

Estudo da Polimerização do 2-metil, 1,3-butadieno Via Catalisadores Lantanídicos – Influência do tipo de Alquilalumínio, da Temperatura Reacional e da Concentração do Catalisador

André L. C. Simões, Neusa M. T. Pires, Mauro de C. B. Dolinsky, Marco A. P. Dias
Petroflex Indústria & Comércio, Rio de Janeiro/RJ

Fernanda M. B. Coutinho[†]
Instituto de Química, UERJ

Resumo: Os catalisadores lantanídicos são muito eficientes na polimerização estereoespecífica de dienos, principalmente aqueles à base de neodímio. Neste trabalho será apresentado o estudo da polimerização do 2-metil, 1,3-butadieno com catalisadores à base de neodímio, utilizados comercialmente na polimerização do 1,3-butadieno. Foi estudado o efeito da temperatura, do tipo de alquilalumínio e da concentração de catalisador. As reações foram realizadas em reator de aço inox sob atmosfera inerte, usando como solvente o hexano e uma concentração de 2-metil, 1,3-butadieno de 12%. Foram obtidos polímeros com massas molares na faixa de 1,0 a $1,5 \times 10^5$ e teor de unidades repetitivas cis em torno de 97%.

Palavras-chave: *Poli-1,4-cis-isopreno, isopreno, neodímio, catalisadores ziegler-Natta.*

Polymerization of 2-methyl, 1,3-butadiene via Lanthanides Catalysts - Influence from the Type of Alkylaluminum, Concentration and Reaction Temperature and Catalyst

Abstract: The rare earth metals catalysts are very efficient in stereospecific polymerization of dienes, especially those of neodymium. This paper reports on the polymerization of 2-methyl, 1,3-butadiene with catalysts of neodymium, used commercially in polymerization of 1,3-butadiene. Effects were studied from the temperature, type of alkylaluminum, and from the concentration of catalyst. The reactions were carried out in a stainless steel reactor under an inert atmosphere, using hexane as the solvent and a concentration of 12% of 2-methyl, 1,3-butadiene. Polymers were obtained with molecular weight from 1.0 to 1.5×10^5 , with ca. 97% of cis repeating units.

Keywords: *Poly-1,4-cis-isoprene, isoprene, neodymium, ziegler-natta catalyst.*

Introdução

Durante a Segunda Guerra Mundial, a demanda de borracha natural, para fins militares, incentivou o desenvolvimento de um polímero que apresentasse as boas características e propriedades da borracha natural e que não tivesse os seus problemas^[5]. Por volta dos anos 50, a BF Goodrich Company e a Firestone Tire anunciaram a produção de um poliisopreno, sintético de configuração 1,4-*cis*, por meio da polimerização de isopreno^[6]. Na polimerização do isopreno (2-metil, 1,3-butadieno) ocorre a formação de unidades repetitivas isoméricas^[1]. O tipo de polímero formado depende de fatores como, por exemplo, a pureza do monômero, o tipo de síntese, o sistema iniciador, o tipo de processo, etc^[2,3]. Consegue-se obter polímeros de isopreno com alta estereorregularidade, atingindo teores de unidades 1,4-*cis* de cerca de 97%.

Embora muitos iniciadores, incluindo alquil-metálicos, polimerizem butadieno e isopreno, atualmente os catalisadores que mais se destacam são aqueles à base de lantanídeos, sendo os catalisadores à base de neodímio os que apresentam maior destaque, devido a sua maior atividade^[7].

Embora os catalisadores de neodímio possam gerar teores de unidades 1,4-*cis* maiores que 98%, o procedimento para o preparo do catalisador ativo é complexo e não está muito claro na literatura disponível^[8]. Essa tecnologia dá origem a polímeros que se diferenciam quanto ao aspecto ótico, estrutura, propriedades e tipo de aplicação^[4].

Materiais e Métodos

Reagentes

Para realização desses experimentos foram utilizados hidreto de diisobutilalumínio, DIBAH (Akzo-Nobel), triisobutilalumínio, TIBA (Akzo-Nobel), versatato de neodímio (Rhodia) e cloreto de t-butila (Sigma-Aldrich). O antioxidante, fosfito de trionilfenila (TNPP), e os terminadores, Irganox 1076 e 3,5-di-t-butil-4-hidroxitolueno (BHT), foram utilizados na forma de soluções em hexano a 10 e 50%, respectivamente. Os polímeros foram sintetizados em planta-piloto, utilizando um reator PAAR de 2 galões em aço inox, coagulados em água à 90 °C e secos em estufa de circulação de ar forçada a 70 °C.

Equipamentos

As polimerizações foram realizadas em uma Planta-Piloto contendo: 3 vasos de acúmulo em aço inox e 3 vasos de medição de vidro graduados, que podem ser agitados magneticamente e pressurizados até 10 kgf.cm⁻²; colunas em aço inox contendo alumina; dois reatores Parr (2 e 1 gal de capacidade), com camisa de aquecimento e resfriamento (água e vapor) e agitação mecânica com selo magnético.

As massas molares médias (Mw e Mn) e a distribuição de massa molar (Mw/Mn), foram determinadas por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC), a 30 °C, utilizando o cromatógrafo de permeação em gel (GPC) Waters 600, equipado com injetor

Autor para correspondência: André L. C. Simões, Departamento de Processos Químicos, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, CEP: 20550-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: andre.simoies@cellsoft.com.br

[†] in memoriam

automático Waters 717 Autosampler, detector de índice de refração 2410 e colunas Styragel com limites de exclusão entre 50 e 106 Å. O eluente utilizado foi o tetra-hidrofurano (THF), sob fluxo de 1 mL/min. As massas molares dos poliisoprenos foram determinadas usando uma curva de calibração construída com padrões de poliestireno monodisperso. As amostras foram injetadas automaticamente (1 mL/min) como soluções a 0,15% (m/v) em tetra-hidrofurano.

A microestrutura dos poli-isoprenos foi determinada em espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Spectrum One-Perkin-Elmer. Os filmes das amostras foram obtidos por vazamento de soluções de polímero em clorofórmio (2%) em célula de KBr. A proporção de unidades 1,4-*cis* e 3,4 foi determinada por meio das bandas de absorção em 836 e 890 cm⁻¹, de acordo com as Equações 1, 2 e 3 descritas na literatura^[9].

$$1,4-cis(\%) = 100 \times \frac{(145 \times A836 - 1,95 \times A890)}{B} \quad (1)$$

$$3,4(\%) = 100 \times \frac{(19,9 \times A890 - 1,79 \times A836)}{B} \quad (2)$$

$$B = (145 \times A836 - 1,95 \times A890) + (19,9 \times A890 - 1,79 \times A836) \quad (3)$$

Onde A836 e A890 são as absorvâncias em 836 e 890 cm⁻¹, respectivamente.

As viscosidades Mooney foram determinadas em viscosímetro MV2000 da Monsanto com rotor tipo ML à 100 °C. As amostras foram laminadas em misturador de cilindro aberto com abertura de 1,4 mm, a 50 °C, segundo a norma ASTM D 1646-00. Após a laminação as amostras foram resfriadas a 25 °C e analisadas. Os valores de viscosidade são expressos em unidades de viscosidade Mooney.

Síntese de catalisador

Os componentes do catalisador, alquilalumínio, versatato de neodímio e cloreto de t-butila foram adicionados, nesta ordem, em forma de solução em hexano, em garrafas de vidro comum de 250 mL, previamente secas e inertizadas. Para a transferência dos reagentes foram utilizadas seringas de vidro previamente secas e inertizadas. Os três componentes do catalisador foram adicionados à garrafa já fechada, através de septo de borracha, sob agitação magnética. A massa de cada componente do catalisador foi obtida por diferença de peso, e o catalisador mantido a 8,5 °C, durante todo o período de preparo. Após o término, o catalisador pronto foi mantido sob agitação por mais 1 hora e envelhecido, sob repouso, a 8,5 °C por pelo menos 24 horas antes de sua utilização na polimerização do 2-metil-1,3-butadieno.

Processo de polimerização

A síntese do polímero foi realizada no reator de 2 galões, onde os componentes foram adicionados na seguinte ordem: solução em hexano a 35% em peso de isopreno (Blend I), 80% do hexano, catalisador e os 20% restantes do hexano. O catalisador foi alimentado ao reator por intermédio de um cilindro de aço inox de 80 mL de capacidade, acoplado ao reator. Esse cilindro foi carregado com o catalisador, sob fluxo de nitrogênio, por intermédio de seringa. O catalisador contido no cilindro de 80 mL foi então adicionado ao reator, carregado pelo restante do solvente, após a massa reacional (Blend I mais solvente) atingir a temperatura definida para o início da reação. Todos os componentes foram adicionados ao reator por diferença de pressão. As reações foram conduzidas isotermicamente. As reações ditas isotérmicas foram

controladas, em uma temperatura definida, através da admissão de uma mistura de vapor e água na camisa do reator.

A polimerização foi acompanhada medindo-se a conversão através da coleta de amostras do fundo do reator para a determinação do teor de sólidos durante todo o tempo estabelecido para a polimerização, e/ou após a reação ter atingido conversão total, ou ainda, após a estabilização da conversão. O cemento (polímero obtido pela reação de polimerização em solução) foi transferido para o segundo reator, de 1 galão de capacidade, inertizado, já contendo o terminador, solução de BHT em hexano, a 50% em peso. A reação de terminação do polímero foi conduzida, sob agitação, a 60 °C, por pelo menos 20 minutos. Em seguida, o cemento foi estabilizado, utilizando-se uma solução de TNPP e Irganox 1076 em hexano, a 10% em peso de TNPP, sendo utilizada uma razão TNPP/Irganox 1076 igual a 1:2.

Resultados e Discussão

Por serem os monômeros, butadieno e isopreno, quimicamente muito parecidos, foram utilizadas as mesmas condições de síntese desenvolvidos para o 1,4-*cis*-polibutadieno^[11], alterando-se a formulação do catalisador para otimizar a síntese de 1,4-*cis*-poliisopreno. Foram então sintetizados catalisadores nas seguintes condições: razões Al/Nd = 10, 20 e 30, Cl/Nd = 3, temperatura de preparo do catalisador = 8,5 °C, utilizando o hidreto de diisobutilalumínio (DIBAH) e o triisobutilalumínio (TIBA) como agentes alquilantes e o cloreto de t-butila como doador de cloro. O sal de lantanídeo empregado foi o versatato de neodímio.

Para a realização deste estudo foram avaliados os seguintes parâmetros reacionais: influência da razão molar Al/Nd, do tipo de alquilalumínio, da temperatura da reação e da concentração de catalisador sobre a conversão da reação.

Influência da razão molar Al/Nd e do tipo de alquilalumínio

Os sistemas catalíticos foram sintetizados com dois tipos de agentes alquilantes, o hidreto de diisobutilalumínio (DIBAH) e o triisobutilalumínio (TIBA). Através desses sistemas, podem ser obtidos polímeros com características diferentes e reações com atividades catalíticas bem diferenciadas^[10].

A Tabela 1 apresenta o comportamento da razão Al/Nd frente aos agentes alquilantes DIBAH e TIBA. Pode-se observar que a razão Al/Nd que produziu a maior conversão e um tempo de reação menor é a razão Al/Nd = 15. Porém, percebe-se que quando uma razão molar Al/Nd mais elevada (20) foi utilizada, a reação tornou-se mais lenta, porém atingiu uma conversão final muito próxima das conversões obtidas com as razões 10 e 15. Isso pode estar associado ao fato conhecido do DIBAH ser um forte agente de transferência de cadeia. As reações de transferência de cadeia apresentam uma velocidade menor (k_{tr}) do que as de propagação (k_p), por isso há uma queda na velocidade de conversão da reação e consequentemente na atividade catalítica.

Esse efeito não foi tão acentuado quando se utilizou TIBA, como pode ser, onde razões mais altas de TIBA/Nd produziram conversões maiores e em um tempo menor de reação, quando comparado com as reações onde o DIBAH foi utilizado. Pode-se concluir através desse comportamento que apesar dos valores mais elevados utilizados para a razão TIBA/Nd houve uma menor ocorrência de reações de transferência de cadeias, confirmando que o TIBA é um agente de transferência menos ativo do que o DIBAH.

Um efeito que é nítido e que pode ser percebido tanto nas reações com DIBAH quanto com TIBA, é a influência da variação da razão molar Al/Nd, a qual afeta significativamente a viscosidade Mooney e as massas molares.

Tabela 1. Efeito da razão molar Al/Nd e do tipo de alquil na viscosidade Mooney e na atividade catalítica das reações de polimerização de isopreno.

Alquilalumínio	Razão Al/Nd	Atividade catalítica (kgKIsop/g Nd.h)	Viscosidade Mooney (ML _{1,4})	Tempo de reação (minutos)	Mn	Mw	Mw/Mn
DIBAH	10	2,88	47	105	414	1178	3,0
	20	3,04	16	75	208	860	4,0
	30	2,78	12	120	154	761	5,0
TIBA	15	3,78	72	75	616	1311	2,0
	20	4,40	74	60	630	1562	2,5
	30	5,00	78	45	448	1156	2,5

DIBAH = hidreto de diisobutilalumínio; TIBA = triisobutilalumínio; Temperatura de reação = 70 °C; Sólidos totais (conversão final) = 12,5%; mmol Nd/100 g de isopreno = 0,26; Solvente = hexano; KIsop = isopreno; massas molares $\times 10^{-3}$.

O efeito na viscosidade Mooney pode ser observado, onde o aumento do valor da razão Al/Nd ocasiona um decréscimo dessa característica que se justifica pelo forte poder de transferência de cadeia.

Para os sistemas contendo TIBA uma redução significativa de viscosidade Mooney só ocorre quando a razão Al/Nd é alterada de 20 para 30. Redução equivalente ocorre no sistema à base de DIBAH para variação na razão Al/Nd de 10 para 20.

A diferença de comportamento entre as viscosidades Mooney dos dois sistemas pode ser observado na Tabela 1.

Quando se aumenta a razão molar Al/Nd pode ocorrer também um decréscimo na conversão e conseqüentemente na massa molar do polímero, sugerindo a existência de um ponto ótimo na razão Al/Nd para o qual a conversão otimizada e os valores das características macroestruturais do polímero, tais como massa molar e viscosidade Mooney são relativamente altos.

Nas reações com TIBA há uma tendência para queda das massas molares. Esse comportamento é também observado nas reações com DIBAH, onde as massas molares decrescem com o aumento das razões Al/Nd.

A Tabela 1 mostra que o tipo de composto organoalumínio influencia a atividade catalítica. Nota-se que os sistemas catalíticos contendo TIBA apresentam maior atividade do que aqueles contendo DIBAH, pode-se observar ainda que a polidispersão é mais estreita para os polímeros cujos sistemas catalíticos contêm o TIBA do que para aqueles contendo DIBAH. Para os sistemas contendo TIBA, pode-se observar que a atividade catalítica aumenta com a razão Al/Nd, já para os sistemas contendo DIBAH observa-se um ponto de máximo para a atividade catalítica na razão Al/Nd = 20. Quando essa razão é elevada tanto para o DIBAH quanto para o TIBA as massas molares tendem a diminuir.

Influência do efeito da temperatura na polimerização

O controle da temperatura reacional é muito importante para a polimerização estereoespecífica de isopreno. A temperatura de polimerização pode influenciar características do polímero tais como o teor de unidades 1,4-*cis*, a massa molar, a polidispersão e a viscosidade Mooney.

Para as polimerizações de isopreno com o sistema catalítico estudado (DIBAH Al/Nd = 10), foram testadas inicialmente as seguintes temperaturas de polimerização: 50, 70, 80 e 90 (°C), com o objetivo de se observar o comportamento do sistema utilizado sobre a conversão, microestrutura e macroestrutura do polímero.

Pode-se notar na Tabela 2 que a variação da temperatura de polimerização afeta as características macromoleculares do poliisopreno e a atividade catalítica. Para temperaturas mais baixas, 50 °C, obtêm-se polímeros com massas molares mais alta, porém com uma atividade catalítica muito menor, comparando-se com os outros valores de temperatura.

Em relação à microestrutura, pode-se observar uma ligeira tendência, para elevação do teor de unidades 1,4-*cis*, quando se diminui a temperatura reacional. Mesmo não sendo muito acentuado, esse comportamento pode ser atribuído ao mais baixo nível de energia, que reduz a ocorrência de erros no encadeamento das moléculas.

As viscosidades Mooney dos poliisoprenos produzidos diminuíram à medida que a temperatura de polimerização aumentou de 50 para 80 °C (Tabela 2). Esse comportamento pode ser atribuído à menor extensão de reações de transferência de cadeias nas polimerizações abaixo de 70 °C. O DIBAH, abaixo de 80 °C, encontra-se preferencialmente na forma associada sendo pouco efetivo como agente de transferência de cadeia^[11].

Quando a temperatura da reação é aumentada percebe-se uma queda nos valores de massa molar e um aumento na atividade catalítica. Porém é observada uma descontinuidade de comportamento à temperatura de 90 °C, ocorre uma desativação dos sítios ativos e as reações começam a apresentar uma queda nos valores de atividade catalítica e conseqüentemente na conversão e aumento no tempo reacional.

A concentração de catalisador utilizado na polimerização de isopreno é um parâmetro reacional importante para se obter polímeros com alto teor de unidades *cis*. Essa concentração influenciará tanto a velocidade de polimerização quanto a microestrutura e a macroestrutura do polímero.

A faixa de concentração de catalisador utilizada para obtenção do poliisopreno, segundo alguns autores, é um pouco maior em relação à da polimerização de butadieno. Assim, neste trabalho foi feito um estudo variando-se as concentrações de catalisador para se verificar quais os valores ideais para obtenção de 1,4-*cis*-poliisopreno.

Em concentrações que variaram de 0,2 a 0,4 mmol Nd/100g de isopreno, a conversão da polimerização para um mesmo tempo de reação e temperatura, aumentou com o aumento de concentração de catalisador, o que está de acordo com o descrito na literatura^[12].

A massa molar, por sua vez, diminui com o aumento da concentração de catalisador, porque existem mais sítios ativos disponíveis para uma mesma quantidade de monômero no meio reacional, aumentando assim o número de cadeias poliméricas formadas e conseqüentemente diminuindo a sua massa molar. Esse efeito pode ser observado na Tabela 3.

Em relação aos teores de unidades repetitivas 1,4-*cis*, não foi observada uma variação significativa nos resultados obtidos. Foi observada uma queda na atividade catalítica e nas massas molares, quando se elevou a concentração de catalisador, sendo o efeito mais expressivo para concentrações extremas de catalisador. Esse comportamento pode ser atribuído a uma maior formação de espécies ativas de neodímio para uma mesma quantidade de isopreno, gerando dessa maneira cadeias com massas molares mais baixas.

Tabela 2. Influência da temperatura de polimerização nas características do polímero.

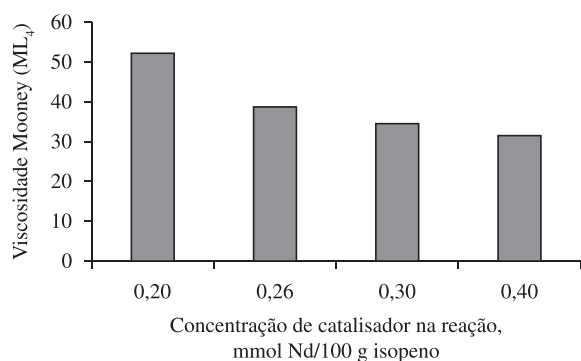
T (°C) reação	Atividade catalítica (kg RIsop/g Nd.h)	ML ₍₁₊₄₎	cis (%)	Mn × 10 ⁻³	Mw × 10 ⁻³	Mw/Mn
50	0,66	86	96,66	699	2004	2,9
70	2,88	47	96,09	414	1178	2,8
80	3,61	46	96,09	402	990	2,5
90	3,08	44	95,58	446	1200	2,7

Temperatura de reação = 70 °C; Sólidos totais = 12,5%; mmol Nd; 100 g de isopreno = 0,26; Solvente = hexano; DIBAH; RIsop = poliisopreno.

Tabela 3. Influência da concentração de catalisador na polimerização.

mmol Nd/100 g de isopreno	Atividade catalítica (kg KIsop/g Nd.h)	ML ₍₁₊₄₎	cis (%)	Mn × 10 ⁻³	Mw × 10 ⁻³	Mw/Mn
0,20	2,62	57	95,89	489	1075	2,20
0,26	2,88	47	96,09	414	1178	2,84
0,30	2,63	47	96,19	461	1067	2,31
0,40	2,40	31	96,17	301	680	2,26

Solvente = hexano; Temperatura = 70 °C; Alquilalumínio = DIBAH; KIsop = isopreno.

**Figura 1.** Influência da concentração de catalisador na reação sobre a viscosidade Mooney do poliisopreno.

Apesar das altas conversões em um tempo menor de reação, para razões elevadas de catalisador, observa-se uma queda na viscosidade Mooney e nas massas molares (Tabela 3) com o aumento da concentração do catalisador. Na Figura 1, verifica-se mais claramente a influência significativa da concentração do catalisador na viscosidade Mooney do polímero reforçando a teoria da formação de um número maior de sítios, à medida que a concentração de catalisador é aumentada, dando origem a cadeias poliméricas de menor massa molar.

Em relação à atividade catalítica pode-se observar que, nas condições reacionais estudadas, existe um valor ótimo de concentração de catalisador na reação para o qual a atividade catalítica é máxima. Pode-se perceber que há uma ligeira tendência a queda dos valores de atividade catalítica quando se eleva a concentração de catalisador.

Conclusões

Pode ser observado durante os experimentos que o aumento da razão molar [Al]/[Nd] estudada acarretou uma diminuição da massa molar e das viscosidades Mooney. Os teores de unidades repetitivas 1,4-*cis* do poliisopreno não sofreram alterações significativas quando são utilizadas razões elevadas de alquilalumínio ou quando se utilizam diferentes aluminocompostos (DIBAH e TIBA).

Para o sistema catalítico estudado, o DIBAH é um agente de transferência de cadeia muito mais forte do que o TIBA. Teores elevados de alquilalumínio no catalisador levam à formação de

polímeros com baixa viscosidade Mooney e polidispersões elevadas devido à ocorrência de reações de transferência de cadeia.

Foi observado também que a temperatura de polimerização e a concentração de catalisador, para o sistema ternário Al/Nd/Cl utilizado, exerceram influência significativa na conversão, bem como nas propriedades do polímero obtido. Esse comportamento sugere a existência de mecanismos diferentes sensíveis às variações de temperatura e concentração de catalisador.

Referências Bibliográficas

- Mano, E. B. & Mendes, L. C. - "Introdução a polímeros", cap.12., Edgar Blücher, São Paulo (1999).
- Lacson, J.; Kälin, T. & Yoneyama, M. - "Polyisoprene elastomers" in: Chemical economics handbook: elastomers, SRI International, Menlo Park (2005).
- Taniguchi, Y.; Dong, W.; Katsumata, T.; Shiotsuki, M. & Masuda, T. - Polym. Bull., **54**, p.173 (2005).
- Migchels, P. - "Rubber technology international" (1999).
- Magovern, R. L. & Matsuishi, Y. - "Polyisoprene", Stanford Research Institute Process Economics Program, Menlo Park (1971).
- Othmer, D. - "Elastomers, synthetic (polyisoprene)" in: Diuretics to emulsions. Encyclopedia of chemical technology. 3rd ed., John Wiley & Sons, New York (1987).
- Saegusa, T. & Kobayashi, S. - "Stereoregular linear polymers", in: Scattering to structural foams. Encyclopedia of polymer science and engineering, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1987).
- Evans, W. J.; Giarikos, D. G. & Allen, N. T. Macromolecules, **36**, p.4256 (2003).
- Dong, W.; Endo, K. & Masuda, T. - Macromol. Chem. Phys. **204**, p.104 (2003).
- Porri, L. & Ricci, G. - Polym. Commun., **28**, p.223(1987).
- Pires, N. M. T. - "Estudo de sistema catalítico à base de neodímio para a produção de polibutadieno alto-*cis*.", Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro (2004).
- Dimonie, M. - Revne Roummane Chimie., **49**, p.83 (1994).

Enviado: 14/02/10

Reenviado: 16/07/10

Aceito: 17/07/10

DOI: 10.1590/S0104-14282011005000014