

# Influência do Envelhecimento de Catalisadores Ziegler-Natta à Base de Neodímio sobre a Polimerização de 1,3-butadieno

Ivana L. Mello, Bluma G. Soares  
*Instituto de Macromoléculas, UFRJ*

Fernanda M. B. Coutinho, Denise S. S. Nunes  
*Departamento de Processos Químicos, UERJ*

**Resumo:** Catalisadores envelhecidos em diferentes tempos (0, 5, 15, 40, 80 e 160 dias) e diferentes temperaturas (10, 25 e 40 °C) foram testados na polimerização 1,4-*cis* do 1,3-butadieno. Avaliou-se a atividade catalítica bem como as características do polímero obtido (massa molecular e microestrutura). Os resultados encontrados mostraram que a variação nas condições de envelhecimento dos catalisadores não influenciou a microestrutura do polímero. O teor de unidades 1,4-*cis* permaneceu em torno de 98%, de unidades 1,4-*trans* em torno de 1,4% e de unidades vinílicas em 0,6%. Entretanto, reações utilizando os catalisadores envelhecidos por 40 dias forneceram polibutadieno com maior massa molecular do que os demais catalisadores. Verificou-se também, uma tendência de maiores conversões das polimerizações com os catalisadores envelhecidos a 25 °C.

**Palavras-chave:** *Polibutadieno alto-cis, catalisador Ziegler-Natta, neodímio, envelhecimento do catalisador.*

## Influence of Ageing of Neodymium Based Ziegler-Natta Catalyst on Butadiene Polymerization

**Abstract:** Catalysts aged for different time periods (0, 5, 15, 40, 80 and 160 days) and different temperatures (10, 25 and 40 °C) were tested in the *cis*-1,4 polymerization of 1,3-butadiene. The catalytic activity and polymer characteristics (molecular weight and microstructure) were evaluated. The results showed that the catalyst ageing did not affect the polymer microstructure. The *cis*-1,4 content remained at 98%, *trans*-1,4 at 1,4% and vinyl units at 0,6%. However, the catalysts aged for 40 days produced polybutadienes with higher molecular weight. Also observed was a tendency to an increased polymerization conversion by the catalysts aged at 25 °C.

**Keywords:** *High-cis polybutadiene, Ziegler-Natta catalyst, neodymium, catalyst ageing.*

## Introdução

O polibutadieno alto-*cis* é comercialmente produzido pelo processo de polimerização em solução utilizando-se catalisadores Ziegler-Natta. Os catalisadores à base de neodímio fornecem um polímero com alto teor de unidades 1,4-*cis* e com boas propriedades físicas.

Tais sistemas catalíticos podem ser ternários ou binários, porém os que foram utilizados neste Trabalho são os sistemas ternários, que incluem um composto alquilalumínio, um sal de neodímio e um agente de halogenação<sup>[1-5]</sup>.

Fatores como a natureza química do halogênio, a concentração do alquilalumínio, a ordem de adição dos componentes do sistema catalítico, a presença de compostos doadores de elétrons e o tipo de solvente podem exercer influência sobre a atividade catalítica, o peso molecular e a microestrutura do polibutadieno. A literatura<sup>[5-27]</sup> mostra que a heterogeneidade ou instabilidade do catalisador segue a ordem de decréscimo da eletronegatividade do halogênio envolvido, isto é, a atividade catalítica aumenta com o aumento da eletronegatividade: Cl (homogêneo) > Br > I (heterogêneo). Além disso, quanto menor a razão molar

halogênio/neodímio, mais baixa será a conversão da polimerização, uma vez que será formado um menor número de sítios ativos. A variação da concentração do alquilalumínio pode não afetar a microestrutura do polibutadieno. Porém, em geral, o peso molecular do polímero torna-se menor e a polidispersão mais larga com o aumento da concentração de alquilalumínio. A ordem de adição dos componentes do sistema catalítico também pode afetar a heterogeneidade do sistema e assim comprometer a estabilidade do catalisador.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência das condições de envelhecimento (tempo e temperatura) do catalisador sobre a estereoespecificidade da reação, a atividade catalítica e as características do polibutadieno.

## Experimental

### Síntese do catalisador

Todo material envolvido na síntese do catalisador foi seco em estufa a 100 °C por pelo menos 12 horas. A síntese foi conduzida por 1 hora, em garrafa de vidro, lacrada ainda quente, inertizada (N<sub>2</sub>), sob agitação magnética e tempera-

**Autor para correspondência:** *Fernanda M. B. Coutinho, Departamento de Processos Químicos, Instituto de Química, UERJ, Av. Maracanã 524, Pavilhão Haroldo Lisboa da Cunha, CEP: 20559-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: fern@uerj.br*

tura entre 5 e 10 °C. A ordem de adição dos componentes catalíticos foi: hidreto de diisobutilalumínio (Al), versatato de neodímio (Nd) e cloreto de t-butila (Cl). As razões molares Cl/Nd e Al/Nd foram mantidas constantes em 2,9/1 e 11/1, respectivamente. Após o tempo reacional, o catalisador foi mantido em repouso a 10, 25 e 40 °C por 24 horas. Após esse tempo os catalisadores permaneceram ainda em repouso a 10 °C por mais 0, 5, 15, 40, 80 e 160 dias.

#### Reação de polimerização

A polimerização foi conduzida durante 2 horas em reator de aço inox (Parr) de 1 L de capacidade sob pressão de 5 kgf cm<sup>2</sup>, com velocidade de agitação de 300 rpm. O monômero (1,3-butadieno) foi adicionado ao meio reacional sob a forma de uma solução em hexano a 35%p/p. Os componentes do sistema reacional foram adicionados ao reator de polimerização na seguinte ordem: monômero, solvente e catalisador. O sistema catalítico foi desativado mediante a adição de solução em hexano de 3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-tolueno (BHT). O polímero foi coagulado em água desmineralizada aquecida (75 °C) sob agitação enérgica (600 rpm). O polibutadieno foi então seco em estufa com circulação de ar a 65 °C até peso constante.

#### Caracterização do polímero

A microestrutura dos polímeros foi caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho em um espectrômetro Perkin-Elmer, modelo Spectrum One, como filmes formados sobre célula de KBr, preparados a partir de uma solução em clorofórmio a 2% (p/v). O teor de cada isômero foi obtido a partir das absorvâncias em 725 cm<sup>-1</sup> (1,4-*cis*), 910 cm<sup>-1</sup> (1,2-*vinila*) e 965 cm<sup>-1</sup> (1,4-*trans*) de acordo com o método de Kimmer<sup>[28]</sup>, o qual considera que a soma das proporções das unidades isoméricas corresponde ao total das ligações duplas (100%).

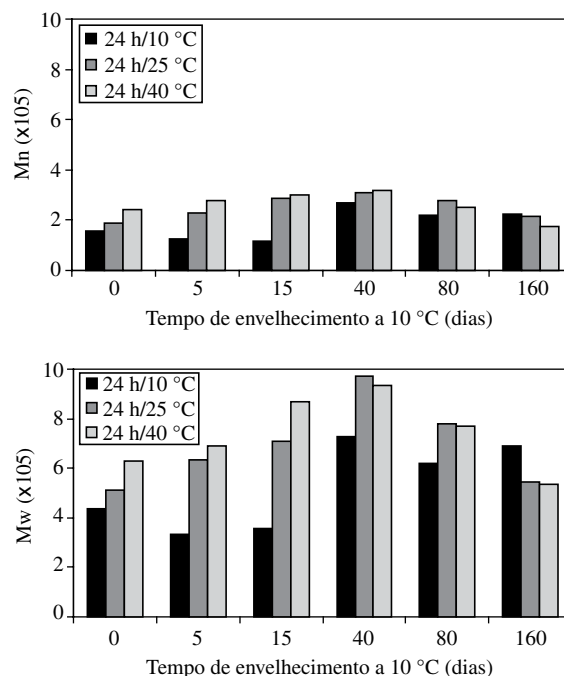
A determinação das massas molares médias foi realizada por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), utilizando o cromatógrafo de permeação em gel (GPC) Waters 600, equipado com injetor automático Waters 717 Autosampler, detector de índice de refração 2410 e colunas de Styragel com limites de exclusão entre 50 e 1 x 10<sup>6</sup> Å, calibradas com padrões monodispersos de poliestireno. As medidas foram conduzidas a 30 °C e as amostras injetadas automaticamente (1 mL/min) como soluções a 0,15% (m/v) em tetra-hidrofurano.

## Resultados e Discussão

Os catalisadores foram inicialmente envelhecidos a 10, 25 e 40 °C por 24 h com o objetivo de se avaliar a influência da temperatura de envelhecimento do catalisador. Após esse tempo, tais catalisadores foram estocados por 0, 5, 15, 40, 80 e 160 dias a 10 °C para avaliação da influência do tempo de envelhecimento do catalisador sobre a reação de polimerização e sobre as características do polibutadieno.

A microestrutura do polibutadieno praticamente não foi alterada pela variação das condições de envelhecimento do catalisador (Tabela 1). O teor de unidades 1,4-*cis* permaneceu en-

tre 98 e 98,5%, o de unidades 1,4-*trans* entre 1,0 e 1,4% e o de unidades vinílicas entre 0,4 e 0,7%. Assim, pode-se concluir que a estereosseletividade dos sítios ativos não foi influenciada pelas condições de envelhecimento analisadas neste Trabalho.



**Figura 1.** Influência das condições de envelhecimento sobre a massa molecular numérica média (Mn) e a massa molecular ponderal média (Mw) do polibutadieno.

**Tabela 1.** Influência das condições de envelhecimento do catalisador sobre a microestrutura do polibutadieno.

T <sub>i</sub> <sup>(a)</sup>	t <sub>i</sub> <sup>(b)</sup>	t <sub>10 °C</sub> <sup>(c)</sup>	1,4- <i>cis</i>	1,4- <i>trans</i>	1,2
10 °C	24 h	0	98,2	1,2	0,6
		5	98,3	1,1	0,6
		15	98,3	1,1	0,6
		40	98,0	1,3	0,7
		80	98,0	1,4	0,6
		160	98,1	1,3	0,6
		25 °C	24 h	0	98,0
5	98,2			1,2	0,6
15	98,2			1,1	0,7
40	98,4			1,0	0,6
80	98,5			1,0	0,5
160	98,0			1,4	0,6
40 °C	24 h			0	98,2
		5	98,0	1,4	0,6
		15	98,3	1,3	0,4
		40	98,3	1,0	0,7
		80	98,2	1,3	0,5
		160	98,0	1,4	0,6

<sup>(a)</sup> T<sub>i</sub> – Temperatura de envelhecimento inicial; <sup>(b)</sup> t<sub>i</sub> – Tempo de envelhecimento inicial na T<sub>i</sub>; e <sup>(c)</sup> t<sub>10 °C</sub> – Tempo de envelhecimento a 10 °C, em dias.

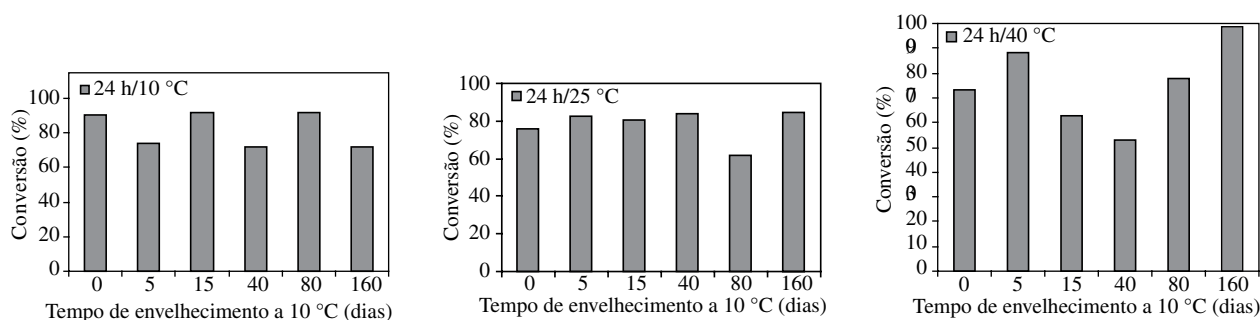


Figura 2. Influência do tempo de envelhecimento sobre a conversão da polimerização.

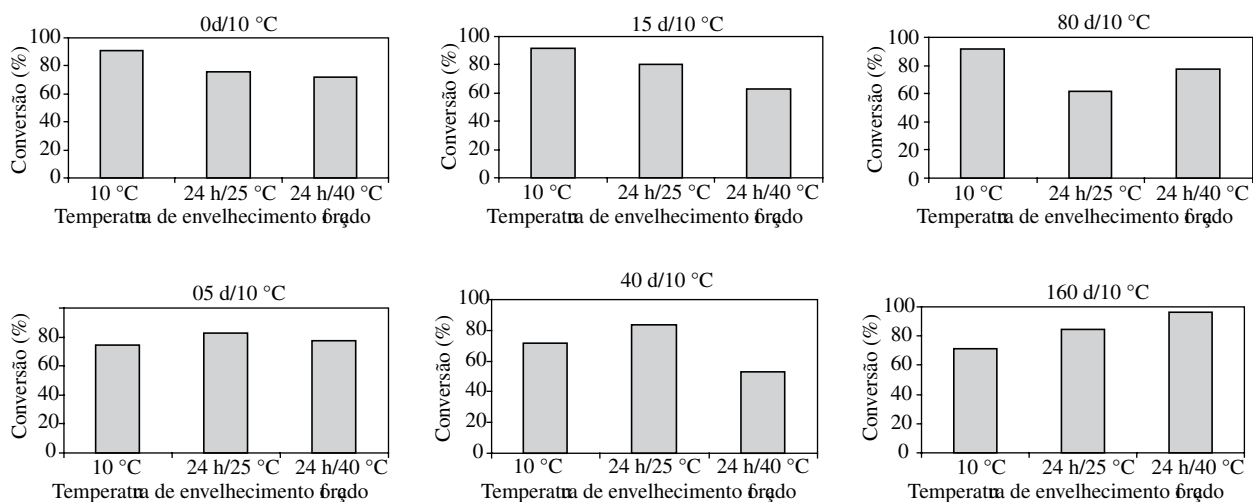


Figura 3. Influência da temperatura de envelhecimento sobre a conversão da polimerização.

A Figura 1 mostra que para os catalisadores envelhecidos até 40 dias, há uma tendência de aumento da massa molecular. Isso sugere a ocorrência de transformação nos sítios catalíticos em função do envelhecimento do catalisador. Segundo a literatura<sup>[29,30]</sup>, existem diferentes sítios ativos com diferentes sensibilidades em relação ao envelhecimento. Os sítios que permanecem ativos após o envelhecimento do catalisador são os responsáveis pela formação de polímeros com maior massa molecular.

De acordo com o mecanismo de Kwag<sup>[31]</sup>, os sítios ativos mais instáveis são aqueles formados a partir dos átomos de neodímio localizados na parte mais externa do composto de neodímio. Sendo, portanto, mais suscetíveis à desativação e, conseqüentemente, os responsáveis pela formação das cadeias poliméricas de menor massa molecular. Isso pode explicar a tendência ao aumento da massa molecular encontrada neste trabalho.

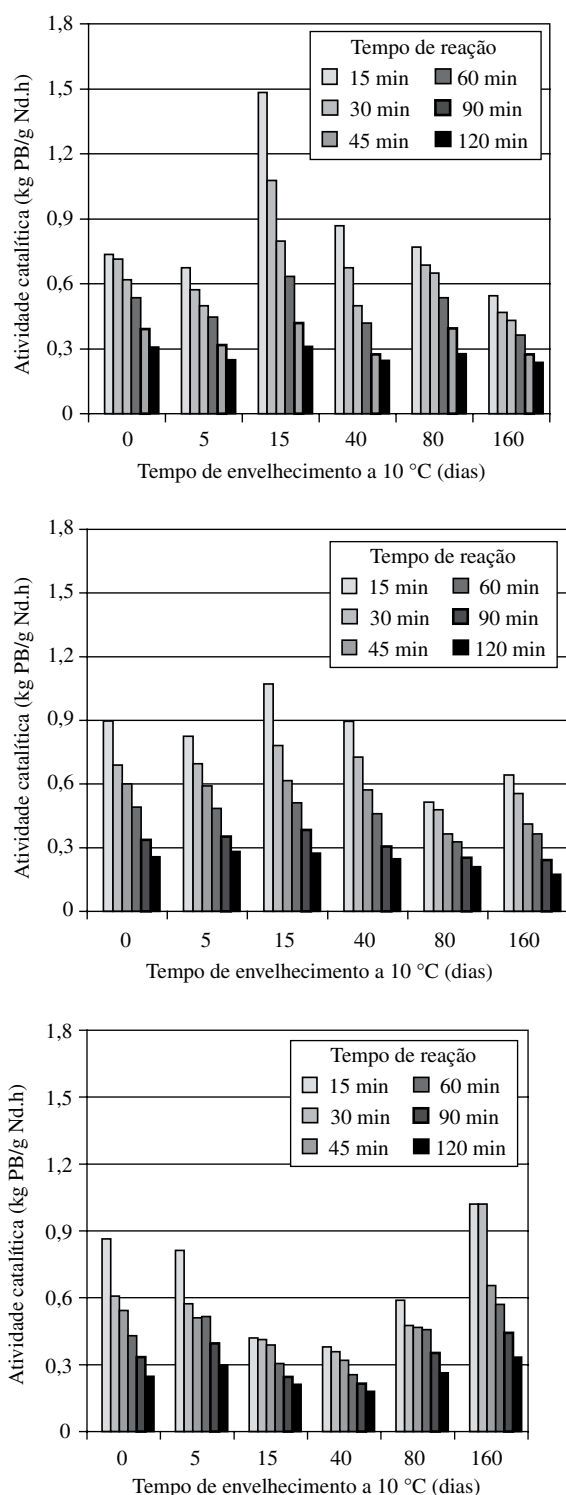
Observa-se, após 40 dias de envelhecimento, uma tendência de decréscimo da massa molecular. Provavelmente, isso ocorreu porque os sítios ativos sofreram alguma modificação em sua estrutura que pode ter resultado em um aumento na constante de velocidade de transferência de cadeia.

Analisando-se a influência do tempo de envelhecimento (Figura 2), pode-se notar que a conversão tende a diminuir com o tempo de envelhecimento para os catalisadores enve-

lhcidos a 10 °C. Entretanto, quando os catalisadores permanecem por 24 horas a 25 °C, a conversão parece não ser afetada pelo tempo de envelhecimento. Já os catalisadores envelhecidos inicialmente por 24 h a 40 °C, provocaram um aumento na conversão a medida que o tempo de envelhecimento aumentou.

Existe uma tendência de se obter conversões mais altas com os catalisadores envelhecidos a 25 °C do que com os catalisadores envelhecidos a 40 °C, independentemente do tempo da etapa posterior de envelhecimento (Figura 3). Possivelmente isso ocorreu pelo fato de a reação de alquilação proceder de forma mais rápida a 25 °C do que em temperaturas mais altas<sup>[29]</sup>. As ligações  $\sigma$  Nd-C, formadas na etapa de alquilação, são mais estáveis em baixas temperaturas<sup>[30]</sup>. Assim, mesmo que o aumento de temperatura favoreça a alquilação, como a ligação formada é instável em altas temperaturas, essas ligações se rompem de forma rápida, diminuindo o número de sítios ativos formados e a conversão da reação.

A Figura 4 mostra a influência do envelhecimento do catalisador sobre a atividade catalítica, em diferentes tempos de reação e nas três temperaturas de envelhecimento estudadas. Nessa Figura ficou evidenciado o ponto de atividade catalítica máxima, para o tempo de envelhecimento de 15 dias, tanto para os catalisadores envelhecidos somente a 10 °C como para os envelhecidos inicialmente a 25 °C por 24 h. Embora haja



**Figura 4.** Influência do tempo de envelhecimento sobre a atividade catalítica.

uma tendência de diminuição da atividade catalítica à medida que a temperatura de envelhecimento aumenta. De uma forma geral, os catalisadores envelhecidos por 24 horas a 40 °C apresentaram uma atividade catalítica mais baixa do que os demais catalisadores. Nessa Figura é comprovada a ocorrência

de variação na estrutura dos sítios catalíticos, conforme as condições de envelhecimento do catalisador variam.

## Conclusão

A microestrutura do polibutadieno, praticamente, não foi influenciada pela variação das condições de envelhecimento do catalisador. Entretanto, há uma tendência de aumento da massa molecular dos polibutadienos produzidos por catalisadores envelhecidos até 40 dias. Para maiores tempos de envelhecimento, os valores de massa molecular dos polibutadienos diminuem. Esse comportamento sugere a ocorrência de mudanças na estrutura dos sítios catalíticos.

Maiores conversões foram obtidas com os catalisadores envelhecidos a 25 °C, independentemente do tempo da etapa posterior de envelhecimento.

## Agradecimentos

As autoras agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e à Petroflex Ind. & Com. pelo suporte financeiro.

## Referências Bibliográficas

1. Nickaf, J. B.; Burford, R. P. & Chaplin, R. P. - J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., **33**, p.1125 (1995).
2. Lauretti, E.; Miani, B. & Mistrali, F.; Rubber World, may, p.34 (1994).
3. Nunes, D. S. S.; Coutinho, F. M. B. & Mello, I. L. - Polímeros: Cienc. Tecnol., **15**, p.296 (2005).
4. Mello, I. L.; Coutinho, F. M. B.; Nunes, D. S. S.; Soares, B. G.; Costa, M. A. S. & Maria, L. C. S.; Quím. Nova **27**, p.277 (2004).
5. Wilson, D. J.; Makromol. Chem., Macromol. Symp., **66**, p.273 (1993).
6. Mello, I. L.; Coutinho, F. M. B.; Nunes, D. S. S., Soares, B. G., Costa, M. A. S. & Maria, L. C. S. - Eur. Polym. J., **40**, p.635 (2004).
7. Jenkins, D. K. & Wilson, D. J. - Polym. Bull., **34**, p.257 (1995).
8. Dolgoplosk, B. A.; Tinyakova, E. I.; Yakovlev, V. A. & Gol'shtein, S. B. - Polym. Sci., Ser. A, **38**, p.261 (1996).
9. Gehrke, K.; Boldt, D.; Gebauer, U. & Lechner, M.D., Kautsch. Gummi Kunststoffe, **49**, p.510 (1996).
10. Coutinho, F. M. B.; Rocha, T. C. J.; Mello, I. L.; Nunes, D. S. S.; Soares, B. G. & Costa, M. A. S. - J. Appl. Polym. Sci., **98**, p.2539 (2005).
11. Gehrke, K.; Krüger, G.; Gebauer, U. & Lechner, M.D., Kautsch. Gummi Kunstst, **49**, p.760 (1996).

12. Rocha, T. C. J. - “*Efeito de doadores de elétrons na polimerização de butadieno com catalisadores à base de neodímio*”; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (2004).
13. Monakov, Y. B.; Marina, N. G. & Sabirov, Z. M. - *Polym. Sci., Ser. A*, **36**, p.1404 (1994).
14. Pires, N. M.; Coutinho, F. M. B. & Costa, M. A. S. - *Eur. Polym. J.*, **40**, p.2599 (2004).
15. Oehme, A.; Gebauer, U. & Gehrke, K., *J. Mol. Catal.*, **82**, p.83 (1993).
16. Koslov, V. G.; Sigalva, N. N.; Nefedjev, K. V.; Savel'eva, I. G.; Marina, N. G. & Monakov, Y. B. - *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, p.1237 (1994).
17. Rocha, T. C. J.; Coutinho, F. M. B.; Soares, B. G. & Costa, M. A. S. - *Polímeros: Cienc. Tecnol.*, **15**, p.39 (2005).
18. Quirk, R. P.; Kells, A. M.; Yunlu, K. & Cuif, J. P. - *Polymer*, **41**, p.5903 (2000).
19. Porri, L.; Giarrusso, A.; Shubin, N.; Lu, Z. & Ricci, G. - *Polym. Prepr.*, **39**, p.214 (1998).
20. Wilson, D. J. - *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **33**, p.2505 (1995).
21. Oehme A.; Gebauer, U.; Gehrke, K.; Beyer, P., Hartman, B. & Lechner, M. D. - *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, p.3773 (1994).
22. Wilson, D. J. & Jenkins, D. K. - *Polym. Bull.*, **27**, p.407 (1992).
23. Fraga, L. A. - “*Estudo da polimerização de butadieno com sistemas catalíticos à base de neodímio*”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (2002).
24. Mello, I. L. - “*Efeito do solvente na polimerização 1,4-cis de 1,3-butadieno com catalisador à base de neodímio*”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (2003).
25. Coutinho, F. M. B.; Mello, I. L.; Nunes, D. S. S.; Soares, B. G.; Ferreira, A. A.; Costa, M. A. S.; Maria, L. C. S. - “*Efeito da natureza do solvente na polimerização de butadieno com catalisador Ziegler-Natta à base de neodímio*”, in: *Anais do 7º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Belo Horizonte – MG, set (2003).
26. Coutinho, F. M. B.; Mello, I. L.; Nunes, D. S. S.; Rocha, T. C. J.; Ferreira, A. A.; Soares, B. G.; Costa, M. A. S.; Maria, L. C. S. - “*Polibutadieno alto-cis por meio de catalisadores à base de neodímio: Efeito das variáveis de síntese do catalisador e do processo de polimerização*”, in: *Livro de Resumos do IX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química-Rio*, Rio de Janeiro - RJ (2003).
27. Friebe, L.; Nuyken, O.; Windisch, H. & Obrecht, W.; *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, p.1055 (2002).
28. Schröder, G. M. & Arndt, K. F. - “*Polymer Characterization*”, Hanser, Munich (1989).
29. Oehme, A.; Gebauer, U.; Gehrke, K. & Lechner, D., *Die Angew. Makromol. Chem.*, **235**, p.121 (1996).
30. Cabassi, F.; Italia, S.; Ricci, G. & Porri, L. “*Neodymium catalysts for 1,3-diene polymerization. Some observations on their activity and stereospecificity*” in: *Transition Metal Catalyzed Polymerizations Ziegler-Natta and Metathesis Polymerizations*, p.655, R.P. Quirk (Ed.), Cambridge University Press, Cambridge (1988).
31. Kwag, G., *Macromolecules*, **35**, p.4875 (2002).

Enviado: 20/06/06

Reenviado: 02/11/06

Aprovado: 20/11/06