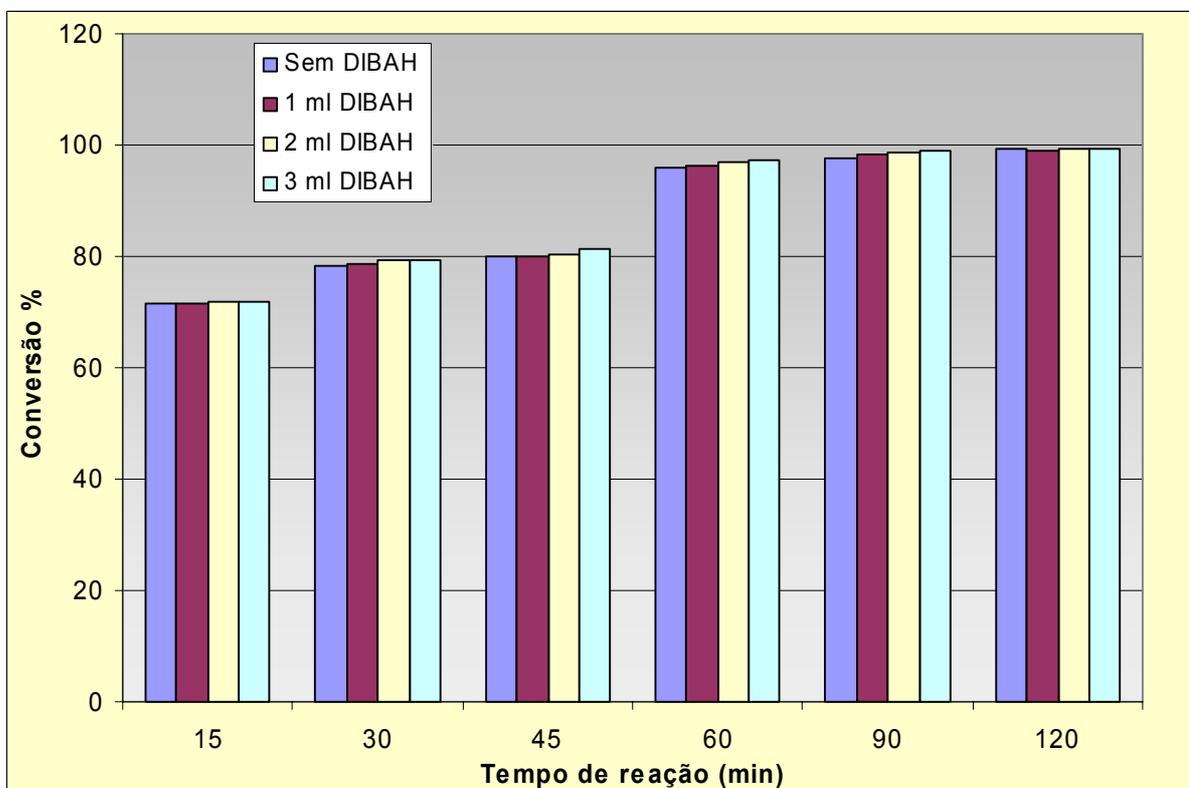


Figura 84: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAl na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre a conversão da reação de polimerização

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 15/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

A Figura 85 mostra a influência da adição de DIBAH ao solvente de polimerização sobre a atividade catalítica, nos primeiros 15 minutos de reação, para os polímeros produzidos com catalisador obtido na razão molar Al/Nd = 15/1. Nessa nota-se a ligeira variação na atividade catalítica provocada pelo aumento na concentração de DIBAH no meio reacional. Evidenciando que o DIBAH atuou como agente alquilante, apesar da grande quantidade de alquilalumínio na reação.

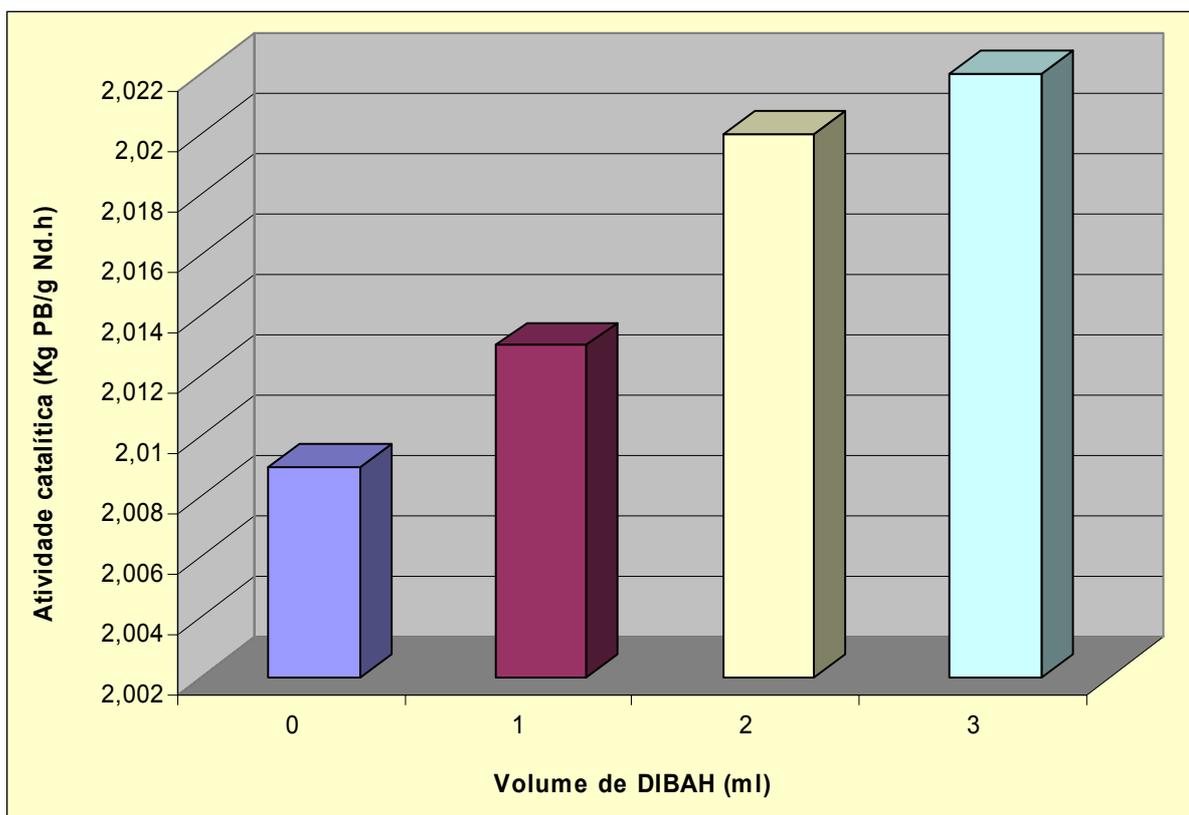


Figura 85: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre a atividade catalítica nos primeiros 15 minutos de reação

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 15/1/3;
temperatura de polimerização = $70 \pm 3^{\circ}\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

A Figura 86 mostra a influência da adição de DIBAH ao solvente de polimerização sobre a atividade catalítica, através da evolução da conversão do monômero com o tempo de reação, para os polímeros produzidos com catalisador obtido na razão molar Al/Nd = 30/1. Novamente, observa-se que o DIBAH ainda atua como agente alquilante, conforme foi mencionado anteriormente. A Figura 87 mostra a influência da adição de DIBAH, ao solvente de polimerização, sobre a atividade catalítica (nos primeiros 15 minutos de reação), para os polímeros produzidos com catalisador obtido na razão molar Al/Nd = 30/1. Esse gráfico foi construído para facilitar a visualização do efeito do aumento da atividade catalítica com adição de DIBAH ao meio reacional.

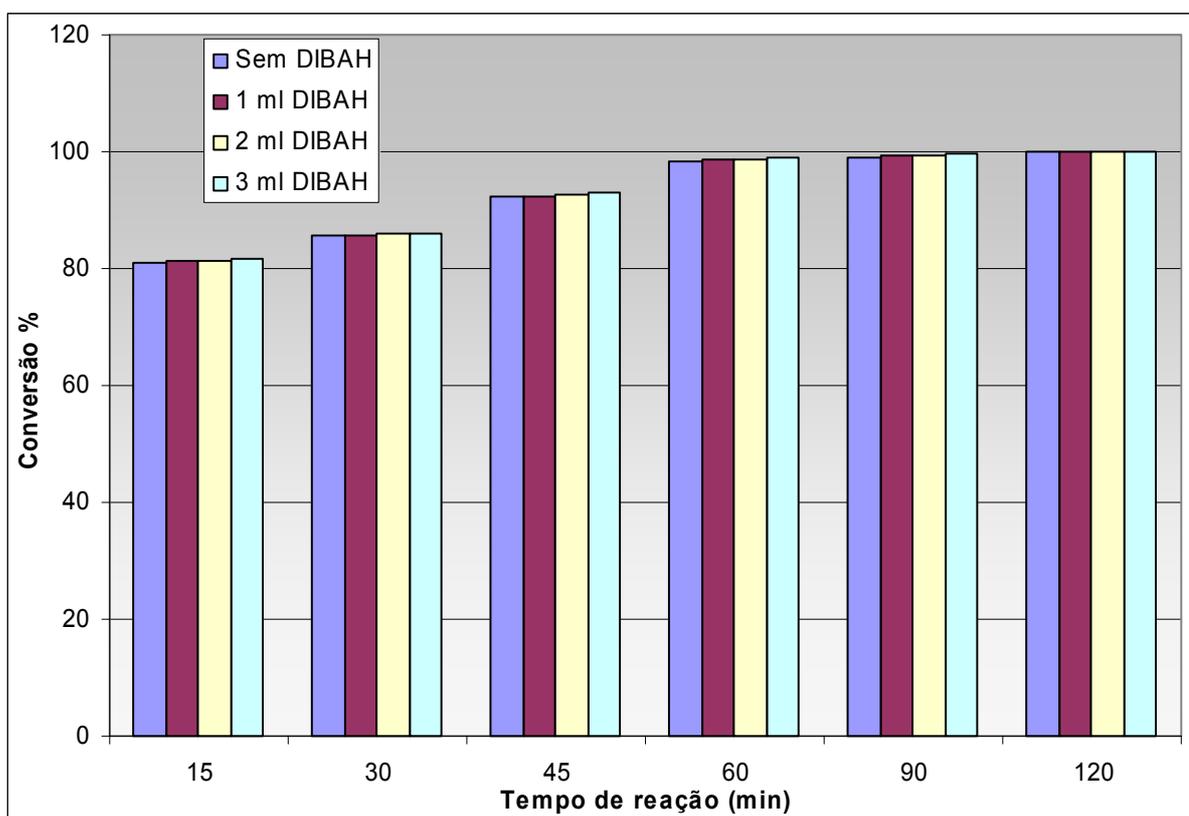


Figura 86: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAl na razão molar Al/Nd = 30/1 como cocatalisador, sobre a conversão da reação de polimerização

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 30/1/3;
temperatura de polimerização = 70 ± 3°C; tempo de polimerização = 2 horas

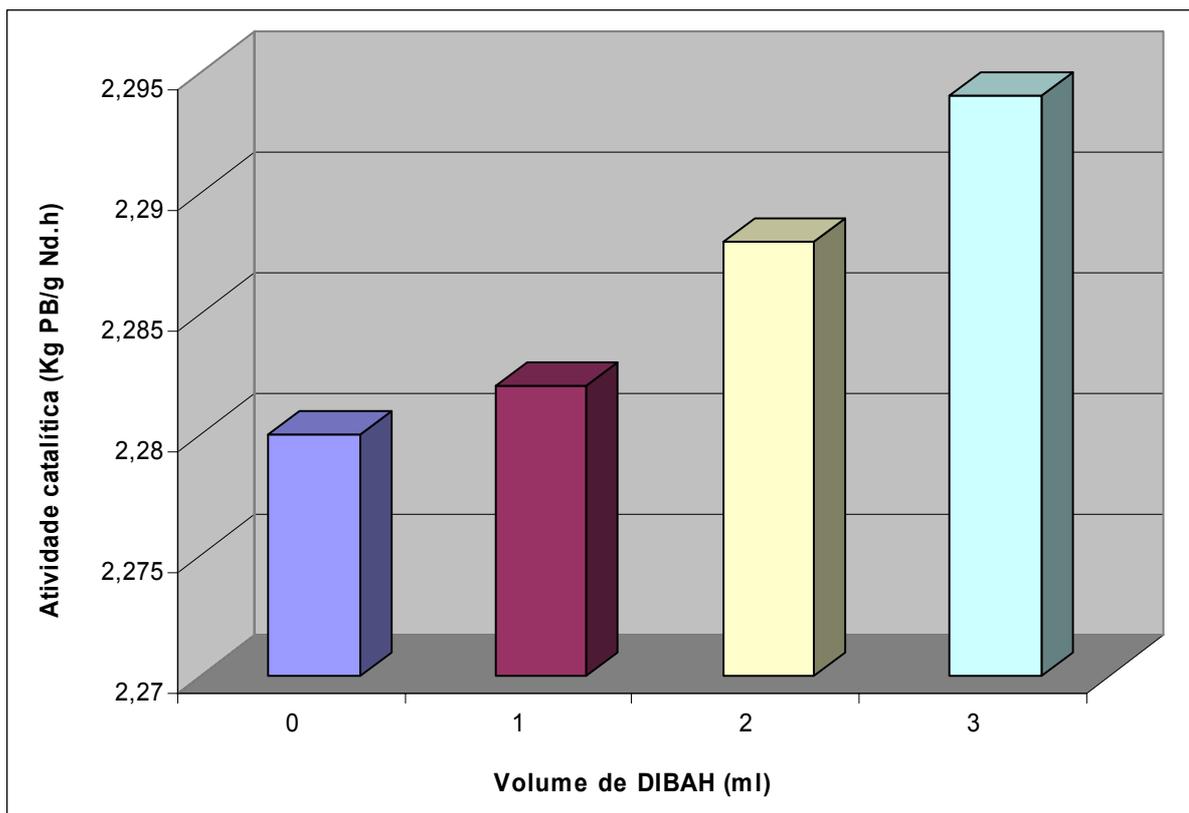


Figura 87: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 30/1 como cocatalisador, sobre a atividade catalítica nos primeiros 15 minutos de reação

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 30/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

5.4.3. Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TNOAL como cocatalisador

Para o estudo com o TNOAL, foram escolhidos catalisadores obtidos em razão molar Al/Nd = 15/1 e foram adicionados 1 ml, 2 ml ou 3ml de solução de DIBAH ao solvente da polimerização. A adição de DIBAH ao solvente da polimerização, afetou a microestrutura, o peso molecular, a distribuição de peso molecular do polímero e a atividade catalítica.

A Figura 88 mostra a influência do aumento da quantidade de DIBAH sobre a microestrutura dos polibutadienos obtidos. Observa-se que o teor de unidades 1,4-*cis* decresce ligeiramente com o aumento da quantidade de DIBAH e ocorre um aumento equivalente no teor das unidades 1,4-*trans*. Esse mesmo tipo de comportamento foi observado com os estudos feitos com o TIBA e o TNHAL.

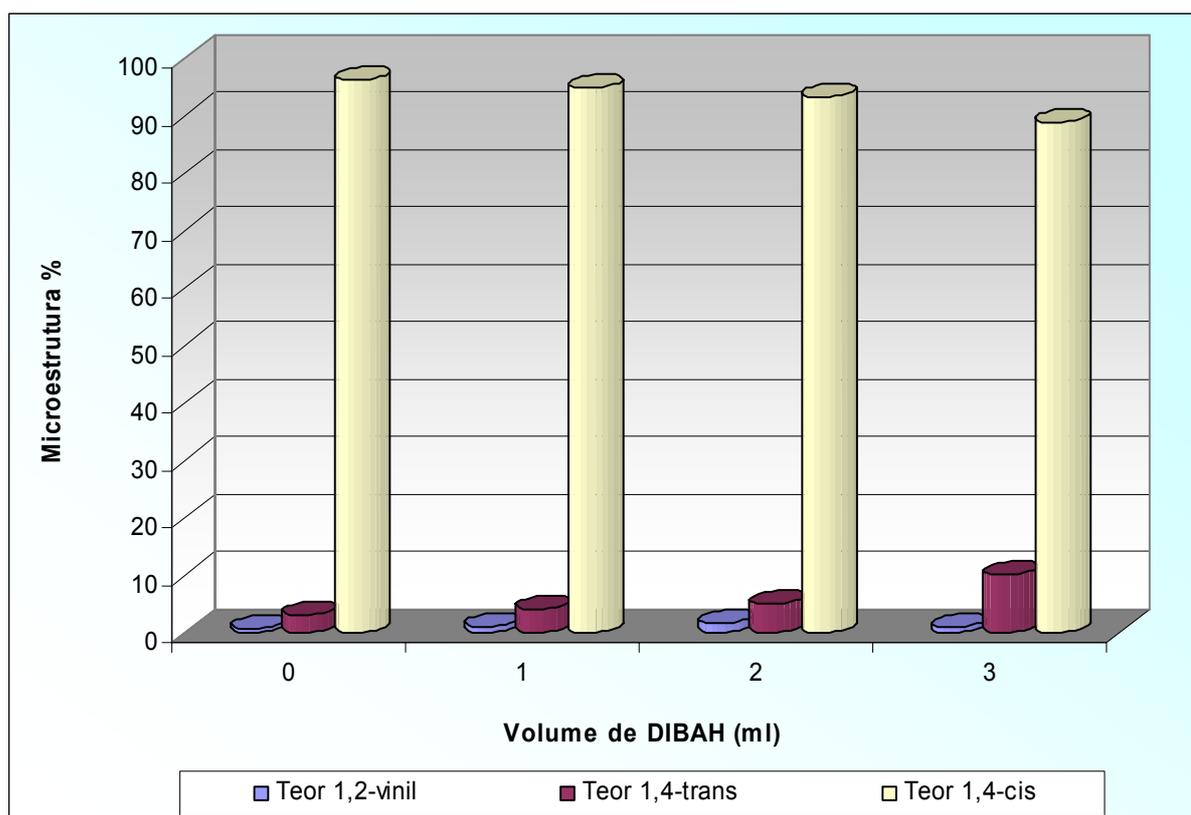


Figura 88: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNOAL na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre a microestrutura dos polímeros produzidos

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 15/1/3; temperatura de polimerização = 70 ± 3°C; tempo de polimerização = 2 horas

O peso molecular dos polímeros obtidos sofreu um decréscimo acentuado com adição de 1 ml de DIBAH ao solvente da polimerização. Para o catalisador obtido em razão molar Al/Nd = 15/1 (Figura 89), o peso molecular ponderal médio dos polímeros variou na faixa de $11,02 \times 10^5$ (sem adição de DIBAH ao solvente da polimerização) a $3,8 \times 10^5$ (com adição de 1 ml de DIBAH ao solvente da polimerização). Contudo, o decréscimo do peso molecular dos polímeros foi menos pronunciado, mas bastante significativo, com o aumento posterior da concentração de DIBAH no solvente da polimerização. O mesmo tipo de variação no peso molecular foi observado com o TIBA e o TNHAl.

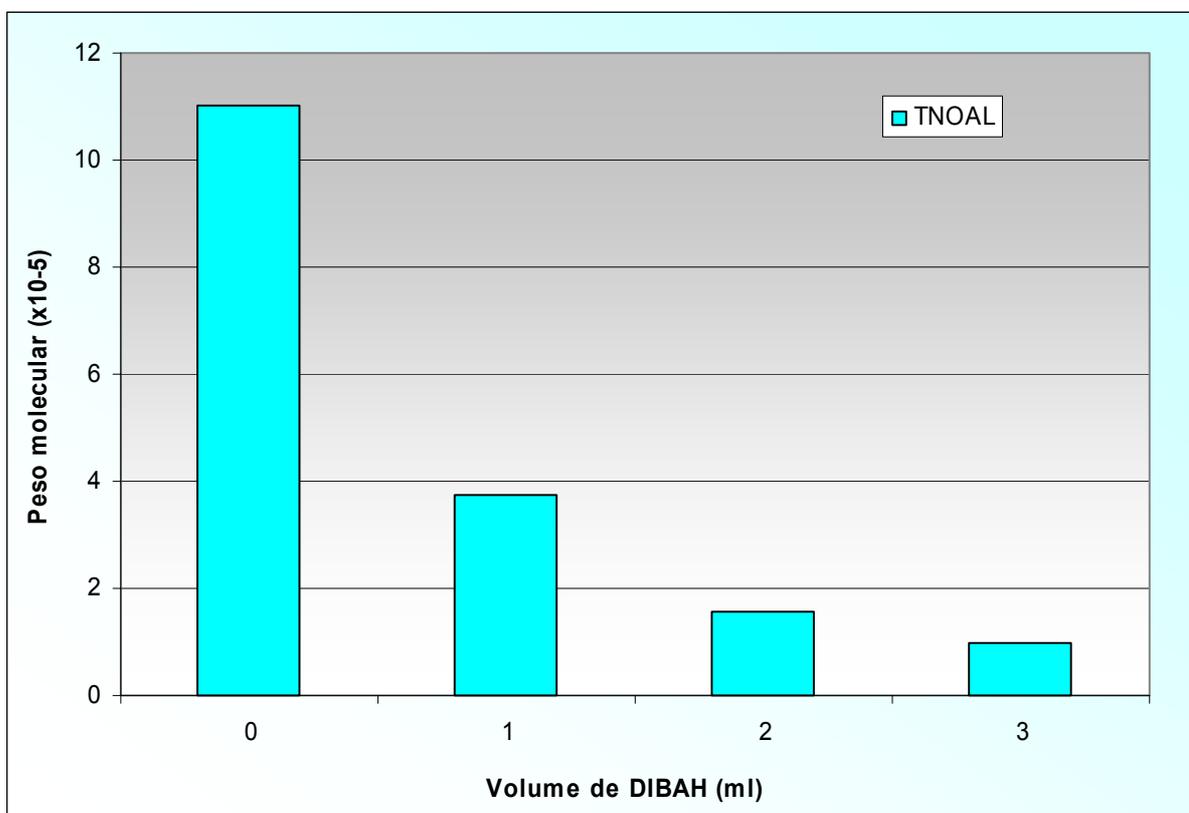


Figura 89: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNOAL na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre o peso molecular ponderal médio (Mw) do polímero

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 15/1/3;
temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

Os dados obtidos neste estudo confirmam a ocorrência de reações de transferência de cadeia com o DIBAH. Conforme observado com o TIBA e o TNHAL, a adição de 1 ml de DIBAH ao solvente da polimerização promoveu um decréscimo acentuado no peso molecular do polímero, porém a polidispersão sofreu apenas um ligeiro aumento (Figura 90). Assim, pode-se dizer que a polidispersão não sofreu uma variação significativa com o aumento da quantidade de DIBAH no solvente da reação. Pode-se observar claramente que o DIBAH atuou como um regulador de peso molecular e polidispersão.

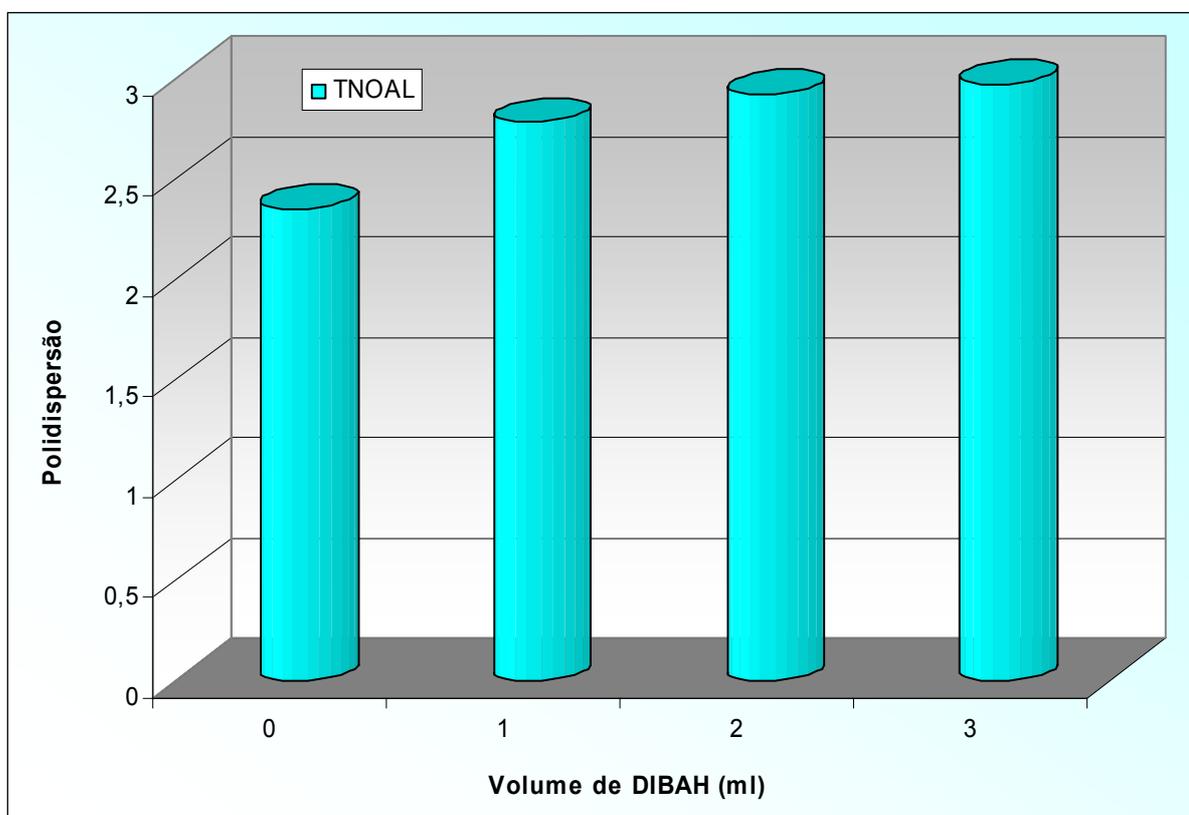


Figura 90: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNOAL na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre a polidispersão do polímero

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 15/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

A atividade catalítica sofreu um ligeiro aumento com a adição de DIBAH ao solvente de polimerização. Indicando que apesar do processo de formação de trimeros ser bastante favorecido, o DIBAH ainda consegue promover a alquilação de alguns átomos de Nd não alquilados e gerar novos sítios catalíticos. As Figuras 91 e 92 apresentam a influência exercida pela adição de DIBAH ao solvente da polimerização sobre a atividade catalítica. A Figura 91 apresenta esse efeito por meio da evolução da conversão do monômero com o tempo de reação, para os polímeros produzidos com catalisador obtido com razão molar Al/Nd = 15/1.

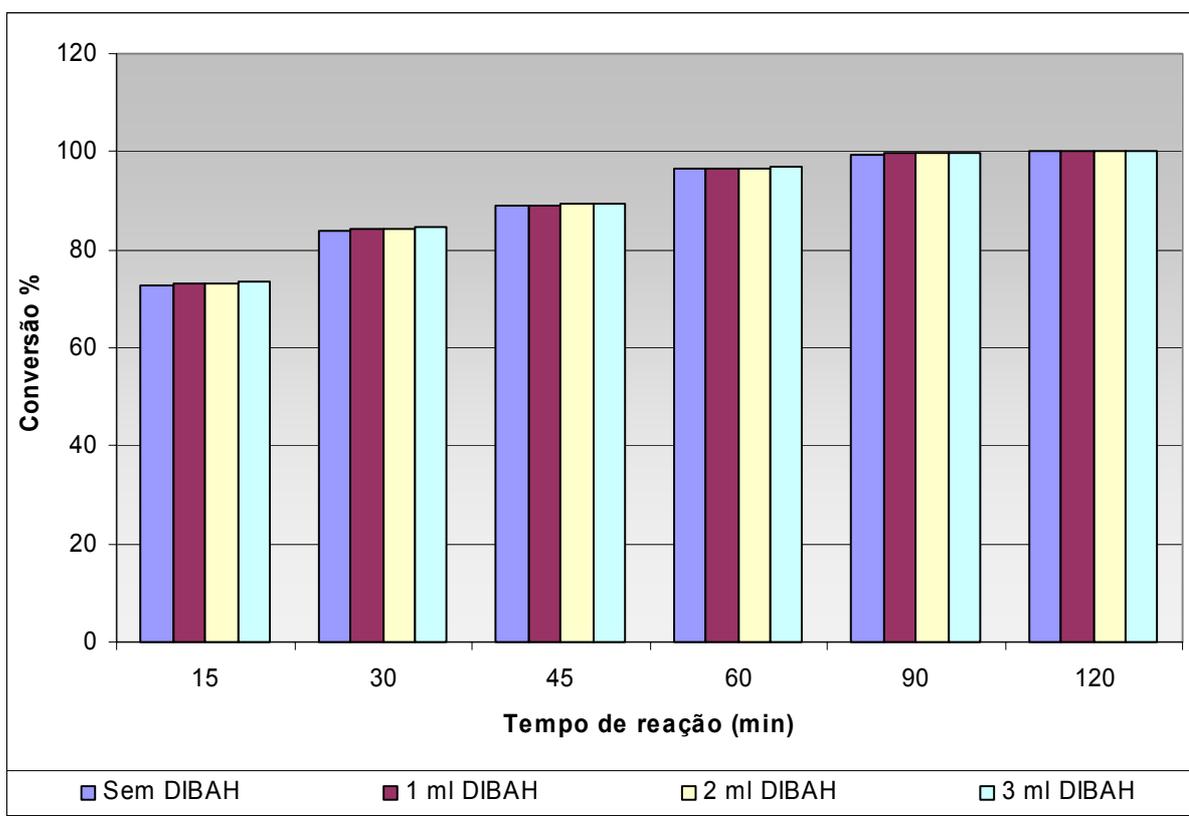


Figura 91: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNOAL na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre a conversão da reação de polimerização

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 15/1/3; temperatura de polimerização = 70 ± 3°C; tempo de polimerização = 2 horas

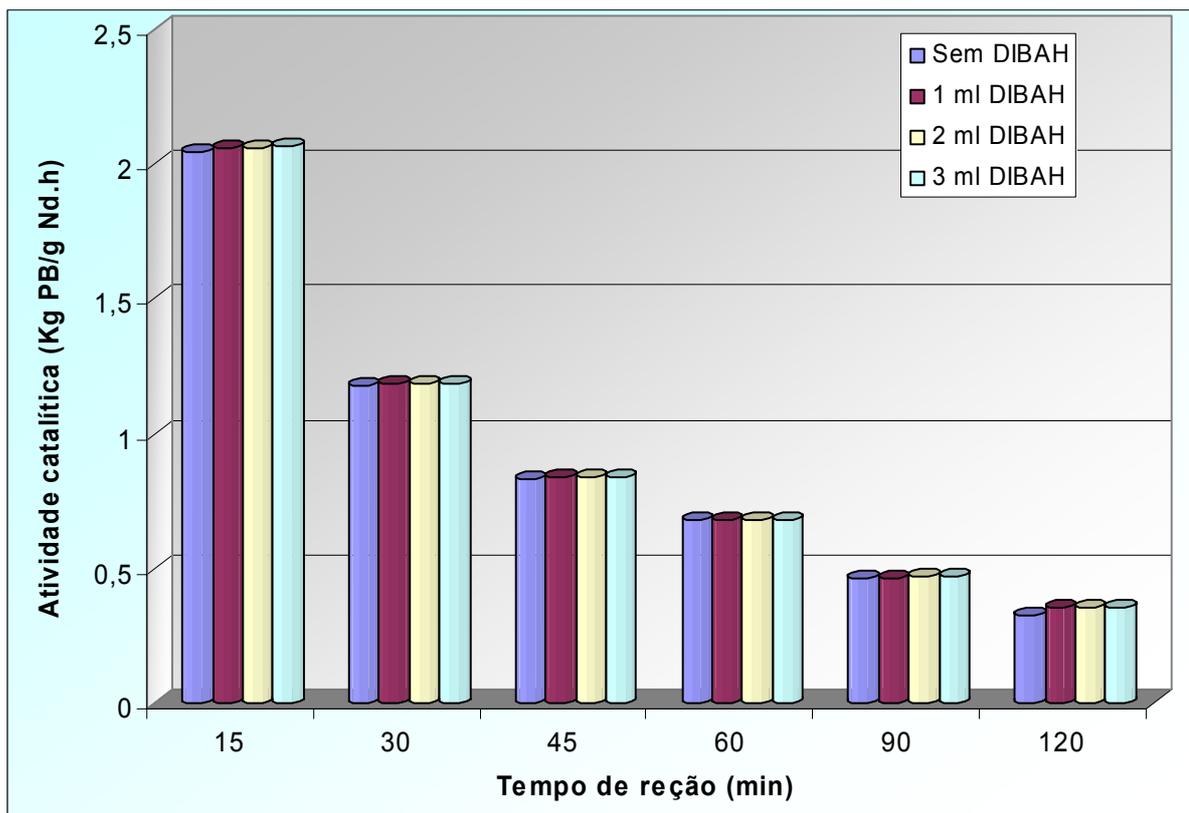


Figura 92: Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNOAL na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre a atividade catalítica

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 15/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

Os dados obtidos nesta Tese mostram que se for encontrada uma razão ótima entre a concentração de trialquilalumínio utilizado no catalisador pré-formado e a concentração de DIBAH adicionado ao solvente da polimerização é possível regular a polidispersão. A justificativa para esse fato seria decorrente do alto grau de associação das moléculas de DIBAH que levam a formação de trímeros, diminuindo a quantidade de DIBAH, na forma monomérica, capaz de promover as reações de transferência de cadeia. Um outro aspecto a ser considerado seria referente aos polímeros de alto peso molecular produzidos quando se utiliza compostos trialquilalumínio de cadeia longa. Os resultados obtidos neste estudo confirmaram que a adição de DIBAH ao solvente de polimerização interfere na propagação das cadeias de alto peso molecular, antes mesmo que as cadeias alcancem elevados valores de peso molecular, levando a um decréscimo no peso molecular de forma mais uniforme.

5.5. ESTUDO DA MISTURA DE DOIS TIPOS DE ALQUILALUMÍNIO NA SÍNTESE DO CATALISADOR

Existem alguns estudos na literatura em que o sistema catalítico utilizado, na síntese do polibutadieno, é composto por dois tipos de alquilalumínio [27,113,114]. Normalmente, o sistema catalítico é constituído por um carboxilato de neodímio, um composto halogenante e dois compostos alquilalumínio, onde um é o DIBAH e o outro é um trialquilalumínio de cadeia curta. Nesses estudos, os pesquisadores não justificam o motivo da misturas de dois compostos alquilalumínio em um mesmo sistema catalítico e nem como são utilizados. A provável explicação seria para conseguir atingir um equilíbrio ótimo entre atividade catalítica e controle de peso molecular. Os dados obtidos nesta Tese demonstraram que os compostos trialquilalumínio promovem o aumento da atividade catalítica e o DIBAH, além de atuar como agente alquilante regula o peso molecular dos polímeros, por meio de reações de transferência de cadeia [115]. Assim, decidiu-se sintetizar catalisadores utilizando dois tipos de alquilalumínio (DIBAH e um trialquilalumínio) em um mesmo sistema catalítico. Os compostos trialquilalumínio utilizados na síntese do catalisador foram: triisobutilalumínio (TIBA), tri-n-hexilalumínio (TNHAL) e tri-octilalumínio (TNOAL). A razão molar dos componentes do sistema catalítico foi fixada em $Al/Nd/Cl = 11/1/3$. Uma consideração importante a ser feita no procedimento utilizado neste estudo é que a razão molar utilizada para cada alquilalumínio foi de 1/1 e os catalisadores foram pré-formados e envelhecidos. No estudo anterior, também foram utilizados dois tipos de alquilalumínio, mas apenas o trialquilalumínio foi usado na composição do catalisador pré-formado e envelhecido. O DIBAH só passou a fazer parte do sistema catalítico após ser adicionado ao solvente da polimerização.

A adição de dois tipos de alquilalumínio na composição do sistema catalítico afetou a microestrutura, o peso molecular, a distribuição de peso molecular do polímero e a atividade catalítica.

A Figura 93 mostra que o tipo de trialquilalumínio (junto com o DIBAH), influenciou ligeiramente a microestrutura dos polibutadienos obtidos. Observou-se que o teor de unidades 1,4-*cis* foi de 97,07% para o TIBA/DIBAH, 98,09% para o TNHAL/DIBAH e 96,64% quando se utilizou o TNOAL/DIBAH na composição do sistema catalítico (Figura 94).

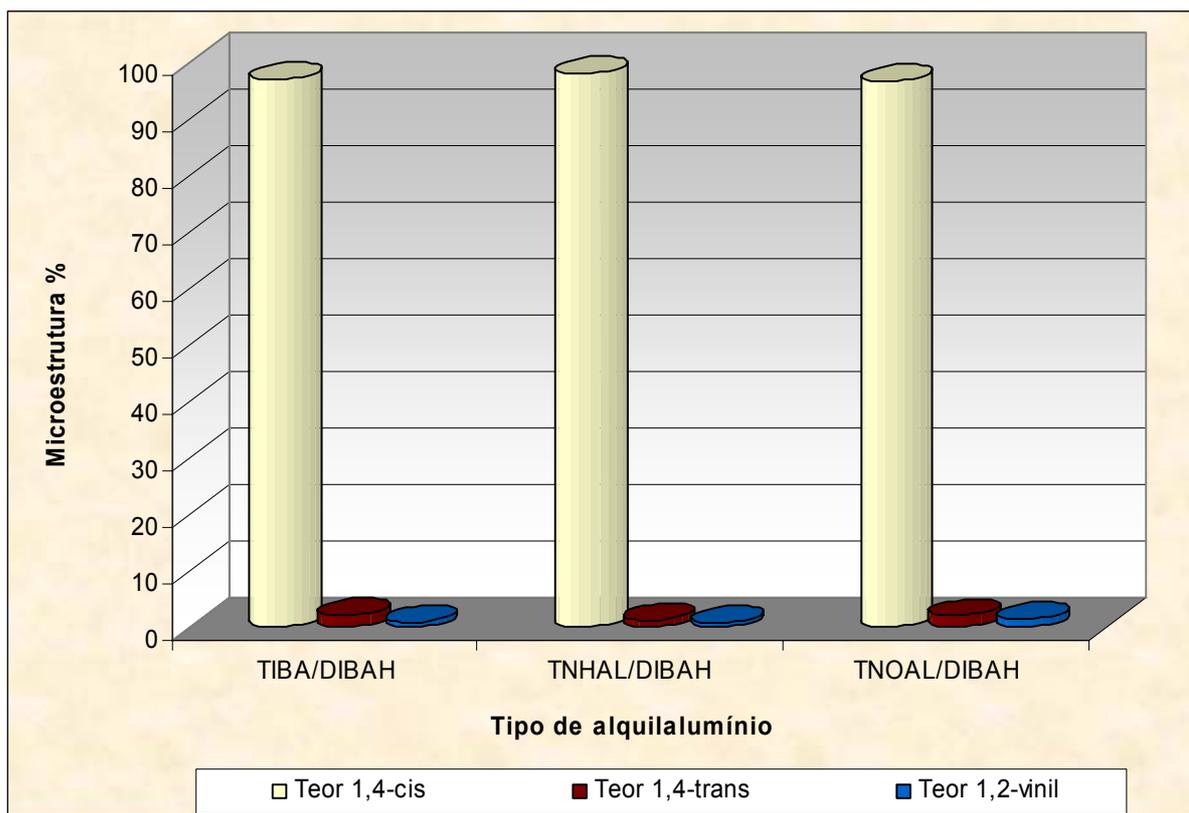


Figura 93: Influência do emprego de dois tipos de alquilalumínio como cocatalisador, sobre a microestrutura dos polímeros produzidos

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 15/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

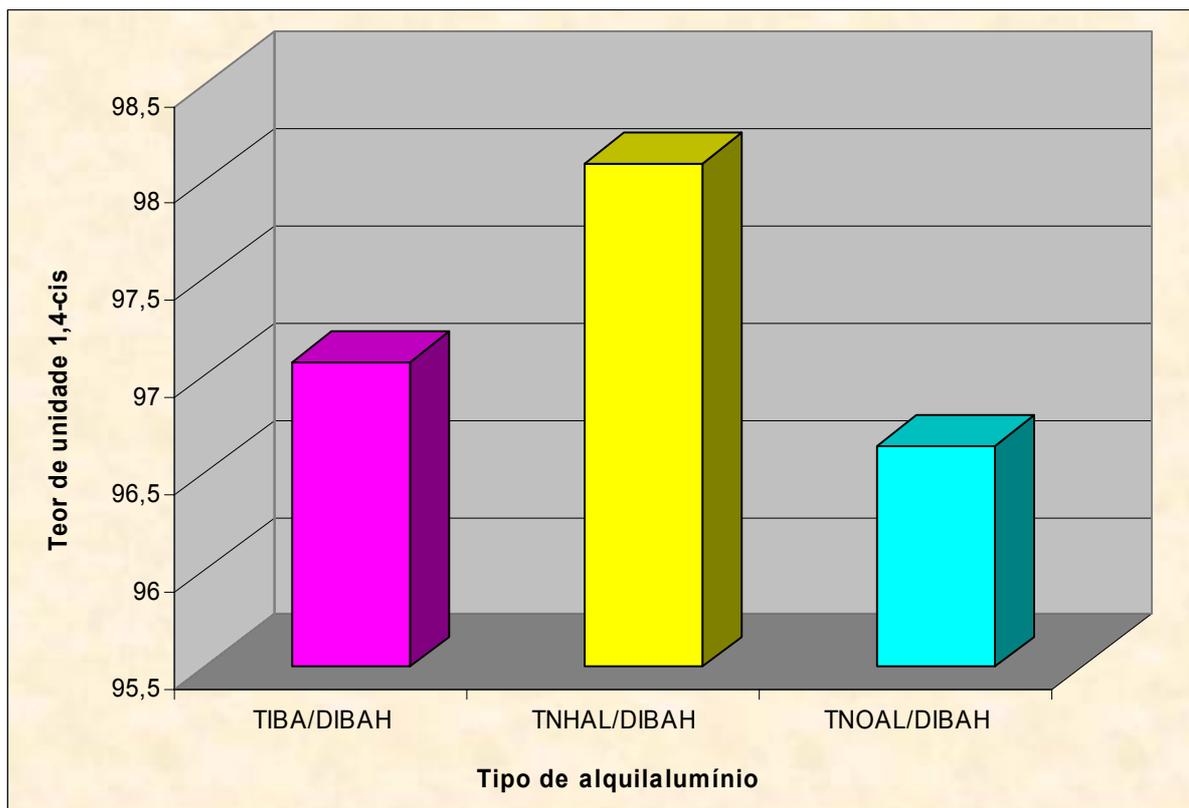


Figura 94: Influência do emprego de dois tipos de alquilalumínio como cocatalisador, sobre o teor de unidades 1,4-*cis* dos polímeros produzidos

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 15/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

Foram alcançados valores mais altos no teor de unidades 1,4-*cis*, quando se utilizou TNHAl/DIBAH na composição do sistema catalítico e valores mais baixos quando se utilizou o par TNOAl/DIBAH. Essa diferença pode ser atribuída à dependência do tipo de alquilalumínio que irá formar o maior número de sítios catalíticos. Sabe-se que o DIBAH é estruturalmente apropriado para permitir a complexação na orientação 1,4-*cis* do 1,3-butadieno, enquanto trialquilalumínios de cadeias lineares causam um maior estereopedimento na orientação do monômero, levando a uma diminuição no teor de unidades 1,4-*cis* [22,23,116,117,118,119,120]. Assim, se o DIBAH predominar no processo de alquilação, ao invés do trialquilalumínio, ocorrerá um aumento no teor de unidades 1,4-*cis* do polímero produzido [122]. Isso explica os maiores valores de unidades 1,4-*cis* quando se utilizou o par TNHAl/DIBAH. Provavelmente, o DIBAH foi responsável pela formação de um maior número de sítios catalíticos e contribuiu para o aumento no teor de *cis* dos polímeros. Entretanto, quando se utilizou

TNOAL/DIBAH na composição do sistema catalítico, o TNOAL parece ter atuado de forma mais acentuada no processo de alquilação, pois se verificou um decréscimo no teor de *cis* dos polímeros. O fato é que não há como prever que tipo de alquilalumínio irá formar o maior número de sítios, e assim o teor de unidades 1,4-*cis* poderá apresentar variações.

O peso molecular (Figura 95) e a polidispersão (Figura 96) dos polímeros obtidos mantiveram-se praticamente constante, de acordo com o tipo de trialquilalumínio utilizado, juntamente com o DIBAH. Para o catalisador obtido com TIBA/DIBAH, o peso molecular ponderal médio dos polímeros foi de $7,20 \times 10^5$, para o TNHAL/DIBAH esse valor foi de $7,32 \times 10^5$ e para o TNOAL/DIBAH foi $6,51 \times 10^5$.

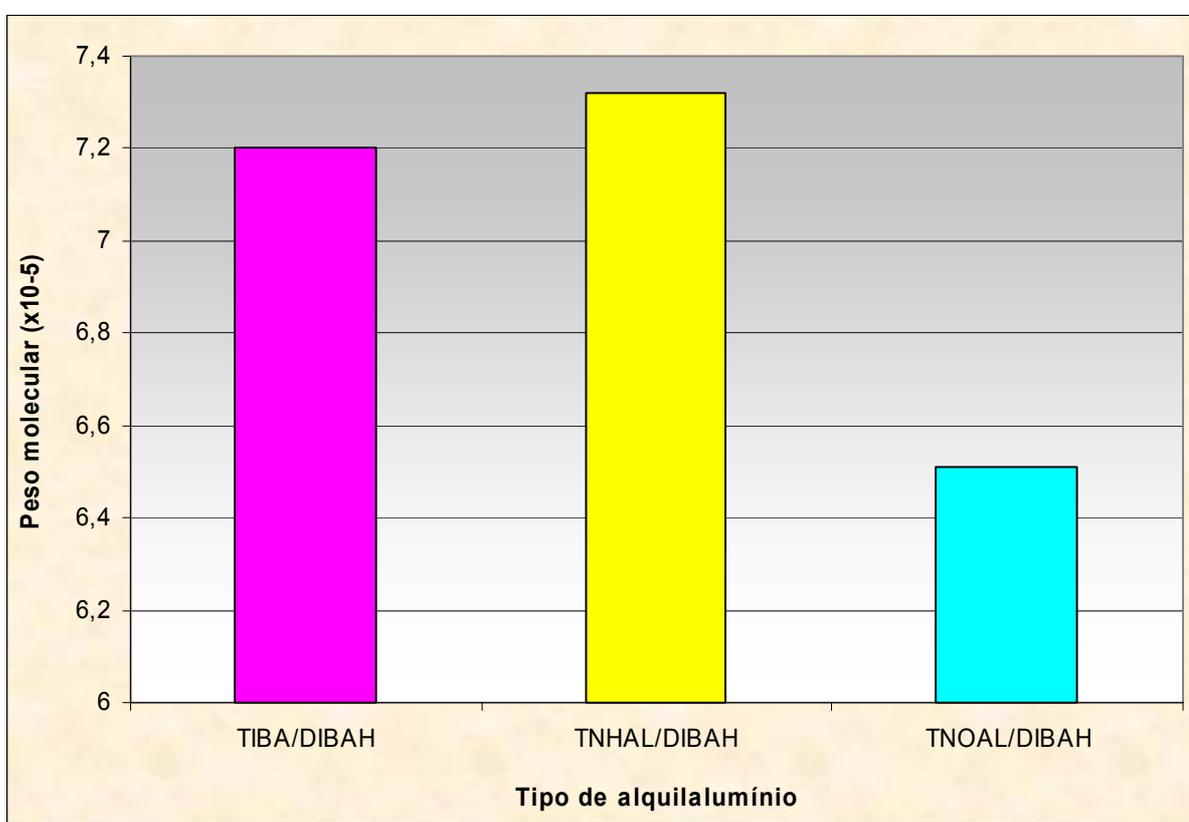


Figura 95: Influência do emprego de dois tipos de alquilalumínio como cocatalisador, sobre o peso molecular ponderal médio (Mw) dos polímeros produzidos

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 11/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

Os dados obtidos para o peso molecular indicam que tanto o DIBAH, quanto os compostos trialquilaqlumínio atuam no processo de alquilação. Contudo, quando o DIBAH não está participando do processo de alquilação, ele está envolvido no

processo de transferência de cadeia. Os valores de peso molecular ligeiramente mais baixos e a polidispersão ligeiramente mais alta para os polímeros obtidos com TNOAL/DIBAH confirmam essa teoria. Foi observado que esse catalisador produziu os mais baixos valores de teor de *cis*, decorrente de um maior número de sítios terem sido formados com o TNOAL, conseqüentemente existe uma maior quantidade de DIBAH atuando nas reações de transferência de cadeia. Além disso, a atividade catalítica foi ligeiramente maior (Figura 97) para os catalisadores obtidos com o par DIBAH/TNOAL, justificando uma maior atuação do TNOAL na formação das espécies ativas. Nesta Tese o TNOAL promoveu um aumento na atividade catalítica.

A Figura 96 apresenta a influência exercida pelo tipo de trialquilalumínio utilizado, juntamente com o DIBAH, na composição do sistema catalítico sobre a polidispersão dos polímeros produzidos.

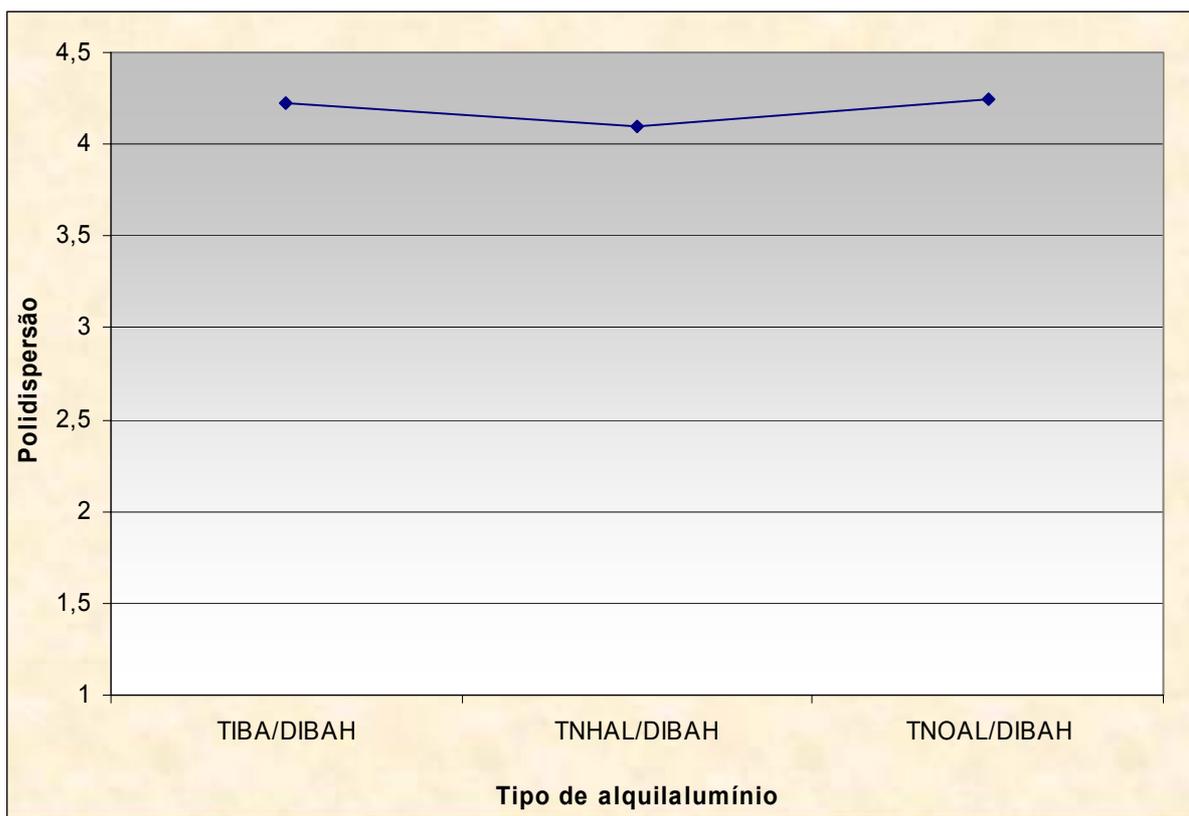


Figura 96: Influência do emprego de dois tipos de alquilalumínio como cocatalisador, sobre a polidispersão dos polímeros produzidos

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 11/1/3;
temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

Os valores de polidispersão não sofreram uma variação significativa. Notou-se apenas um pequeno decréscimo quando se utilizou o catalisador obtido com TNHAL/DIBAH. Foi observado que esse catalisador produziu os mais altos valores de teor de *cis*, decorrente de um maior número de sítios terem sido formados com o DIBAH, conseqüentemente há uma maior quantidade de DIBAH participando do processo de alquilação, do que das reações de transferência de cadeia.

As Figuras 97 e 98 apresentam a influência exercida pelo tipo de trialquilalumínio utilizado, juntamente com o DIBAH, na composição do catalisador sobre a atividade catalítica. A Figura 98 apresenta esse efeito por meio da evolução da conversão do monômero com o tempo de reação.

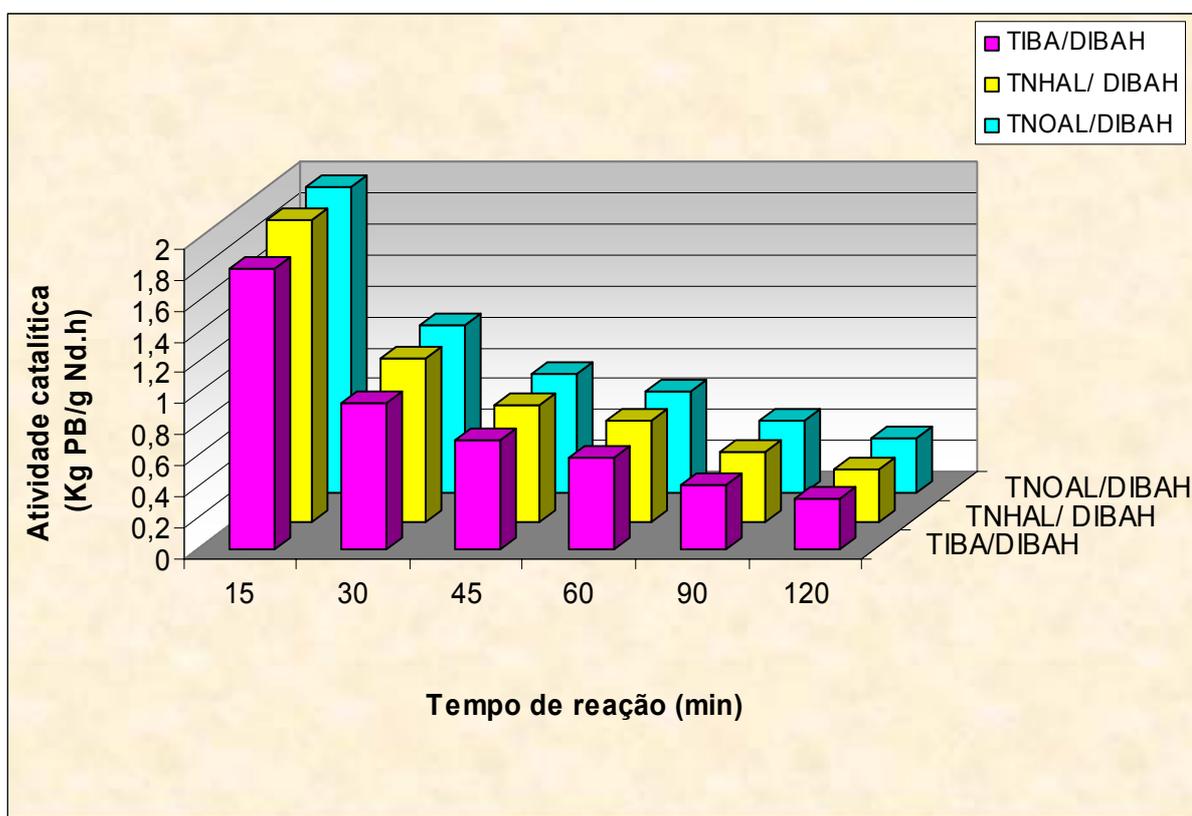


Figura 97: Influência do emprego de dois tipos de alquilalumínio como cocatalisador, sobre a atividade catalítica dos polímeros produzidos

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 11/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

Conforme discutido anteriormente, a atividade catalítica foi ligeiramente maior para os catalisadores obtidos com DIBAH/TNOAL, devido à maior atuação do TNOAL na formação das espécies ativas. Compostos trialquilalumínio de cadeia longa promovem um aumento na atividade catalítica [22,23,91,92,93]. Assim, o TNOAL que possui o maior comprimento da cadeia, é o que apresenta maior poder de alquilação.

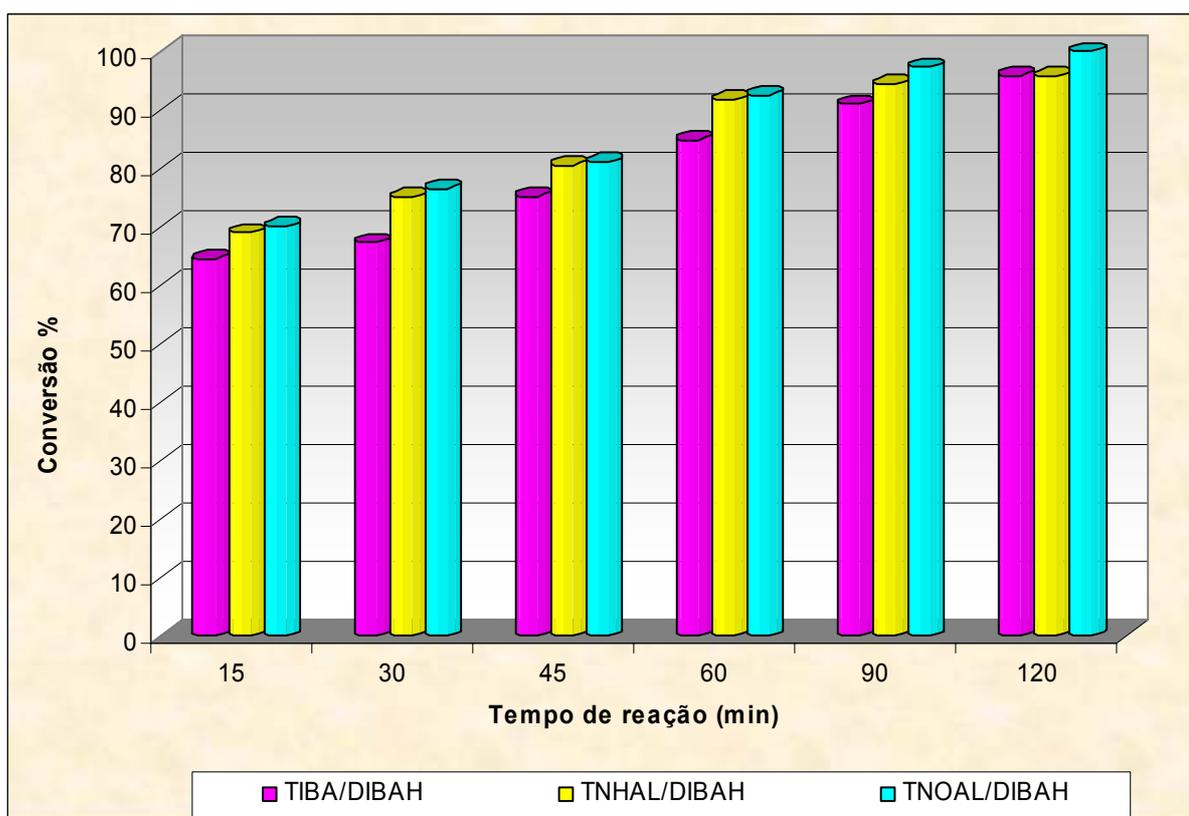


Figura 98: Influência do emprego de dois tipos de alquilalumínio como cocatalisador, sobre a conversão da reação de polimerização

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 11/1/3;
temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

5.6. COMPARAÇÃO ENTRE O EMPREGO DA MISTURA DE DOIS TIPOS DE ALQUILALUMÍNIO NA SÍNTESE DO CATALISADOR E CATALISADORES PRODUZIDOS COM APENAS UM TIPO DE ALQUILALUMÍNIO

A partir dos resultados obtidos no primeiro estudo, em que se utilizou apenas um tipo de alquilalumínio na razão molar Al/Nd = 11/1 no catalisador, e o último estudo, onde foram utilizados dois tipos de alquilalumínio em um mesmo catalisador, fez-se uma comparação dos resultados.

5.6.1. Comparação dos resultados obtidos com catalisadores preparados com DIBAH, TIBA e TIBA /DIBAH

A Figura 99 mostra que os polímeros produzidos com o DIBAH produziram os maiores teores de unidades 1,4-*cis*, enquanto os menores teores foram obtidos quando se utilizou no sistema catalítico a mistura de TIBA e DIBAH. Era de se esperar que o teor de unidades 1,4-*cis* se mantivesse em torno de 98%, para os três sistemas catalíticos, pois tanto os catalisadores com TIBA ou com DIBAH produzem polímeros com teor de *cis* em torno de 98% [123,124]. Contudo, se observou um ligeiro decréscimo no teor de *cis* dos polímeros produzidos com catalisadores preparados com a mistura dos dois tipos de alquilalumínio. A possível explicação para esse comportamento seria a participação de ambos os compostos alquilalumínio na formação do sistema catalítico. O TIBA deve ter participado de forma mais intensa no processo de alquilação dos sítios, enquanto o DIBAH contribuiu de forma mais acentuada para o aumento no teor de *cis* dos polímeros. O fato é que o decréscimo foi pequeno, porém se a prioridade é produzir um polímero com altíssimo teor de *cis*, é inevitável a presença do DIBAH no sistema catalítico.

Os polímeros obtidos com o DIBAH apresentaram os menores valores de peso molecular. Esse comportamento já era esperado, pois o DIBAH promove um maior número de reações de transferência de cadeia, do que os compostos trialquilalumínio, conforme já discutido nesta Tese. Os valores de peso molecular mantiveram-se praticamente constantes para os polímeros produzidos utilizando apenas o TIBA no catalisador ou a mistura dos dois tipos de cocatalisadores (TIBA/DIBAH) (Figura 100).

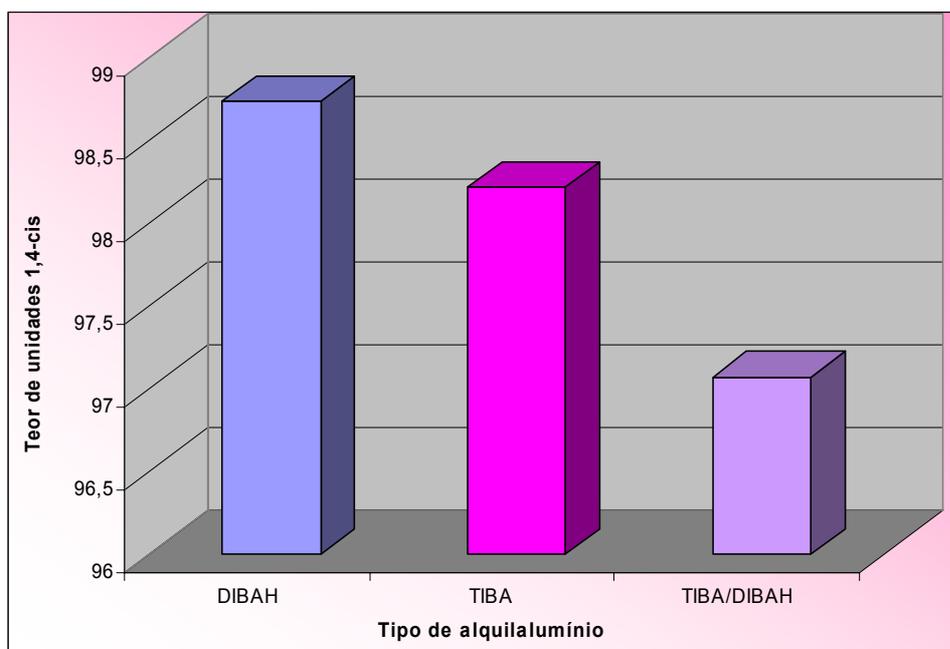


Figura 99: Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TIBA/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre o teor de unidades 1,4-*cis* dos polímeros

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 11/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

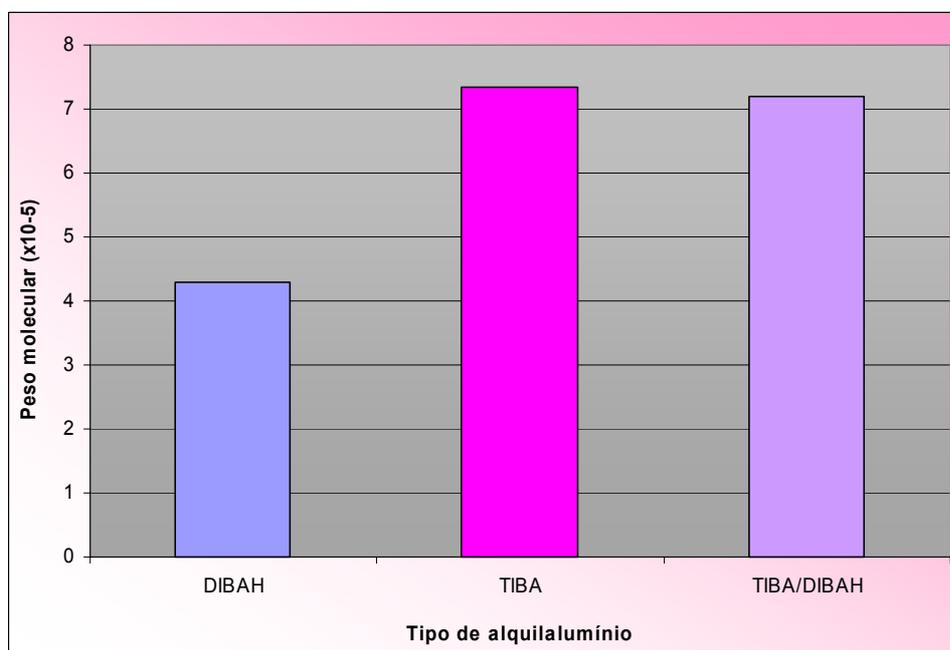


Figura 100: Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TIBA/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre o peso molecular ponderal médio (Mw) dos polímeros

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 11/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

Os dados obtidos para o peso molecular indicam que tanto o DIBAH, quanto os compostos trialkilalumínio atuam no processo de alquilação. Contudo, quando foi utilizada a mistura de dois tipos de alquilalumínio em um mesmo catalisador, sugere-se que o TIBA tenha atuado mais intensamente no processo de alquilação, pois foram produzidos polímeros de mais alto peso molecular. Essa hipótese também pode ser corroborada pelos valores de polidispersão (Figura 101). Quando o DIBAH não está participando do processo de alquilação ele está envolvido no processo de transferência de cadeia, a polidispersão ligeiramente mais alta para os polímeros obtidos com TIBA e DIBAH confirma essa hipótese. Além disso, a atividade catalítica foi mais alta (Figura 102) para os catalisadores obtidos com a mistura DIBAH/TIBA, o que justifica a maior atuação do TIBA na formação dos sítios ativos.

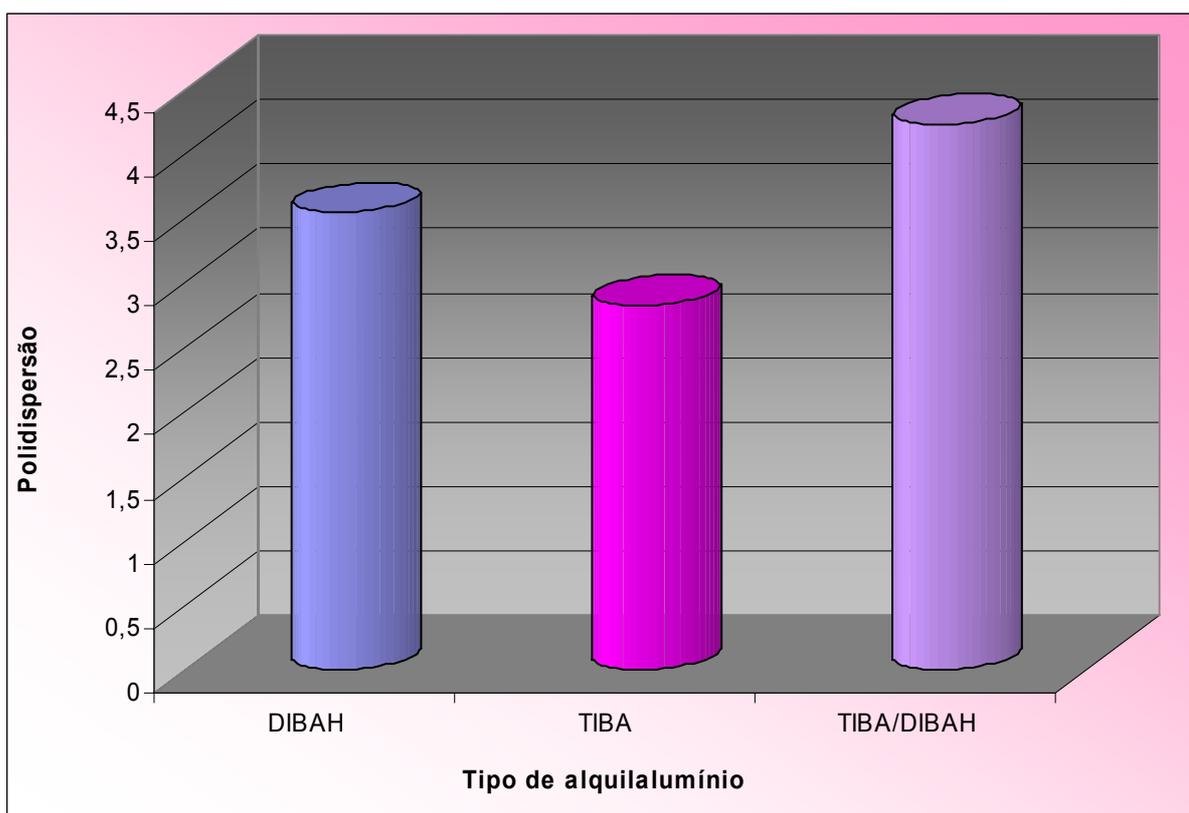


Figura 101: Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TIBA/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre a polidispersão

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 11/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

As Figuras 102 e 103 apresentam a influência exercida pelo tipo de sistema utilizado na composição do catalisador sobre a atividade catalítica. A Figura 102 apresenta esta influência por meio da evolução da conversão do monômero com o tempo de reação. Conforme discutido anteriormente, a atividade catalítica foi ligeiramente maior para os catalisadores obtidos com DIBAH/TIBA, devido à maior atuação do TIBA na formação do sistema catalítico. Compostos trialquilalumínio promovem um aumento na atividade catalítica.

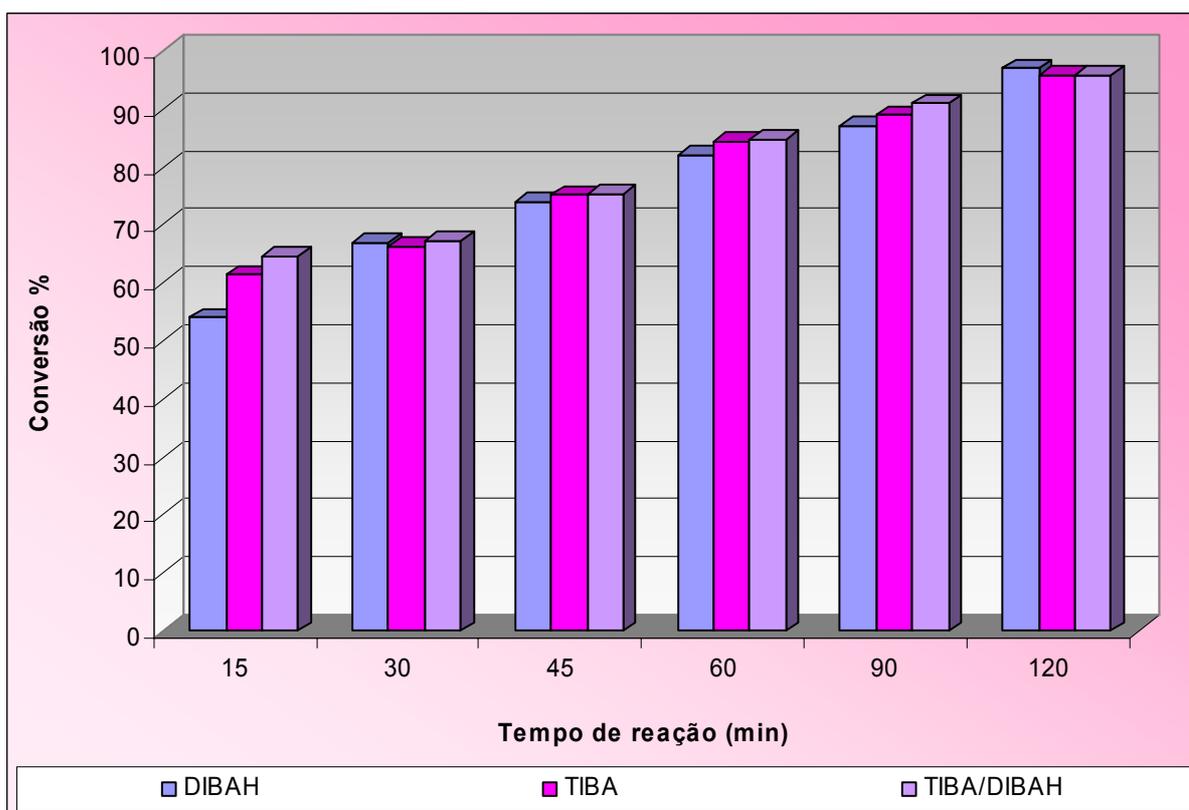


Figura 102: Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TIBA/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre a conversão da reação

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 11/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

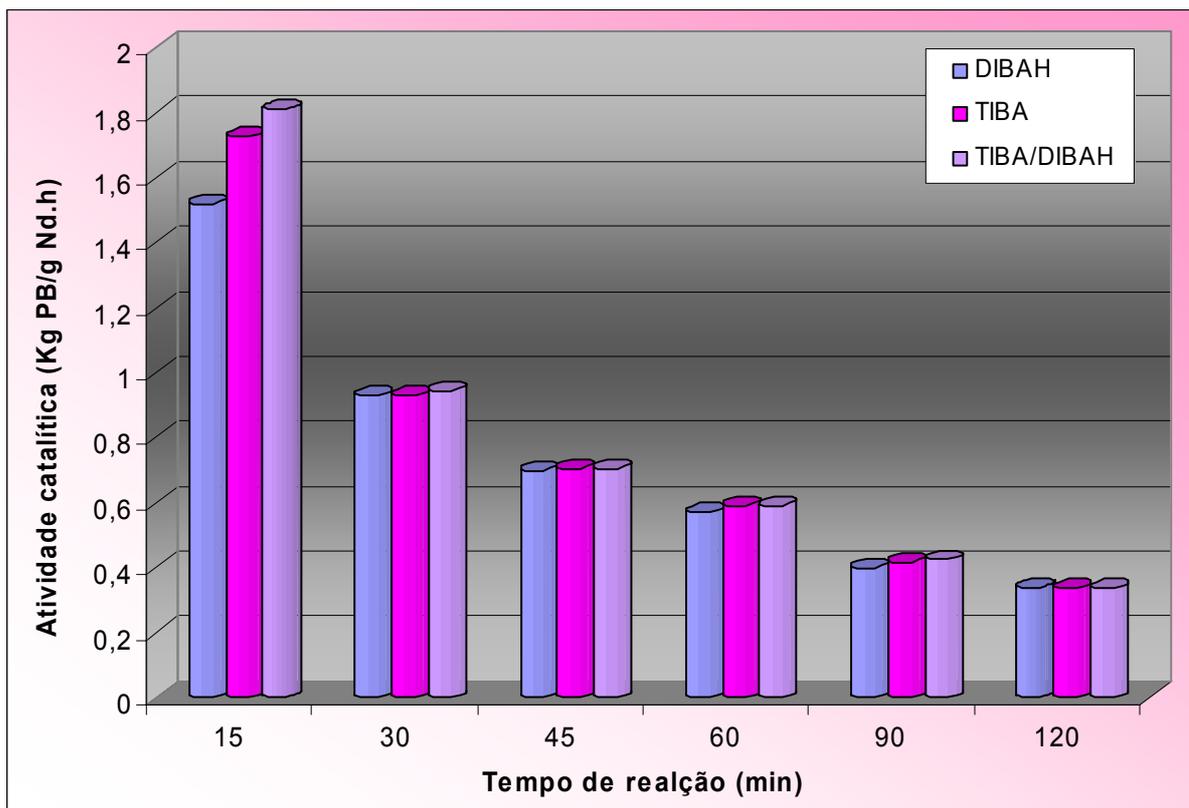


Figura 103: Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TIBA/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre a atividade catalítica

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 11/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

5.6.2. Comparação dos resultados obtidos com os catalisadores preparados com DIBAH, TIBAL e com a mistura TIBAL/DIBAH na síntese do catalisador

A Figura 104 mostra que os polímeros produzidos com o DIBAH alcançaram os maiores teores de unidades 1,4-*cis*. Os menores teores foram produzidos quando se utilizou apenas o TIBAL no sistema catalítico. Contudo, essa variação não foi acentuada. Novamente, confirma-se a hipótese de que ambos os compostos alquilalumínio participam do processo de alquilação, porém se o triálquilalumínio participar mais ativamente do processo de alquilação, o teor de *cis* apresentará um ligeiro decréscimo.

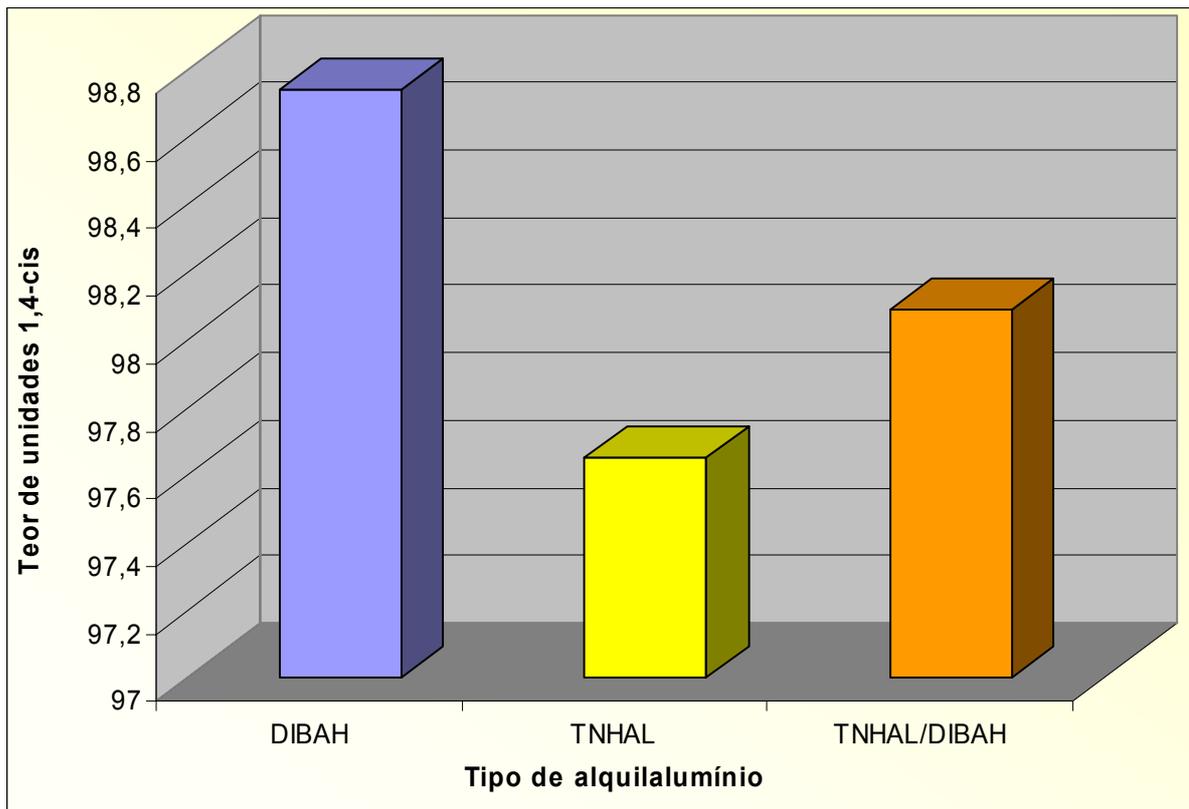


Figura 104: Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TNHAl/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre o teor de *cis* dos polímeros

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 11/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

Os polímeros obtidos com catalisadores preparados apenas com o DIBAH apresentaram os menores valores de peso molecular, decorrente do processo mais intenso de transferência de cadeia [125]. Os valores de peso molecular sofreram um decréscimo para os polímeros obtidos com catalisadores preparados com a mistura dos dois tipos de alquilalumínio, quando comparado com os polímeros produzidos com catalisadores preparados apenas com o TNHAl no catalisador (Figura 105). Novamente sugere-se que tanto o DIBAH, quanto os compostos trialquilaalumínio atuam no processo de alquilação. Contudo, quando o DIBAH não está participando do processo de alquilação ele está envolvido no processo de transferência de cadeia. Os valores de peso molecular ligeiramente mais baixos e a polidispersão (Figura 106) ligeiramente mais alta para os polímeros obtidos com a mistura TNHAl/DIBAH confirmam essa hipótese.

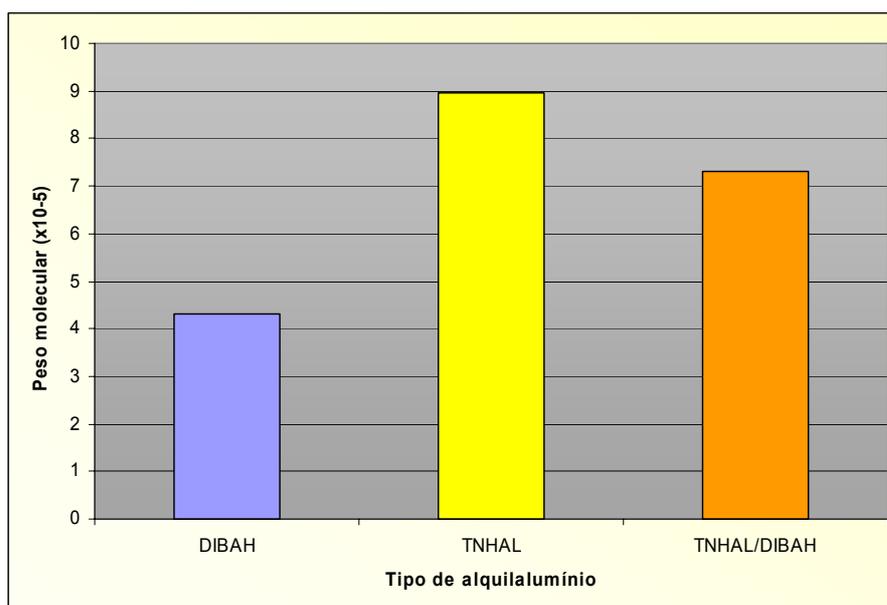


Figura 105: Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TNHAL/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre o peso molecular ponderal médio (Mw) dos polímeros

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 11/1/3; temperatura de polimerização = 70 ± 3°C; tempo de polimerização = 2 horas

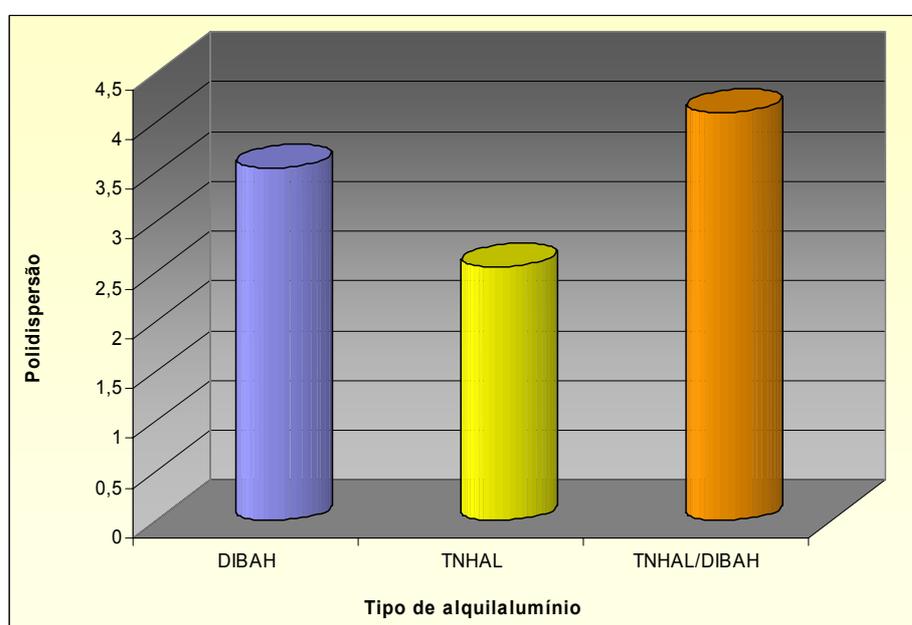


Figura 106: Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TNHAL/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre a polidispersão dos polímeros

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 11/1/3; temperatura de polimerização = 70 ± 3°C; tempo de polimerização = 2 horas

As Figuras 107 e 108 apresentam a influência da composição do catalisador sobre a atividade catalítica. A Figura 107 apresenta esse efeito por meio da evolução da conversão do monômero com o tempo de reação. Foi observado que a atividade catalítica apresentou valores muito similares para os polímeros produzidos apenas com o TNHAl no catalisador e para os polímeros produzidos com o mistura dos dois tipos de alquilalumínio no catalisador. Novamente, confirma-se a hipótese de que o TNHAl tenha atuado de uma forma mais acentuada no processo de alquilação, promovendo um aumento na atividade catalítica.

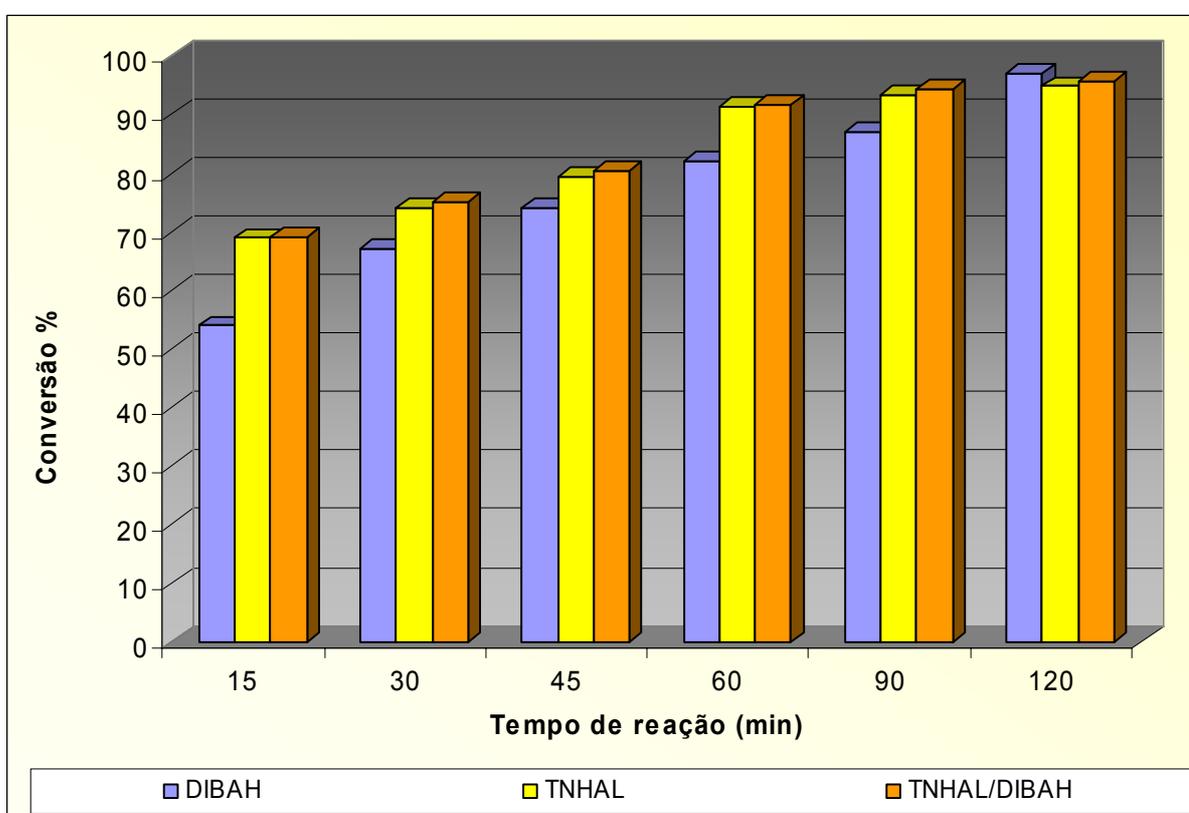


Figura 107: Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TNHAl/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre a conversão da reação

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 11/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

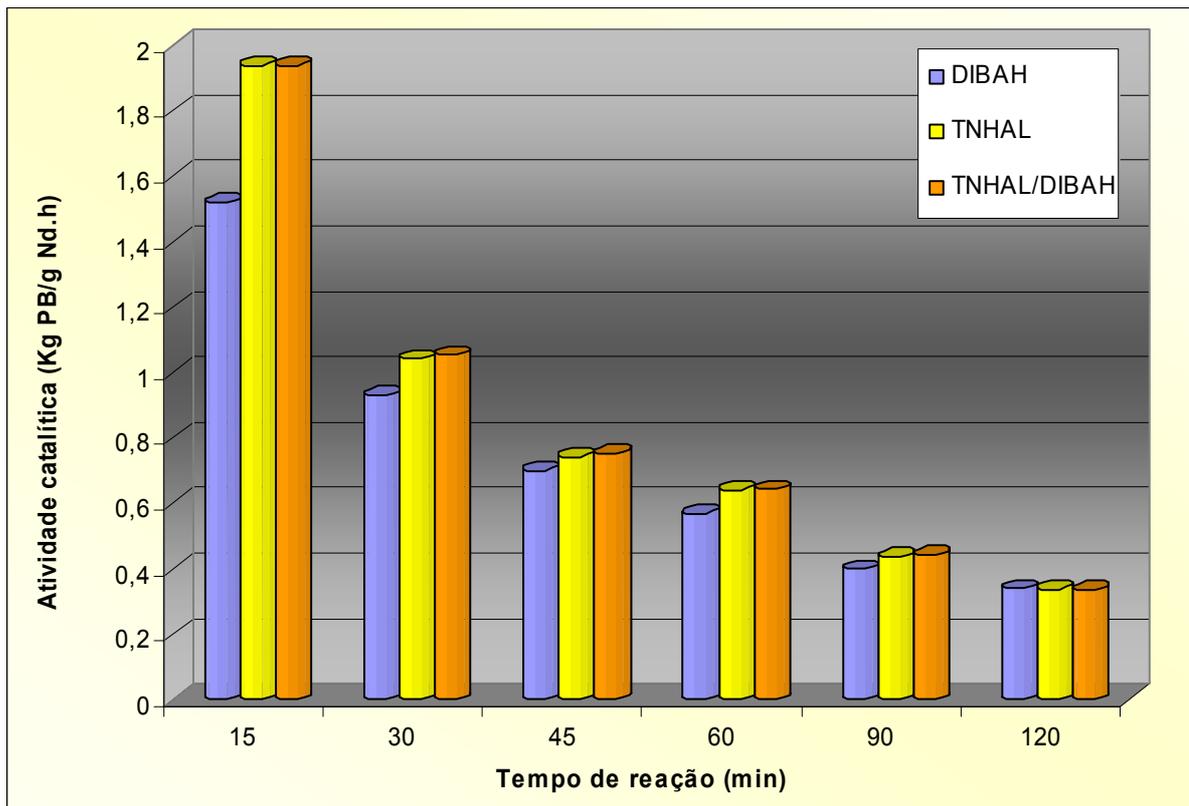


Figura 108: Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TNHAL/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre a atividade catalítica

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 11/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

5.6.3. Comparação dos resultados obtidos com os catalisadores preparados com DIBAH, TNOAL e TNOAL/DIBAH

A Figura 109 mostra que os polímeros produzidos com o DIBAH alcançaram os maiores teores de unidades 1,4-*cis* e os menores teores foram alcançados quando se utilizou apenas o TNOAL no sistema catalítico. Novamente, confirma-se a hipótese de que ambos os compostos alquilalumínio participam do processo de alquilação, porém se o trialquilalumínio participar mais ativamente do processo de alquilação, o teor de *cis* apresentará um decréscimo. O decréscimo foi mais acentuado para os polímeros obtidos apenas com TNOAL devido ao tamanho do grupo alquila desse trialquilalumínio.

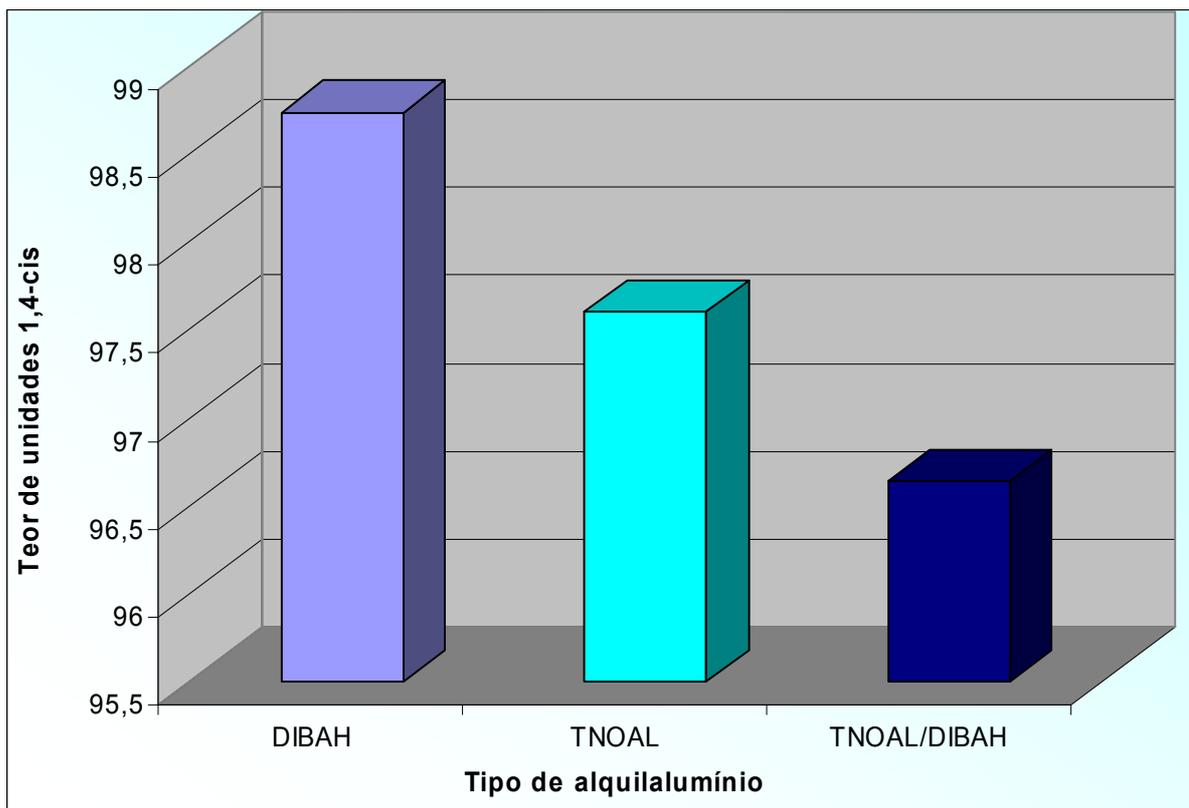


Figura 109: Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TNOAL/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre o teor de *cis* dos polímeros

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 11/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

Os polímeros obtidos com o DIBAH apresentaram os menores valores de peso molecular, decorrente do maior número de reações de transferência de cadeia. Foi observado também que os valores de peso molecular sofreram um decréscimo acentuado para os polímeros produzidos com catalisadores preparados com a mistura dos dois tipos de alquilalumínio, em comparação com os polímeros produzidos com sistemas catalíticos à base de TNOAL (Figura 110). Novamente, sugere-se que tanto o DIBAH, quanto os compostos trialkilalumínio atuam no processo de alquilação. Contudo, quando o DIBAH não está participando do processo de alquilação ele está envolvido no processo de transferência de cadeia. Os valores de peso molecular mais baixo e a polidispersão (Figura 111) mais alta para os polímeros obtidos com catalisadores preparados com a mistura TNOAL/DIBAH confirmam essa teoria.

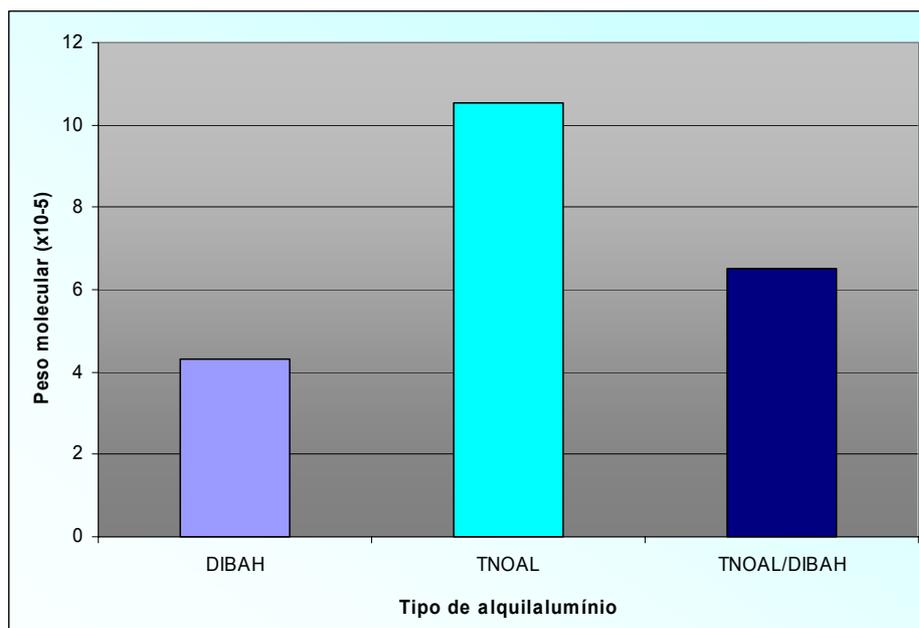


Figura 110: Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TNOAL/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre o peso molecular ponderal médio (Mw) dos polímeros

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 11/1/3; temperatura de polimerização = 70 ± 3°C; tempo de polimerização = 2 horas

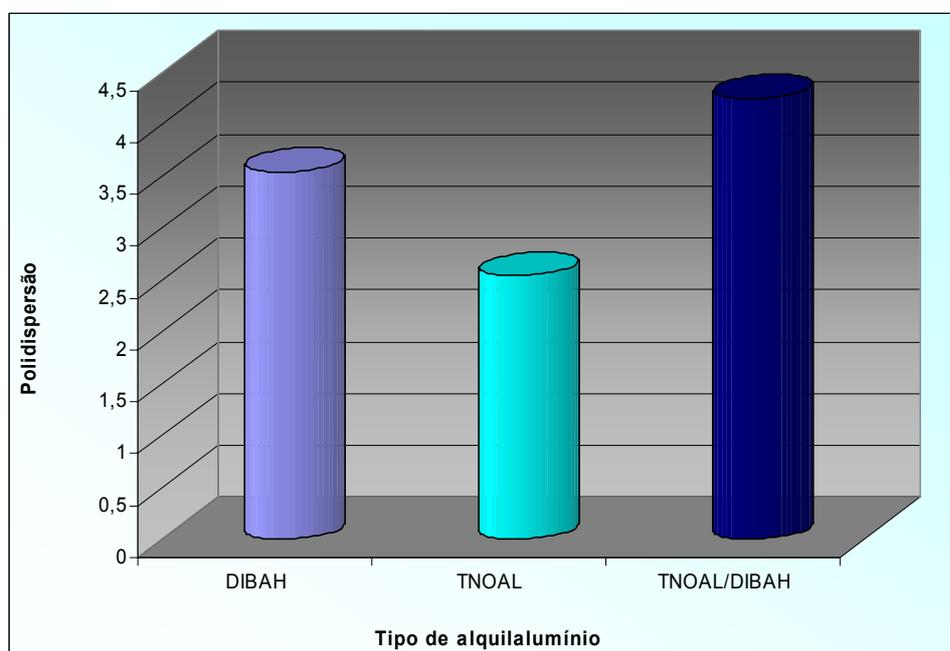


Figura 111: Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TNOAL/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre a polidispersão dos polímeros

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 11/1/3; temperatura de polimerização = 70 ± 3°C; tempo de polimerização = 2 horas

As Figuras 112 e 113 apresentam a influência da composição do catalisador sobre a atividade catalítica. A Figura 112 apresenta esse efeito por meio da evolução da conversão do monômero com o tempo de reação. Foi observado que a atividade catalítica permaneceu praticamente constante para os polímeros produzidos apenas com TNOAL no catalisador e para os polímeros produzidos com sistemas catalíticos obtidos com a mistura dos dois tipos de alquilalumínio. Novamente confirma-se a hipótese de que o TNOAL tenha atuado de uma forma mais acentuada no processo de alquilação, promovendo um aumento na atividade catalítica.

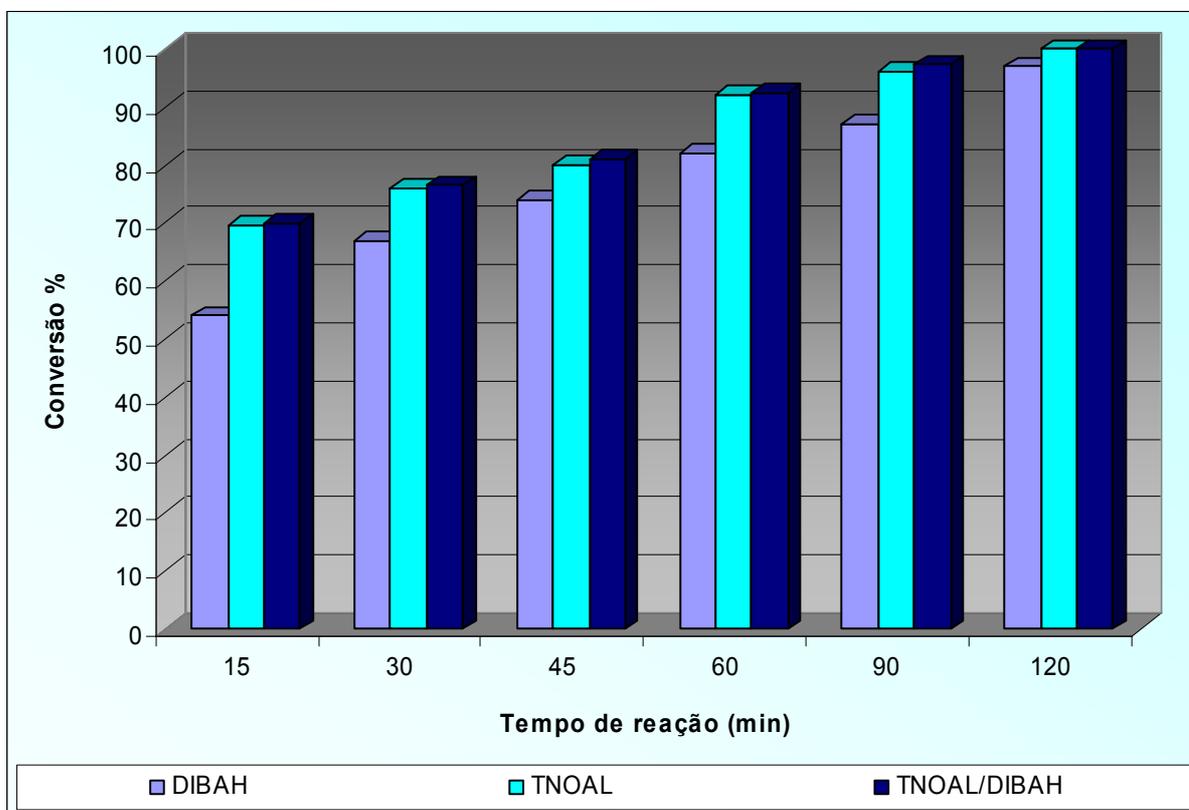


Figura 112: Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TNOAL/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre a conversão da reação

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 11/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

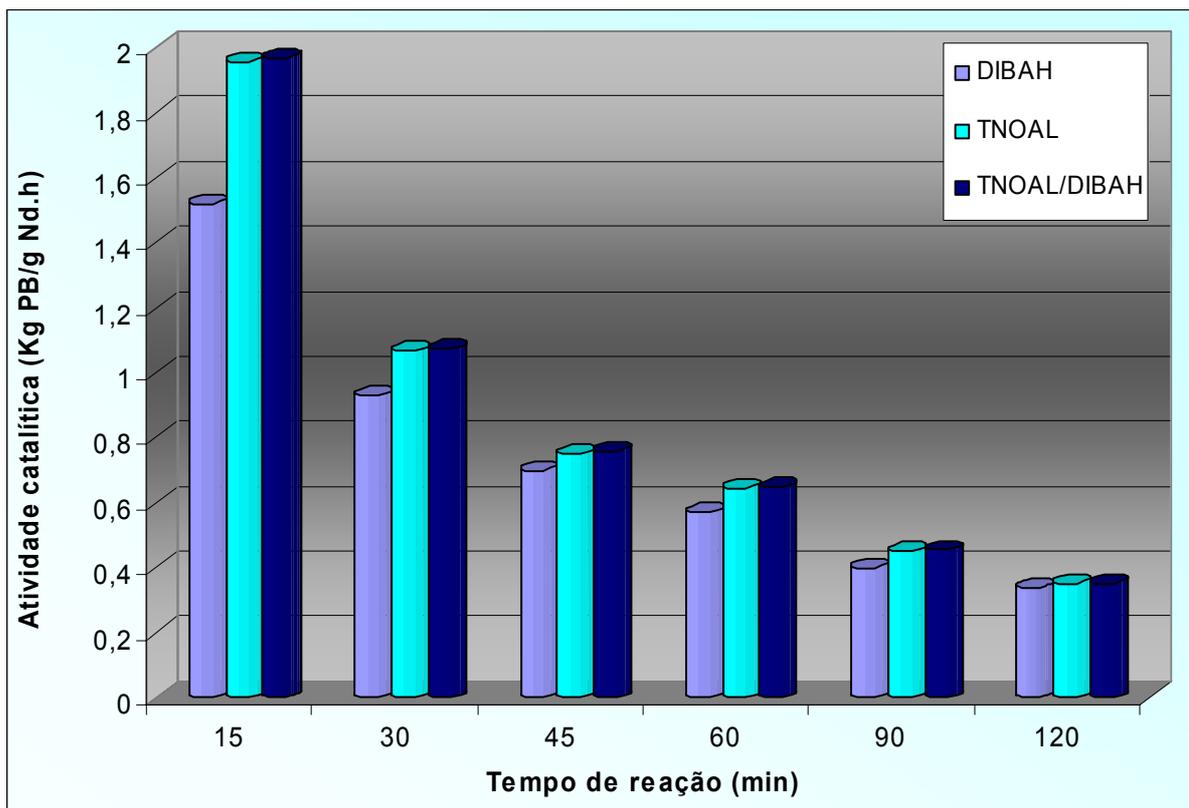


Figura 113: Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TNOAL/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre a atividade catalítica

[Nd] = 0,23 mmol/100gBd; mBd = 42g; razão molar Al/Nd/Cl = 11/1/3; temperatura de polimerização = $70 \pm 3^\circ\text{C}$; tempo de polimerização = 2 horas

6. CONCLUSÕES

1. O sistema catalítico e as condições de reação utilizadas nesta Tese produziram polibutadienos com pesos moleculares na faixa de $0,98 \times 10^5$ a $10,5 \times 10^5$ e com teores de unidades 1,4-*cis* na faixa de 88,2 a 98,7%.
2. Toda a variação ocorrida do teor de unidades 1,4-*cis*, foi sempre compensada por uma variação igual, em sentido contrário, do teor de unidades 1,4-*trans*. O teor de unidades 1,2-vinila permaneceu praticamente constante.
3. O tipo de composto alquilalumínio interfere na estereoespecificidade do catalisador. Verificou-se que, quando se utilizou DIBAH ou TIBA, como agente alquilante, na razão molar Al/Nd = 11/1, os teores de unidades repetitivas 1,4-*cis* foi respectivamente 98,7% e 98,2. Contudo, os teores de unidades repetitivas 1,4-*cis* dos polibutadienos obtidos com TNHAl e TNOAL, na razão molar Al/Nd = 11/1, apresentaram ligeiro decréscimo, 97,6%. Trialquilaluminios de cadeia longa causam uma maior desordem na orientação do monômero, levando a uma diminuição no teor de unidades 1,4-*cis*.
4. O peso molecular foi acentuadamente afetado pela variação do tipo de composto alquilalumínio. Os pesos moleculares dos polímeros quando foram utilizados catalisadores, obtidos em razão molar Al/Nd = 11/1, com TIBA, TNHAl e TNOAL foram acentuadamente mais altos do que aqueles produzidos com o uso do DIBAH. Os hidretos de diisobutilalumínio promovem um maior número de reações de transferência de cadeia do que os compostos trialquilalumínio, produzindo polibutadienos com menor valor de peso molecular.
5. A polidispersão é mais estreita para polibutadienos obtidos com catalisadores baseados em compostos trialquilalumínio, do que para polibutadienos obtidos com catalisadores baseados em DIBAH.
6. Compostos trialquilalumínio promovem um aumento na atividade catalítica quando comparados ao DIBAH. Nesta Tese foi encontrada a seguinte ordem de atividade

catalítica dos compostos alquilalumínio: TNOAL > TNHAL > TIBA > DIBAH, para os catalisadores com razão Al/Nd = 11/1.

7. Verificou-se que o teor de unidades 1,4-*cis* decresce sempre com o aumento da razão molar Al/Nd.

8. Quando se variou a razão molar Al/Nd, dos catalisadores obtidos com TIBA, na faixa de 5/1 a 9/1, o peso molecular dos polímeros obtidos permaneceu praticamente constante, sofreu um aumento para razões molares entre 9/1 e 15/1 e apresentou um decréscimo para valores de razões molares acima de 15.

9. No estudo da variação da razão molar Al/Nd para o TIBA observou-se que em razões molares entre 5 e 11 a polidispersão diminuiu gradativamente, sofrendo um ligeiro aumento para razões molares maiores que 11.

10. Verificou-se que no estudo da variação da razão molar Al/Nd dos compostos trialquilalumínio ocorre uma diminuição na atividade catalítica nas razões molares inferiores a 11/1.

11. No estudo com o TNHAL e TNOAL quando aumentou a razão molar Al/Nd de 5/1 para 7/1 verificou-se que os valores de peso molecular dos polímeros obtidos sofreram um aumento significativo. Entretanto, permaneceram praticamente constantes, entre 7/1 e 15/1, e diminuíram para razões superiores a 5.

12. No estudo da variação da razão molar Al/Nd do TNHAL observou-se que para razões molares entre 5 e 11 a polidispersão diminuiu gradativamente, sofrendo um ligeiro aumento para razões molares maiores que 11.

13. No estudo da variação da razão molar Al/Nd do TNOAL observou-se que a polidispersão foi alta para razão molar 5/1 e diminuiu gradativamente com o aumento dessa razão.

14. No estudo feito com TIBA, TNHAl e TNOAL, com catalisadores obtido em razão molar Al/Nd = 15/1 e Al/Nd = 30, o peso molecular dos polímeros obtidos sofreu um decréscimo acentuado com adição de 1 ml de DIBAH ao solvente da polimerização. Contudo, o peso molecular dos polímeros sofreu apenas um pequeno decréscimo, com o aumento posterior da quantidade de DIBAH adicionado ao solvente da polimerização.

15. Verificou-se no estudo feito com TIBA, TNHAl e TNOAL, com catalisadores obtidos em razões molares Al/Nd = 15/1 e 30, que a polidispersão dos polímeros sofreu um aumento com a adição de DIBAH ao solvente da polimerização.

16. Quando se utilizou TIBA, TNHAl e TNOAL, com catalisadores obtidos em razão molar Al/Nd = 15/1 e 30, a atividade catalítica sofreu um ligeiro aumento com a adição de DIBAH ao solvente de polimerização.

17. No estudo feito com TNHAl, com catalisadores obtidos em razão molar Al/Nd = 5/1, o peso molecular dos polímeros obtidos sofreu um decréscimo acentuado com adição de DIBAH ao solvente da polimerização, a polidispersão sofreu apenas uma ligeira variação e a atividade catalítica aumentou acentuadamente.

18. Os dados obtidos nesta Tese mostram que se for encontrada uma razão ótima entre a concentração de triálquilalumínio utilizado no catalisador pré-formado e a concentração de DIBAH adicionado ao solvente da polimerização é possível regular o peso molecular, a polidispersão e aumentar a atividade catalítica.

19. Quando o catalisador foi pré-formado e envelhecido, com TIBA, TNHAl ou TNOAL e o DIBAH verificou-se que o tipo de triálquilalumínio, influencia ligeiramente a microestrutura dos polibutadienos obtidos. Observou-se que o teor de unidades 1,4-*cis* foi de 97,07% para o TIBA/DIBAH, 98,09% para o TNHAl/DIBAH e 96,64% quando se utilizou o TNOAL/DIBAH na composição do sistema catalítico.

20. O peso molecular e a polidispersão dos polímeros obtidos, com os catalisadores pré-formados e envelhecidos utilizando TIBA, TNHAl ou TNOAL e o DIBAH, mantiveram-se praticamente constantes com a variação do tipo de composto

trialquilalumínio. Para o catalisador com TIBA/DIBAH, o peso molecular ponderal médio dos polímeros foi de $7,20 \times 10^5$, para o TNHAL/DIBAH o valor foi de $7,32 \times 10^5$ e para o TNOAL/DIBAH apresentou o valor de $6,51 \times 10^5$. A atividade catalítica foi ligeiramente maior para os catalisadores com DIBAH e TNOAL.

21. Os dados obtidos nesta Tese indicam que tanto o DIBAH, quanto os compostos trialquialumínio atuam no processo de alquilação. Contudo, quando for utilizada a mistura de dois tipos de alquilalumínio em um mesmo catalisador, sugere-se que o trialquilalumínio tenha atuado mais no processo de alquilação, pois foram produzidos polímeros de mais alto peso molecular e mais alta atividade catalítica.

7. SUGESTÕES

1. Dar prosseguimento ao estudo desenvolvido nesta Tese, a fim de encontrar uma razão ótima entre a concentração de trialquilalumínio utilizado no catalisador pré-formado e a quantidade de DIBAH adicionado ao solvente da polimerização, para que se consiga controlar a polidispersão e obter um polímero com alto teor de unidades 1,4-*cis*.
2. Utilizar outros tipos de compostos trialquilalumínios juntamente com o DIBAH na composição do catalisador pré-formado e envelhecido.
3. Desenvolver um sistema catalítico capaz de introduzir ramificações de forma controlada no polibutadieno alto-*cis*.
4. Utilizar o DIBAH, como agente alquilante, no catalisador pré-formado e adicionar um composto trialquilaluminio no solvente da polimerização.
5. Estudar a síntese de catalisadores à base de neodímio utilizando compostos diferentes do versatato de neodímio utilizado nesta Tese.

8. REFERÊNCIAS

1. INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS

Polybutadiene. Disponível em:

<<http://www.iisrp.com/Polybutadiene>>. Acesso em: 29 mar. 2008.

2. PIRES, N. M. T.; COUTINHO, F.M.B.; COSTA, M.A.S.; SANTA MARIA, L.C.; MELLO, I.L.; NUNES, D.S.S. Principais características do polibutadieno alto-*cis* produzido pela tecnologia de neodímio. **Revista Química Industrial**, v.719, p.15-20, 2002.

3. DREYFUSS, P. Polybutadienes. In: Joseph C. Salamone. **Concise Polymeric Materials Encyclopedia**. London: CRC Press, 1999. p. 1118-1119.

4. BACKLEY, D. C. **Synthetic Rubbers: Their Chemistry and Technology**.

London: Applied Science Publishers, 1983. 372 p.

5. PIRES, N.M.T. **Síntese de polibutadieno com alto teor do Isômero 1,4-*cis* utilizando catalisador Ziegler-Natta**. 1990. 173 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1990. Orientador: Fernanda Margarida Barbosa Coutinho.

6. MONAKOV, Y. B., MARINA, N. G., SABIROV, Z. M. Polymerization of Dienes in the Presence of Lanthanide-Containing Catalysts. **Polymer Science, Series A**, v. 36, nº 10, p. 1404-1420. 1994.

7. YANG, J., TSUTSUI, M., CHEN, Z., BERGBREITER, D. E. New binary lanthanide catalyst for stereospecific diene polymerization. **Macromolecules**, v. 15, p. 230 - 233. 1982.

8. QUIRK, R. P., KELLS, A. M., YUNLU, K., CUIF, J. P. Butadiene polymerization using neodymium versatate-based catalyst: catalyst optimization and effects of water and excess versatic acid. **Polymer**, v. 41, p. 5903-5908. 2000.
9. KWAG, G. A Highly Reactive and Monomeric Neodymium Catalyst. **Macromolecules**, v. 35, p. 4875-4879. 2002.
10. FRAGA, L. A. Produção de Polibutadieno alto-cis com catalisadores à base de lantanídeos. In: Coutinho, F. M. B., (Coord.). **MMP 751 - Seminários de Mestrado**. Rio de Janeiro: IMA/UFRJ, 2001. p. 13 (Seminários de Mestrado IMA/UFRJ).
11. COTTON, F. A., WILKINSON, G., MURILO, C. A., BOCHMANN, M. **Advanced Inorganic Chemistry**, Cap. 19, p.1108-1129. John Wiley & Sons, Inc. 1999.
12. JONES, C. J. **A Química dos Elementos dos Blocos d e f**. Porto Alegre: Bookman, 2002. 184 p.
13. OHLWEILER, Otto Alcides. **Química Inorgânica**, Cap. XIX, p. 705-726. Editora Edgard Blücher, São Paulo. 1972.
14. HOUSECROFT, C. E., SHARPE, A. G. **Inorganic Chemistry**, Cap. 24, p.622-633. Prantice Hall. 2001.
15. COTTON, F. A. **Basic Inorganic Chemistry**, Cap. 26, p.615-621. John Wiley & Sons, Inc. 1995.
16. ZHIQUAN, Shen. Progress in coordination polymerization by rare earth catalyst. **Inorganica Chimica Acta**, v. 140, p. 7-14. 1987.
17. PORRI, L., RICCI, G., SHUBIN, N. Recent developments in lanthanide catalysts for 1,3-diene polymerization. In: **Olefin Polymerization**, American Chemical Society, capítulo 2, p.15-30, 2000.

18. ZHIQUAN, S., JUN, O., FUSONG, W., ZHENIA, H., FUSHENG, Y., BAOGONG, Q. The characteristics of lanthanide coordination catalyst and *cis*-polydienes prepared therewith. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry**, v. 18, p. 3345-3357. 1980.
19. YAHUAN, Q., XIAOJU, W., WEI, Y., YULIANG, L., GUANGQIAN, Y. Synthesis, characterization and catalytic activity of propionamide complexes of rare earth chlorides. **Journal of Rare Earth**, v. 16, n° 4, p. 262 -265.1998.
20. FISCHBACH, A. PERDIH, F. SIRSCH, P., SCHERER, W., ANWANDER, R. Rare-Earth Ziegler-Natta catalyst: carboxylate-alkyl interchange. **Organometallics**, v. 21, n° 22, p.4569-4571, 2002.
21. MARINA, N. G., MONAKOV, Y. B., RAFIKOV, S. R., GADELEVA, K. K. Polymerization of dienes on lanthanide containing catalytic systems. Review. **Polymer Science U.S.S.R.**, v. 26, n° 6, p. 1251-1268. 1984.
22. WILSON, D. J. A Nd-carboxylate catalyst for the polymerization of 1,3-butadiene: The effect of alkylaluminums and alkylaluminum chlorides. **Journal of Polymer Chemistry**, v. 33, n° 16, p. 2505-2513. 1995.
23. FRIEBE, L.; NUYKEN, O.; OBRECHT, W. Neodymium-based Ziegler-Natta catalysts and their application in diene polymerization. **Advances in Polymer Science**, v.204, p.1-154, 2006.
24. MONAKOV, Y. B., MARINA, N. G., SABIROV, Z. M. The nature of active centers and key stages in diene polymerization with Lanthanide catalytic systems. **Polymer Science, Series A**, v. 38, n° 3, p. 232-240. 1996.
25. DOLGOPLOSK, B. A., TINYAKOVA, E. I. The Role of Ziegler-Natta Catalyst in the Synthesis of Stereoregular Polymers of Conjugated Dienes. **Polymer Science, Series A**, v. 36, n° 10, p. 1380 – 1403. 1994.

26. CARBONARO, A., FERRARO, D., BRUZZONE, M. **Process for polymerizing conjugate diolefins, and means suitable for this purpose.** US 4,444,903, 1994.
27. MILLER, J., ILAMADA, T., OZAWA, Y., PAKDEL, P. **Low molecular weight high-cis polybutadienes and their use in high molecular weight-low molecular weight high-cis polybutadiene blends.** US 6,437, 205, 2002.
28. LUO, S., OZAWA, Y., MASSAKI, K., LAWSON, D. **Lanthanide-based catalyst composition for the manufacture of polydienes.** US 6,699,813, 2004.
29. WILSON, D. J. A rare earth catalyst system for the polymerization of 1,3-butadiene: the effect of different carboxylates. **Polymer**, v. 34, n° 16, p. 3504-3508. 1993.
30. BINNEMANS, K., JONGEN, L., BROMANT, C., HINZ, D., MEYER, G. Structure and mesomorphism of neodymium(III) alkanoates **Inorganic Chemistry**, v. 39, p. 5938 – 5945. 2000.
31. MEHROTA, R. C., BOHRA, R. **Metal Carboxylates.** Academic Press Inc. (London) Ltd., 1983.
32. OCZKO, G. Spectroscopic studies of neodymium and erbium fluoroacetate single crystals. **Journal of Macromolecular Structure**, v. 519, p. 131-142. 2000.
33. XU, H. T., ZHENG, N. W., JIN, X. L., YANG, R. Y., LI, Z. Q. A new microporous structure constructed by lanthanide-carboxylate coordination polymer. **Journal of Macromolecular Structure**, v. 654, p. 183-186. 2003.
34. Naphthenic acids. **Encyclopedia of Chemical Technology**, New York: John Wiley Sons, 1967. v. 13, p. 727-734.
35. WILSON, D. J., JENKINS, D. K. Butadiene polymerization using ternary neodymium-based catalyst systems: The effect of catalyst component addition order. **Polymer Bulletin**, v.27, p. 407-411. 1992.

36. WILSON, D. J. Recent advances in the neodymium catalysed polymerization of 1,3-dienes. **Die Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia**, v. 66, p. 273-288. 1993.
37. WILSON, D. J., JENKINS, D. K. Butadiene polymerization using ternary neodymium-based catalyst systems: The effect of Nd:halide ratio and halide type. **Polymer Bulletin**, v. 34, p. 257-264. 1995.
38. KWAG, G. H., LEE, S. H., JANG, Y. C., KIM, A. J. **Monomeric neodymium carboxylate and its use in polymerization of conjugated diene**. US 6,482,930, 2002.
39. KWAG, G. H., LEE, S. H., JANG, Y. C., KIM, A. J. **Novel monomeric neodymium carboxylate and its use in polymerization of conjugated diene**. US 20020173606, 2002.
40. KNAUF, T., BRAUBACH, W. **Catalyst based on rare earth metal compounds** 2002 - US 6,492,476.
41. JENKINS, D. K., ANSELL, P. J. **Polymerization of butadiene**. US 5,017,539, 1991.
42. ANSELL, P. J., WILLIAMS, H. D. **Conjugated diene polymerization**. US 5,686,371, 1997.
43. KNAUF, T. K., OSMAN, A. **Process for polybutadiene production using catalyst with high activity** US 5,428,119, 1995.
44. THROCKMORTON, M. C. **Molecular weight modifier for use with lanthanide and actinide catalyst**. US 4,663,405, 1987.
45. PORRI, L., RICCI, G., ITALIA, S., CABASSI, F. Neodymium catalysts for 1,3-diene polymerization: Influence of the preparation conditions on activity. **Polymer communications**, v. 28, p. 223-226. 1987.

46. CABASSI, F., ITALIA, S., RICCI, G., PORRI, L. **Neodymium catalysts for 1,3-diene polymerization. Some observations on their activity and stereospecificity.** - em Quirk, R. P.; Hoff, R. E.; Klingensmith, G. B.; Tait, P. J. T. & Goodall, B. L. - "Transition metal catalysed polymerizations. Ziegler-Natta and metathesis polymerizations", Cambridge University Press, New York, P. 655-669. 1988.
47. OEHME, A. GEBAUER, U., GEHRKE, K., LECHNER, M. D. The influence of ageing and polymerization conditions on the polymerization of butadiene using a neodymium catalyst system. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 235, p. 121-130. 1996.
48. GEHRKE, K., BOLDT, D., GEBAUER, U., Greifswald & LECHNER, M. D. Einfluß von synthesebedingungen auf malekulare eigenschaften des polybutadiens. **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, v. 49, n° 7, p. 510-513. 1996.
49. PORRI, L., GIARRUSSO, A., RICCI, G. Polymerization of conjugated dialkenes to isotactic and syndiotactic polymers. Effect of ligants on the stereospecificity. **Die Makromolekular Chemie, Macromolecular Symposia**. v. 48/49, p. 239-252. 1991.
50. OEHME, A., GEBAUER, U., GEHRKE, K., LECHNER, M. D., GREIFSWALD, O. Polymerisationszeit und gesamt-katalysatorkonzentration verändern cis-1,4-polybutadien. **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, v. 50, n° 2, p. 82-87. 1997.
51. PORRI, L., RICCI, G., SHUBIN, N. Polymerization of 1,3-dienes with neodymium catalysts. **Macromolecular Symposia**. v. 128, p. 53-61, 1998.
52. NICKAF, J. B., BURFORD, R. P., CHAPLIN, R. P. Kinetics and molecular weights distribution study of neodymium-catalyzed polymerization of 1,3-butadiene. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry**, v. 33, p. 1125-1132. 1995.
53. KWAG, G., LEE, H., KIM, S. Et al. First in-Situ observation of pseudoliving character and active site of Nd-based catalyst for 1,3-butadiene polymerization using

synchrotron X-ray absorption and UV-visible spectroscopies. **Macromolecules**, v. 34, p. 5367-5369. 2001.

54. FRIEBE, L., NUYEKEN, O., WINDISCH, H., OBRECHT, W. Polymerization of 1,3-butadiene initiated by neodymium versatate/diisobutylaluminium hydride/ethylaluminium sesquichloride: Kinetics and conclusions about the reaction mechanism. **Macromolecular Chemistry Physics**, v. 203, n° 08, p. 1055 - 1064. 2002.

55. KWAG, G. New ultra high cis polybutadiene through a novel neodymium catalyst. **Rubber Chemistry and technology**, v. 75, n° 05, p. 907-921. 2002.

56. OZAWA, Y. **Copolymers prepared by using both anionic polymerization techniques and coordination catalyst**. US20030088029, 2003.

57. KNAUF, T., NAUNHEIM, W., WIEMANN, K. **Continuous process for producing elastomers**. US 6,521,720, 2003.

58. KOBAYASHI, E., HAYASHI, N., AOSHIMA, S., FURUKAWA, J. Homo- and copolymerization of butadiene and styrene with Neodymium Tricarboxylate Catalyst. **Journal of Polymer Science: Part A : Polymer Chemistry**, v. 36, p. 241-247. 1998.

59. PIRES, N. M. T, NICOLINE, L. F., LIRA, C. H., ALBUQUERQUE, C. C. R., COUTINHO, P. L. A. **Process for preparing and using neodymium neodecanoate**. US 6,482,906, 2002.

60. KWAG, G., LEE, J., BAE, C., LEE, S. N. Living and non-living Ziegler-Natta catalyst: electronic properties of active site. **Polymer**, v. 44. p. 6555-6558. 2003.

61. MONAKOV, Y. B., MARINA, N. G. The main regularities of diene polymerization with the lanthanid metal-complexes catalysts. **Polymer**, v. 34, p. 263-270. 1989.

62. IOVU, H., HUBCA, G., RACOTI, D., HURST, J.S. Modelling of butadiene and

isoprene polymerization processes with a binary neodymium-based catalyst.

European Polymer Journal, v. 35, p. 335-344, 1999.

63. SABIROV, Z.M., MINCHENKOVA, N.K., URAZBAEV, V.N., MONAKOV, Y.B. The mechanism of butadiene polymerization with the catalytic system $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBP} \cdot (\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$, **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry** v. 31, p. 2419-2421, 1993.

64. MONAKOV, Y.B., SABIROV, Z.M., URAZBAEV, V.N., EFIMOV, V.P., Relationship between the stereospecificity of lanthanide catalysts and the structures of active sites and dienes, the nature of a cocatalyst, and preparation conditions. **Kinetics and Catalysis**, v. 42, n. 3, p. 310-316, 2001.

65. ALLINGER, N. L., CAVA, M. P., JONGH, D. C., JOHNSON, C. R., LEBEL, N. A., STEVENS, C. L. **Organic Chemistry**. Worth Publishers, Inc. New York. 1976.

66. EVANS, W. J., ANWANDER, R., ZILLER, J. W. Inclusion of Al_2Me_6 in crystalline lattice of organometallic complexes $\text{LnAl}_3\text{Me}_{12}$. **Organometallics**, v. 14, p. 1107 – 1109. 1995.

67. KLIMPEL, M. G., ANWANDER, R., TAFIPOLSKY, M., SCHERER, W. Peralkylated ytterbium(II) aluminate complexes YbAl_2R_8 . New insights into the nature of aluminate coordination. **Organometallics**, v. 20, p. 3983-3992. 2001.

68. JENKINS, D. K. Butadiene polymerization with a rare earth compound using a magnesium alkyl cocatalyst: 1. **Polymer**, v. 26, p. 147-151. 1985.

69. JENKINS, D.K. A rare earth catalyst for diene polymerization based on butyl lithium. **Polymer**, v.3, n.1, p.156-160, 1992.

70. TAUBE, R., MAIWALD, S., SIELER, J. Komplexkatalyse LVII. Vereinfachte synthese des $\text{Nd}(\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ nach der Grignard-methode und darstellung der neuen allylneodym(III)-Komplexe $[\text{Nd}(\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{-C}_3\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2]$ und $[\text{Nd}(\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{THF})_5]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. THF als präkatalysatores für die stereospezifische

butadienepolymerisation. **Journal of Organometallics Chemistry**, v. 621, p. 327-336, 2001.

71. MONAKOV, Y. B., MARINA, N. G., SABIROV, Z. M. The Influence of the Structure of the Organoaluminium Component on the Polymerization of Dienes in the Presence of Lanthanoid-Containing Catalytic Systems. **Polymer Science, Series A**, v. 36, n° 3, p. 309-313. 1994.

72. MUNIROV, Y. B., MONAKOV, Y. B. Lanthanide complexes with different ligands used to catalyze diene polymerization. **Inorganica Chimica Acta**, v. 140, p. 25-27.

73. OEHME, A., GEBAUER, U., GEHRKE, K. Homopolymerization and copolymerization of butadiene with a neodymium catalyst. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 82, p. 83-91. 1993.

74. HSIEH, H. L., YEH, H. C. G. Polymerization of butadiene and isoprene with lanthanid catalyst; characterization and properties of homopolymers and copolymers. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 58, p. 117-145. 1985.

75. QUIRK, R. P., KELLS, A. M. Polymerization of butadiene using neodymium versatate-based catalyst systems: preformed with SiCl_4 as halide source. **Polymer International**, v. 49, p. 751-756. 2000.

76. MAZZEI, A. Synthesis of polydienes of controlled tacticity with new catalytic systems. **Makromolekular Chemie**, v. 4, p. 61-72. 1981.

77. KOZLOV, V. G., SIGAEVA, N. N., NEFEDIEV, K. V., SAVEL' EVA, I. G., MARINA, N. G., MONAKOV, Y. B. The effect of the nature of organoaluminium compound and the catalytic system preparation procedure on molecular characteristics of 1,4-cis-polybutadiene. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 32, p. 1237-1242. 1994.

78. WITTE, J. Fortschritte bei der homopolymerisation von diolefinen mit metallorganischen katalysatoren. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 94, p. 119-146. 1981.
79. THROCKMORTON, M. C. Comparison of cerium and other transition metal catalyst systems for preparing very high 1,4-polybutadiene. **Kautschuk und Gummi Kunststoffe**, v. 22, p. 293-297. 1969.
80. PORRI, L., GIARRUSSO, A., RICCI, G. Mechanism of the estereospecific polymerization of conjugated dienes: new insights and open questions. **Polymer Science, Series A**, v. 36, nº 10, p. 1421-1432. 1994.
81. NICKAF, J. B.; BURFORD, R. P.; CHAPLIN, R. P. Kinetics and molecular weights distribution study of neodymium-catalyzed polymerization of 1,3-butadiene. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 33, p. 1125-1132, 1995.
82. ROCHA, T. C. J., SOARES, B. G., COUTINHO, F. M. B., COSTA, M. A. S. Efeito de doadores de elétrons na polimerização de butadieno com catalisadores à base de neodímio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 39-45. 2005.
83. PIRES, N.M.T. **Estudo de sistemas catalíticos à base de neodímio para a produção de polibutadieno alto-*cis***. 2004. 168 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004. Orientadores: Fernanda Margarida Barbosa Coutinho, Bluma Güenther Soares e Marcos Antonio da Silva Costa.
84. PROß, A.; MARQUARDT, P., REICHERT, K.H.; NENTWIG, W.; KNAUF T. Modelling the polymerization of 1,3-butadiene in solution with a neodymium catalyst. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 211, p. 89-101, 1993. (1993);
85. YUZHEN, L.; SHOUXIN, Z.; XICHUN, L. Polybutadiene with high

stereospecificity. **Chinese Journal of Applied Chemistry**, v. 4, p.13-17, 1987. Abstract.

86. SCHRÖDER, E., MÜLLER, G., ARNDT, K.F. **Polymer Characterization**. Munich, Hanser Publishers, 1989, cap.3.

87. SMITH, B. **Infrared Spectral Interpretation**. CRC Press, London, 1999.

88. BINDER, J.L. Infrared spectra of polybutadienes. **Journal of Polymer Science: Part A**, v.3, p.1587-1599, 1965.

89. DONG, W., YANG, J., SHAN, C., PANG, S., HUANG, B. Butadiene polymerization initiated by polynuclear Nd-Al dimetallic complex. Influence of different aluminum alkyls. **Cuihua Xuebao**, v. 18, n. 3, p. 234-237, 1997.

90. FRIEBE, I., WINDISCH, H., NUYKEN, O., OBRECHT, W. Polymerization of 1,3-butadiene initiated by neodymium versatate / triisobutylaluminium / ethylaluminium sesquichloride: Impact of the alkylaluminium cocatalyst component. **Journal of Macromolecular Science**, v. A41, n. 3, p. 245-256, 2004.

91. SIGAEVA, N. N., USMANOV, T. S., ZAIKOV, G. E., MONAKOV, Y. B. The nature of the organoaluminum compound and the kinetic heterogeneity of active sites in lanthanide-based diene polymerization. **Journal of Polymer Science**, v.89, p.674-685, 2003.

92. SIGAEVA, N. N., USMANOV, T. S., BUDTOV, V. P., SPIVAK, S. I., ZAIKOV, G. E., MONAKOV, Y. B. The influence of the nature of the organoaluminum compound on the kinetic heterogeneity of active sites in lanthanide-based diene polymerization. **Journal of the Balkan Tribological Association**, v.8, (3-4), p.198-214, 2002.

93. SIGAEVA, N. N., USMANOV, T. S., BUDTOV, V. P., MONAKOV, Y. B. Effect of organoaluminum compound on kinetic nonuniformity and structure of active centers of neodymium catalytic systems in butadiene polymerization. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 74, n. 7, p. 1141-1146, 2001.

94. SYLVESTER, G.; WIEDER, W. Synthesis of Elastomers with strain-induced crystallization. In: **ACS Symposium Series: Elastomers and Rubber Elasticity**. Washington: ACS, 1982. n.193, p. 57-72.
95. OEHME, A.; GEBAUER, U.; GEHRKE, K. Homopolymerization and copolymerization of butadiene with a neodymium catalyst. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 82, p. 83-91, 1993.
96. HSIEH, H.L.; YEH, H.C. Mechanism of rare-earth catalysis in coordination polymerization. **Industrial and Engineering Chemistry. Product Research and Development**, v.25, n.3, p.456-463, 1986.
97. THIELE, S. K. H, WILSON, D. R. **Macromolecular Science Polymer Reviews**, v. 43, n. p. 581.
98. MAIWALD, S., SOMMER, C., MÜLLER, G., TAUBE, R. Highly active single-site catalyst for the 1,4-*cis* polymerization of butadiene from allylneodymium (III) chlorides and trialkylaluminiums – A contribution to the activation of tris(allyl)neodymium(III) and the further elucidation of the structure-activity relationship. **Macromolecular Chemistry and Physic**, v. 203, n. 7, p. 1029-1039.
99. RICCI , G.; ITALIA, S.; CABASSI, F.; PORRI, L. Neodymium catalysts for 1,3-diene polymerization: Influence of the preparation conditions on activity. **Polymer Communications**, v. 28, p. 223-226, Aug. 1987.
100. RICCI, G., ITALIA, S., GIARRUSSO, A., PORRI, L. Polymerization of 1,3-dienes with the soluble catalyst system methylaluminoxanes-[CpTiCl₃]. Influence of monomer structure on polymerization stereospecificity. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 451, p. 67-72, 1993.
101. KWAG, G., KIM, P., HAN, S., CHOI, H. Ultra high *cis* polybutadiene by monomeric neodymium catalyst and its tensile and dynamic properties. **Polymer**, v.46, p.3782-3788, 2005.

102. KWAG, G., KIM, D., LEE, S., BAE, C. Morphology and activity of nanosized NdCl_3 catalyst for 1,3-butadiene polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v.97, p.1279-1283, 2005.
103. XIANZHONG, J., SHUFEN, P., YULIANG, L., JUN, O. Living polymerization of butadiene by rare earth coordination catalyst. **Scientia Sinica**, v. 29, p. 8-17, 1986.
104. PORRI, L.; GIARRUSSO, A. Conjugated Diene Polymerization. In: EASTMOND, G. C. *et al.* **Comprehensive Polymer Science: The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers**. New York: Pergamon Press, 1989. v.4, p.53-108.
105. ROCHA, T.C.J. **Efeito de doadores de elétrons na polimerização de butadieno com catalisadores à base de neodímio**. 2004. 150 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004. Orientadores: Fernanda Margarida Barbosa Coutinho, Bluma Güenther Soares e Marcos Antonio da Silva Costa.
106. KAITA, S., YAMANAKA, M., HORIUCHI, A.C., WAKATSUKI, Y. Butadiene polymerization catalyzed by lanthanide metallocene-alkylaluminum complexes with cocatalysts: metal-dependent control of 1,4-cis/trans stereoselectivity and molecular weight. **Macromolecules**, v.39, p.1359-1363, 2006.
107. GAO, W., CUI, D. Highly *cis*-1,4 Selective Polymerization of Dienes with Homogeneous Ziegler-Natta Catalysts Based on NCN-Pincer Rare Earth Metal Dichloride Precursors. **Journal American Chemical Society**, v.130, n. 4, p. 4984 - 4991, 2008.
108. FRIEBE, L., NUYKEN, O., WERNER, O. A comparison of neodymium versatate, neodymium neopentolate and neodymium bis(2-ethylhexyl)phosphate in ternary Ziegler type catalyst systems with regard to their impact on the polymerization of 1,3-butadiene. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 42, n. 7, p. 839-851. 2005.

109. FRIEBE, L., MUELLER, J. M., NUYKEN, O., WERNER, O. Molar mass control by diethyl zinc in the polymerization of butadiene initiated by the ternary catalyst system neodymium versatate/diisobutylaluminum hydride/ethylaluminum sesquichloride. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 43, n. 1, p. 11-22. 2005.
110. Ferreira, L. C., Pinto, J. C., Nele, M., Costa, M. A. S., Santa Maria, L. C., Pires, N. M. T. Control of the molecular weight distribution of polybutadiene produced with Nd catalyst. **4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering**. Empromer. RJ. Brasil. 2005.
111. STAUFFER CHEMICAL COMPANY. **Manual de Produto**: Aluminum Alkyls, Westport, 1976.
112. MELLO, I.L. **Efeito do solvente na polimerização de 1,4-*cis* de 1,3-butadieno com catalisadores à base de neodímio**. 2003. 130 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003. Orientadores: Fernanda Margarida Barbosa Coutinho, Bluma Güenther Soares e Luiz Claudio de Santa Maria
113. JIANG, Liansheng; ZHANG, Xuequan; DONG, Weimin; LIU, Xichun; BI, Jifu. **Methods for preparing a rare-earth *cis*-1,4-polybutadiene rubber with a controlled molecular weight distribution**. USA n. US20050113544, 26 maio 2005.
114. DONG, W., ENDO, K., TOSHIO, M. Effect of *tert*-butyl chloride on the isoprene polymerization with neodymium isopropoxide/diisobutylaluminum hydride and neodymium isopropoxide/methylaluminoxane catalysts. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 204, n. 1, p. 104-110, 2003.
115. MELLO, I.L. **Estudo do envelhecimento de sistemas catalíticos Ziegler-Natta à base de neodímio para a polimerização de 1,3-butadieno**. 2007. 245 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro,

Rio de Janeiro, 2007. Orientadores: Fernanda Margarida Barbosa Coutinho e Bluma Güenther Soares.

116. AMINOVA, G. A., MANUIKO, G. V., IGNASHINA, T. V., BRONSKAYA, V. V., KHARITONOVA, N. E., D'YAKONOV G. S., ARKHIREEV, V. P. Optimal parameters of butadiene polymerization in the synthesis of rubber on a neodymium-containing catalytic system. **Theoretical Foundations of Chemical Engineering**, v. 40, n. 1, p.59-67, 2006.

117. BONNET, F., VISSEAU, M., BAUDRY, D.B. New divalent samarocenes for butadiene polymerization: influence of the steric effect and the electron density on the catalytic activity. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.689, p.264-269, 2004.

118. DESTRI, S.; GALLAZZI, M.C.; GIARRUSSO, A.; PORRI, L. On the Stereochemistry of monomer insertion in the 1,4-polymerization of conjugated diolefins. **Makromolekulare Chemie, Rapid Communications**, v.1, p.293-296, 1980.

119. DOLGOPLOSK, B.A.; TINYAKOVA, Y.I. The nature of the active centres and the mechanism of coordination polymerization. Review-I. The nature of the active centres in stereospecific polymerization of dienes and the mechanism of stereoregulation. **Polymer Science U.S.S.R.**, v.19, n.11, p.2805-2833, 1998.

120. DOLGOPLOSK, B.A., TINYAKOVA, E.I. The role of Ziegler-Natta catalysts in the synthesis of stereoregular polymers of conjugated dienes. **Polymer Science, Series A**, v.10, n.10, p.1380-1403, 1994.

121. DUVAKINA, N.V.; MONAKOV, Y.B. Unusual influence of the preparation conditions of neodymium-magnesium catalyst systems on their stereospecificity in butadiene polymerization. **Doklady Chemistry**, v.384, n.1-3, p. 129-131, 2002.

122. PIRES, N. M. T., COUTINHO, F. M. B., COSTA, M. A. S. Synthesis and characterization of high *cis*-polybutadiene: influence of monomer concentration and reaction temperature. **European Polymer Journal**, 40, p. 2599–2603, 2004.

123. PORRI, L.; GIARRUSSO, A.; SHUBIN, N.; LU, Z.; RICCI, G. Recent developments in lanthanide catalysts for the *cis*-1,4 polymerization of 1,3-dienes. **Polymer Preprints**, Division of Polymer Chemistry, American Chemical Society, v.39, n.1, p.214-215, 1998.

124. GEHRKE, K.; KRÜGER, G.; GEBAUER, U.; LECHNER, M.D. Polymerization of butadiene with the catalyst system $\text{Nd}(\text{oct})_3/\text{Al}(\text{i-but})_2\text{Cl}/\text{Al}(\text{i-but})_3$, **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, v. 49, n. 11, p. 760-765, 1996

125. DOLGOPLOSK, B.A.; TINYAKOVA, Y.I. The nature of the active centres and the mechanism of coordination polymerization. Review-I. The nature of the active centres in stereospecific polymerization of dienes and the mechanism of stereoregulation. **Polymer Science U.S.S.R.**, v.19, n.11, p.2805-2833, 1998.

9. ÍNDICE DE FIGURAS

1 - Banda de rodagem de pneus	1
2 - Influência do lantanídeo na atividade catalítica de dienos	10
3 - Natureza iônica da ligação entre o carboxilato e o metal (sódio)	13
4 - Interação unidentada entre o carboxilato e o metal (lítio)	13
5 - Quelatos bidentados entre o carboxilato e o metal	14
6 - Coordenação em forma de ponte entre o metal e o carboxilato	15
7 - Estrutura dos carboxilatos de Nd mais utilizados na síntese do catalisador versatato de neodímio (NdV), octanoato de Nd (NdO), isooctanoato de Nd (Nd <i>i</i> O) e naftenato de Nd (NdN)	16
8 - Comparação da conversão entre o versatato (-Δ-) e o naftenato (-□-) (sistema catalítico Nd(Carboxylato) ₃ /DIBAH/cloreto de <i>t</i> -butila) na polimerização de 1,4- <i>cis</i> de butadieno	18
9 - Síntese do carboxilato	20
10 - Estruturas representativas dos compostos de neodecanoato de Nd	26
11 - Mecanismo de ativação e propagação com o catalisador à base de neodecanoato	27
12 - Estrutura representativa para o Nd(neodecanoato) ₃ ·(ácido neodecanóico)	28
13 - Mecanismos de ativação e propagação do catalisador com NDH	28
14 - Estruturas propostas por Friebe para possíveis reações entre um alquilalumínio (DIBAH) e o carboxilato de neodímio (versatato de neodímio)	30
15 - Estrutura proposta para o centro ativo	31
16 - Estruturas propostas para o centro ativo segundo Monakov	32
17 - Trimetilalumínio dimericamente associado	33
18 - Estrutura do grupo η ₃ – butenila	37
19 - Equilíbrio <i>anti</i> - <i>sin</i> das formas isoméricas do grupo η ₃ – butenila	38
20 - Formação de unidades 1,4- <i>cis</i> e 1,4- <i>trans</i> do polibutadieno	39
21 - Representação da reação de transferência de cadeia com o composto alquilalumínio	41
22 - Soluções de alquilalumínio e cloreto de <i>t</i> -butila	52
23 - Aparelhagem utilizada na síntese do catalisador	53
24 - Solução límpida do catalisador de coloração lilás	53

25 - Vista lateral do reator de polimerização	55
26 - Vista frontal do reator de polimerização	55
27 - Planta de polimerização	56
28 - Vaso para adição do catalisador	57
29 - Transferência do polímero para o sistema de terminação da polimerização	58
30 - Aparelhagem utilizada na etapa de terminação da reação de polimerização	58
31 - Aparelhagem utilizada na coagulação do polímero	59
32 - Coagulação do polímero	60
33 - Polímero seco	61
34 - Influência do tipo de alquilalumínio sobre o peso molecular ponderal médio (Mw) dos polibutadienos	69
35 - Influência do tipo de alquilalumínio sobre a conversão da reação de polimerização	70
36 - Influência do tipo de alquilalumínio sobre a atividade catalítica	71
37 - Representação em 3D da influência do tipo de alquilalumínio sobre a atividade catalítica	72
38 - Influência da razão molar Al/Nd sobre a microestrutura dos polibutadienos produzidos com TIBA	74
39 - Polimerização de butadieno por meio da inserção 1,2 ou 1,4 com catalisadores Ziegler-Natta à base de Nd	75
40 - Influência da razão molar Al/Nd para o TIBA sobre o peso molecular ponderal médio (Mw) dos polibutadienos	76
41 - Influência da razão molar Al/Nd para o TIBA sobre a polidispersão dos polímeros	77
42 - Influência da razão molar para o TIBA sobre a conversão da reação de polimerização	78
43 - Influência da razão molar para o TIBA sobre a atividade catalítica	79
44 - Influência da razão molar Al/Nd para o TNHAl sobre a microestrutura dos polibutadienos produzidos	81
45 - Influência da razão molar Al/Nd para o TNHAl sobre o teor de unidades 1,4- <i>cis</i> dos polibutadienos produzidos	82
46 - Influência da razão molar Al/Nd para o TNHAl sobre o peso molecular ponderal médio (Mw) do polímero	83
47 - Representação em colunas da influência da razão molar Al/Nd para o	

TNHAL sobre a polidispersão do polímero	84
48 - Influência da razão molar Al/Nd para o TNHAL sobre a conversão da reação de polimerização	85
49 - Influência da razão molar Al/Nd para o TNHAL sobre a atividade catalítica	86
50 - Influência da razão molar Al/Nd para o TNOAL sobre a microestrutura dos polibutadienos produzidos	88
51 - Influência da razão molar Al/Nd para o TNOAL sobre o teor de unidades 1,4- <i>cis</i> dos polibutadienos produzidos	89
52 - Influência da razão molar Al/Nd para o TNOAL sobre o peso molecular ponderal médio (Mw) do polímero	90
53 - Representação em colunas da influência da razão molar Al/Nd para o TNOAL sobre a polidispersão do polímero	91
54 - Influência da razão molar para o TNOAL sobre a conversão da reação de polimerização	92
55 - Influência da razão molar para o TNOAL sobre a atividade catalítica	93
56 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TIBA em razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre a microestrutura dos polibutadienos produzidos	95
57 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TIBA em razão molar Al/Nd = 30/1 como cocatalisador, sobre a microestrutura dos polibutadienos produzidos	96
58 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TIBA em razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre o teor de unidades 1,4- <i>cis</i> dos polibutadienos produzidos	97
59 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TIBA em razão molar Al/Nd = 30/1 como cocatalisador, sobre o teor de unidades 1,4- <i>cis</i> dos polibutadienos produzidos	97
60 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TIBA em razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre o peso molecular ponderal médio (Mw) do polímero	98
61 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TIBA em razão molar Al/Nd = 30/1 como cocatalisador, sobre o peso molecular ponderal médio (Mw) do polímero	99
62 - Representação da reação de transferência de cadeia do Nd com o DIBAH	

e o TIBA	100
63 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TIBA em razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre a polidispersão do polímero	101
64 - Forma trimérica dos hidretos de alquilalumínio	101
65 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TIBA em razão molar Al/Nd = 30/1 como cocatalisador, sobre a polidispersão do polímero	102
66 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TIBA na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre a conversão da reação de polimerização	103
67 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TIBA na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre a atividade catalítica nos primeiros 15 minutos de reação	104
68 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TIBA na razão molar Al/Nd = 30/1 como cocatalisador, sobre a conversão da reação de polimerização	105
69 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TIBA na razão molar Al/Nd = 30/1 como cocatalisador, sobre a atividade catalítica nos primeiros 15 minutos de reação	106
70 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 5/1 como cocatalisador, sobre a microestrutura dos polibutadienos produzidos	108
71 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL com razão molar Al/Nd = 5/1 como cocatalisador, sobre o teor de unidades 1,4- <i>cis</i> dos polibutadienos produzidos	108
72 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 5/1 como cocatalisador, sobre peso molecular ponderal médio dos polibutadienos produzidos	109
73 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 5/1 como cocatalisador, sobre a conversão da reação	110
74 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando	

TNHAL na razão molar Al/Nd = 5/1 como cocatalisador, sobre a atividade catalítica	111
75 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 5/1 como cocatalisador, sobre a polidispersão do polímero	112
76 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre a microestrutura dos polibutadienos produzidos	113
77 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 30/1 como cocatalisador, sobre a microestrutura dos polibutadienos produzidos	114
78 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre o teor de <i>cis</i> dos polibutadienos produzidos	115
79 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 30/1 como cocatalisador, sobre o teor de <i>cis</i> dos polibutadienos produzidos	116
80 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre o peso molecular ponderal médio (Mw) do polímero	117
81 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 30/1 como cocatalisador, sobre o peso molecular ponderal médio (Mw) do polímero	117
82 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre a polidispersão do polímero	118
83 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 30/1 como cocatalisador, sobre a polidispersão do polímero	119
84 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre a conversão da reação de polimerização	120
85 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre a atividade	

catalítica nos primeiros 15 minutos de reação	121
86 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 30/1 como cocatalisador, sobre a conversão da reação de polimerização	122
87 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 30/1 como cocatalisador, sobre a atividade catalítica nos primeiros 15 minutos de reação	123
88 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNOAL na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre a microestrutura dos polímeros produzidos	124
89 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNHAL na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre o peso molecular ponderal médio (Mw) do polímero	125
90 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNOAL na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre a polidispersão do polímero	126
91 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNOAL na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre a conversão da reação de polimerização	127
92 - Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização, utilizando TNOAL na razão molar Al/Nd = 15/1 como cocatalisador, sobre a atividade Catalítica	128
93 - Influência do emprego de dois tipos de alquilalumínio como cocatalisador, sobre a microestrutura dos polímeros produzidos	130
94 - Influência do emprego de dois tipos de alquilalumínio como cocatalisador, sobre o teor de unidades 1,4- <i>cis</i> dos polímeros produzidos	131
95 - Influência do emprego de dois tipos de alquilalumínio como cocatalisador, sobre o peso molecular ponderal médio (Mw) dos polímeros produzidos	132
96 - Influência do emprego de dois tipos de alquilalumínio como cocatalisador, sobre a polidispersão dos polímeros produzidos	133
97 - Influência do emprego de dois tipos de alquilalumínio como cocatalisador, sobre a atividade catalítica dos polímeros produzidos	134
98 - Influência do emprego de dois tipos de alquilalumínio como cocatalisador, sobre a conversão da reação de polimerização	135

- 99 - Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TIBA/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre o teor de *cis* dos polímeros 137
- 100 - Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TIBA/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre o peso molecular ponderal médio (Mw) dos polímeros 137
- 101 - Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TIBA/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre a polidispersão dos polímeros 138
- 102 - Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TIBA/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre a conversão da reação 139
- 103 - Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TIBA/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre a atividade catalítica 140
- 104 - Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TNHAL/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre o teor de *cis* dos polímeros 141
- 105 - Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TNHAL/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre o peso molecular ponderal médio (Mw) dos polímeros 142
- 106 - Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TNHAL/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre a polidispersão dos polímeros 142
- 107 - Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TNHAL/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre a conversão da reação 143
- 108 - Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TNHAL/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre a atividade catalítica 144
- 109 - Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TNOAL/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre o teor de *cis* dos polímeros 145

- 110 - Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TNOAL/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre o peso molecular ponderal médio (Mw) dos polímeros 146
- 111 - Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TNOAL/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre a polidispersão dos polímeros 146
- 112 - Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TNOAL/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre a conversão da reação 147
- 113 - Comparação entre o emprego de catalisadores preparados com a mistura TNOAL/DIBAH e catalisadores produzidos com apenas um tipo de alquilalumínio sobre a atividade catalítica 148

10. ÍNDICE DE TABELAS

1 - Propriedades dos átomos e íons dos lantanídeos	6
2 - Microestrutura de polibutadienos produzidos com sistemas catalíticos à base de diferentes cloretos lantanídicos (LnCl_3)	10
3 - Indústrias produtoras de polibutadieno, através de catalisadores a base de neodímio	12
4 - Dados de Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) para polibutadienos produzidos com sistemas catalíticos preparados a partir de diferentes tipos de ácidos carboxílicos	23
5 - Microestrutura dos polibutadienos obtidos após 4 horas de polimerização, usando diferentes tipos de ácidos carboxílicos na preparação do catalisador	25
6 - Atividade catalítica da polimerização de 1,3-butadieno com catalisadores à base de Nd	29
7 - Propriedades dos polibutadienos produzidos com sistemas catalíticos preparados a partir de diferentes tipos de compostos alquilalumínio	36
8 - Variação do tipo de composto alquilalumínio e da razão molar do Al/Nd	46
9 - Adição de DIBAH ao solvente da polimerização	47
10 - Síntese do catalisador com dois tipos de alquilalumínio	47
11 - Absortividades molares	63
12 - Influência do tipo de alquilalumínio sobre a microestrutura dos polibutadienos obtidos	67
13 - Influência do tipo de alquilalumínio sobre o peso molecular e a polidispersão dos polibutadienos obtidos	69
14 - Influência da razão molar Al/Nd para o TIBA sobre a microestrutura dos polibutadienos obtidos	73
15 - Influência da razão molar para o TNHAl sobre as propriedades dos polibutadienos obtidos	81

11. ANEXOS

Anexo 1 – Espectroscopia na região do infravermelho dos polibutadienos obtidos no estudo do efeito do tipo de composto alquilalumínio na razão molar Al/Nd =11/1

Anexo 2 – Curvas de cromatografia de exclusão por tamanho dos polibutadienos obtidos no estudo do efeito do tipo de composto alquilalumínio na razão molar Al/Nd =11/1

Anexo 3 – Espectroscopia na região do infravermelho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da razão molar Al/Nd para o TIBA

Anexo 4 – Curvas de cromatografia de exclusão por tamanho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da razão molar Al/Nd para o TIBA

Anexo 5 – Espectroscopia na região do infravermelho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da razão molar Al/Nd para o TNHAl

Anexo 6 – Curvas de cromatografia de exclusão por tamanho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da razão molar Al/Nd para o TNHAl

Anexo 7 – Espectroscopia na região do infravermelho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da razão molar Al/Nd para o TNOAl

Anexo 8 – Curvas de cromatografia de exclusão por tamanho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da razão molar Al/Nd para o TNOAl

Anexo 9 – Espectroscopia na região do infravermelho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da adição de DIBAlH ao solvente da polimerização utilizando TIBA como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 15/1

Anexo 10 – Curvas de cromatografia de exclusão por tamanho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da adição de DIBAlH ao solvente da polimerização utilizando TIBA como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 15/1

Anexo 11 – Espectroscopia na região do infravermelho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TIBA como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 30/1

Anexo 12 – Curvas de cromatografia de exclusão por tamanho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TIBA como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 30/1

Anexo 13 – Espectroscopia na região do infravermelho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TNHALL como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 5/1

Anexo 14 – Curvas de cromatografia de exclusão por tamanho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TNHALL como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 5/1

Anexo 15 – Espectroscopia na região do infravermelho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização Utilizando TNHALL como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 15/1

Anexo 16 – Curvas de cromatografia de exclusão por tamanho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TNHALL como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 15/1

Anexo 17 – Espectroscopia na região do infravermelho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TNHALL como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 30/1

Anexo 18 – Curvas de cromatografia de exclusão por tamanho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TNHALL como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 30/1

Anexo 19 – Espectroscopia na região do infravermelho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização Utilizando TNOAL como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 15/1

Anexo 20 – Curvas de cromatografia de exclusão por tamanho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TNOAL como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 15/1

Anexo 21 – Espectroscopia na região do infravermelho dos polibutadienos obtidos no estudo da mistura de dois tipos de alquilalumínio na síntese do catalisador da adição

Anexo 22 – Curvas de cromatografia de exclusão por tamanho dos polibutadienos obtidos no estudo da mistura de dois tipos de alquilalumínio na síntese do catalisador da adição

Anexo 1 – Espectroscopia na região do infravermelho dos polibutadienos obtidos no estudo do efeito do tipo de composto alquilalumínio na razão molar Al/Nd =11/1

Polibutadieno	Alquilalumínio
PBT 51	DIBAH
PBT 112	TIBA
PBT 55	TNHAL
PBT 160	TNOAL

Anexo 2 – Curvas de cromatografia de exclusão por tamanho dos polibutadienos obtidos no estudo do efeito do tipo de composto alquilalumínio na razão molar Al/Nd =11/1

Polibutadieno	Alquilalumínio
PBT 51	DIBAH
PBT 112	TIBA
PBT 55	TNHAL
PBT 160	TNOAL

Anexo 3 – Espectroscopia na região do infravermelho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da razão molar Al/Nd para o TIBA

Polibutadieno	Razão molar Al/Nd
PBT 117	5/1
PBT 119	7/1
PBT 115	9/1
PBT 112	11/1
PBT 132	15/1
PBT 145	30/1

Anexo 4 – Curvas de cromatografia de exclusão por tamanho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da razão molar Al/Nd para o TIBA

Polibutadieno	Razão molar Al/Nd
PBT 117	5/1
PBT 119	7/1
PBT 120	7/1
PBT 115	9/1
PBT 112	11/1
PBT 132	15/1
PBT 145	30/1

Anexo 5 – Espectroscopia na região do infravermelho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da razão molar Al/Nd para o TNHAl

Polibutadieno	Razão molar Al/Nd
PBT 60	5/1
PBT 67	7/1
PBT 69	9/1
PBT 55	11/1
PBT 82	15/1
PBT 95	30/1

Anexo 6 – Curvas de cromatografia de exclusão por tamanho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da razão molar Al/Nd para o TNHAl

Polibutadieno	Razão molar Al/Nd
PBT 60	5/1
PBT 67	7/1
PBT 69	9/1
PBT 55	11/1
PBT 82	15/1
PBT 95	30/1

Anexo 7 – Espectroscopia na região do infravermelho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da razão molar Al/Nd para o TNOAL

Polibutadieno	Razão molar Al/Nd
PBT 162	5/1
PBT 165	7/1
PBT 159	9/1
PBT 160	11/1
PBT 171	15/1

Anexo 8 – Curvas de cromatografia de exclusão por tamanho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da razão molar Al/Nd para o TNOAL

Polibutadieno	Razão molar Al/Nd
PBT 162	5/1
PBT 165	7/1
PBT 159	9/1
PBT 160	11/1
PBT 171	15/1

Anexo 9 – Espectroscopia na região do infravermelho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TIBA como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 15/1

Polibutadieno	Quantidade de DIBAH adicionado ao solvente da polimerização
PBT 136	1 ml
PBT 139	2 ml
PBT 141	3 ml

Anexo 10 – Curvas de cromatografia de exclusão por tamanho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TIBA como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 15/1

Polibutadieno	Quantidade de DIBAH adicionado ao solvente da polimerização
PBT 136	1 ml
PBT 139	2 ml
PBT 141	3 ml

Anexo 11 – Espectroscopia na região do infravermelho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TIBA como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 30/1

Polibutadieno	Quantidade de DIBAH adicionado ao solvente da polimerização
PBT 148	1 ml
PBT 150	2 ml
PBT 153	3 ml

Anexo 12 – Curvas de cromatografia de exclusão por tamanho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TIBA como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 30/1

Polibutadieno	Quantidade de DIBAH adicionado ao solvente da polimerização
PBT 148	1 ml
PBT 150	2 ml
PBT 153	3 ml

Anexo 13 – Espectroscopia na região do infravermelho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TNHAl como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 5/1

Polibutadieno	Quantidade de DIBAH adicionado ao solvente da polimerização
PBT 76	1 ml
PBT 77	2 ml
PBT 78	3 ml

Anexo 14 – Curvas de cromatografia de exclusão por tamanho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TNHAl como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 5/1

Polibutadieno	Quantidade de DIBAH adicionado ao solvente da polimerização
PBT 76	1 ml
PBT 77	2 ml
PBT 78	3 ml

Anexo 15 – Espectroscopia na região do infravermelho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização Utilizando TNHAl como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 15/1

Polibutadieno	Quantidade de DIBAH adicionado ao solvente da polimerização
PBT 85	1 ml
PBT 88	2 ml
PBT 91	3 ml

Anexo 16 – Curvas de cromatografia de exclusão por tamanho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TNHAl como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 15/1

Polibutadieno	Quantidade de DIBAH adicionado ao solvente da polimerização
PBT 83	1 ml
PBT 88	2 ml
PBT 91	3 ml

Anexo 17 – Espectroscopia na região do infravermelho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TNHAl como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 30/1

Polibutadieno	Quantidade de DIBAH adicionado ao solvente da polimerização
PBT 99	1 ml
PBT 102	2 ml
PBT 104	3 ml

Anexo 18 – Curvas de cromatografia de exclusão por tamanho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TNHAl como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 30/1

Polibutadieno	Quantidade de DIBAH adicionado ao solvente da polimerização
PBT 99	1 ml
PBT 102	2 ml
PBT 104	3 ml

Anexo 19 – Espectroscopia na região do infravermelho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização Utilizando TNOAL como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 15/1

Polibutadieno	Quantidade de DIBAH adicionado ao solvente da polimerização
PBT 174	1 ml
PBT 177	2 ml
PBT 180	3 ml

Anexo 20 – Curvas de cromatografia de exclusão por tamanho dos polibutadienos obtidos no estudo da Influência da adição de DIBAH ao solvente da polimerização utilizando TNOAL como cocatalisador na razão molar Al/Nd = 15/1

Polibutadieno	Quantidade de DIBAH adicionado ao solvente da polimerização
PBT 174	1 ml
PBT 177	2 ml
PBT 180	3 ml

Anexo 21 – Espectroscopia na região do infravermelho dos polibutadienos obtidos no estudo da mistura de dois tipos de alquilalumínio na síntese do catalisador da adição

Polibutadieno	Alquilalumínio
PBT 156	TIBA/DIBAH
PBT 105	TNHAL/DIBAH
PBT 183	TNOAL/DIBAH

Anexo 22 – Curvas de cromatografia de exclusão por tamanho dos polibutadienos obtidos no estudo da mistura de dois tipos de alquilalumínio na síntese do catalisador da adição

Polibutadieno	Alquilalumínio
PBT 156	TIBA/DIBAH
PBT 105	TNHAL/DIBAH
PBT 183	TNOAL/DIBAH

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)