



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros

Brasil

Pires, Neusa M. T.; Costa, Marcos A. S.; Coutinho, Fernanda M. B.  
Polimerização 1,4 - cis de Butadieno com o Sistema Catalítico Tetracloreto de  
Titânio/Triisobutilalumínio/Iodo  
Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 10, núm. 4, 2000, pp. 230-237  
Associação Brasileira de Polímeros  
São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47013626011>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe , Espanha e Portugal  
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

# **Polimerização 1,4 - cis de Butadieno com o Sistema Catalítico Tetracloreto de Titânio/Triisobutilalumínio/Iodo**

**Neusa M. T. Pires**  
*Petroflex Indústria e Comércio S.A.*

**Marcos A. S. Costa**  
*Grupo de Polímeros, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro*

**Fernanda M. B. Coutinho**  
*Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro*

**Resumo:** Foi utilizado o sistema catalítico tipo Ziegler-Natta modificado, constituído por  $TiCl_4/I_2/Al(i-Bu)_3$  para a síntese de polibutadieno com alto teor de unidades 1,4-cis. Foi estudada a influência da variação da composição do sistema catalítico e da temperatura reacional na atividade catalítica, no massa molar e na microestrutura do polibutadieno. Os polímeros foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, cromatografia por exclusão por tamanho e calorimetria diferencial de varredura. Foi obtido polibutadieno com até 92% de unidades 1,4-cis e baixo teor de gel. A massa molar ponderal média variou, com a composição do sistema catalítico e com a temperatura reacional, na faixa de 3 a  $50 \times 10^4$  e a polidispersão variou na faixa de 1,8 a 3,3. A atividade catalítica máxima foi obtida para as razões molares  $Al/Ti = 5$  e  $I_2/Ti = 2$ .

**Palavras-chave:** *Catalisador Ziegler-Natta, tetracloreto de titânio, 1,4-cis-polibutadieno*

**1,4 cis-Polymerization of butadiene by the catalyst system titanium tetrachloride/triisobutylaluminium/iodine**

**Abstract:** A modified Ziegler-Natta type catalytic system consisting of  $TiCl_4/I_2/Al(i-Bu)_3$  was used to produce polybutadiene with high content of 1,4-cis repeating units. The influence of the catalytic system composition and temperature on the catalyst activity, molecular weight and microstructure of the polybutadiene was studied. The polymers were characterized by infrared spectroscopy and size exclusion chromatography. Polybutadiene with up to 92% of 1,4-cis repeating units and low gel content was produced. The polymer molecular weight was dependent on the catalytic system composition and reaction temperature. The weight-average molecular weight varied from 3 to  $50 \times 10^4$ ; the molecular weight distribution was low, ranging, from 1.8 to 3.3. The maximum catalytic activity was achieved at molar ratios  $Al/Ti = 5$  and  $I_2/Ti = 2$ .

**Keywords:** *Ziegler-Natta catalyst, titanium tetrachloride, butadiene, 1,4-cis polybutadiene*

## **Introdução**

A polimerização de dienos conjugados com catalisadores Ziegler-Natta ocorre por meio da inserção de unidades monoméricas na ligação carbono-

metal formada pelo metal de transição e a cadeia polimérica em crescimento. A seletividade química desses sistemas, ou seja, a preferência pela polimerização 1,4 ou 1,2 é determinada principalmente pela espécie metálica presente no catalisador. A

**Autor para correspondência:** *Fernanda M. B. Coutinho, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, C.P. 68525, CEP: 21945-970, Rio de Janeiro, RJ. E-mail: fern@ima.ufrj.br e Grupo de Polímeros, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro*

estereosseletividade, ou seja, a formação de unidades repetitivas isoméricas 1,4 *cis* ou 1,4 *trans* é principalmente controlada pela estereoquímica do complexo alílico formado entre o último mero da cadeia em crescimento e o metal de transição<sup>[1,2]</sup>. Portanto, a natureza do metal de transição tem grande influência no comportamento dos sistemas catalíticos para a polimerização de dienos. Para a síntese de polibutadieno com alto teor de unidades 1,4 *cis*, são comumente usados catalisadores à base de um dos seguintes metais: titânio, cobalto, níquel ou neodímio.

A atividade catalítica e o tipo de polimerização do dieno conjugado dependem ainda da razão entre os componentes do sistema catalítico, tipo do solvente da polimerização, ordem de adição dos componentes reacionais, temperatura de polimerização, tempo e temperatura de envelhecimento do catalisador, entre outras variáveis<sup>[3,4]</sup>. O efeito desses parâmetros no desempenho do sistema catalítico é de difícil generalização, e varia para cada sistema em particular<sup>[3]</sup>.

Os sistemas catalíticos baseados em  $TiX_4/AlR_3$  ( $X = Cl, Br$  ou  $I$ ) foram os primeiros utilizados na síntese de polibutadieno com alto teor de unidades 1,4 - *cis*. Embora os teores de unidades *cis* obtidos fossem na faixa de 60 a 70% e 80 a 90%, quando  $X = Cl$  ou  $Br$ , respectivamente, os polímeros resultantes eram de baixo peso molecular e alto teor de gel era produzido<sup>[5]</sup>. Por outro lado,  $TiI_4$  produzia polímeros com 90 a 95% de unidades 1,4 *cis* e praticamente isentos de gel<sup>[6]</sup>.

Várias patentes e trabalhos da literatura<sup>[7-11]</sup> relatam o uso do sistema  $TiI_4/AlEt_3$ , para a produção de polibutadieno com alto teor de unidades repetitivas *cis*, contudo as desvantagens associadas ao uso desse halogeneto de titânio, como insolubilidade em solventes orgânicos, custo, dificuldade no manuseio e alta densidade<sup>[12]</sup>, levaram ao desenvolvimento de sistemas alternativos tais como  $TiCl_2I_2/AlR_3$  (mistura 1:1 de  $TiCl_4$  e  $TiI_4$ )[13],  $TiI_4/AlR_3/AlR_2I$ <sup>[12,13]</sup> e  $TiX_4/AlR_3/I_2$  ( $X = Cl, Br$ )[7-9]. A estrutura do cocatalisador é particularmente importante para os catalisadores à base de titânio. Os compostos organo-alumínio se destacam por produzirem sistemas com alta atividade catalítica associada à alta estereoespecificidade. Entre esses compostos, o  $AlEt_3$  e o  $Al(i-Bu)_3$  são os preferidos<sup>[14]</sup>. Essa preferência relaciona-se, principalmente, a fatores econômicos, uma vez que são disponíveis comercialmente, tanto no estado puro como em solução, e são os de mais baixo custo<sup>[4]</sup>.

A presença de iodo nos sistemas baseados em titânio é fundamental para a produção de polímeros com alto teor de unidades 1,4 - *cis*, altas massas moleculares e isentos de gel. Qualquer forma de iodo reativo pode ser utilizada, pois independentemente desta, o iodo acabará sempre ligado ao titânio<sup>[15,16]</sup>.

Todos os catalisadores de titânio que contêm iodo são equivalentes, porque o produto final da reação de formação do catalisador contém praticamente todo o iodo ligado ao titânio como  $TiI_3$ . Essa equivalência só pode ser explicada, quando se considera que a troca de halogênios entre os componentes é mais rápida do que a iniciação da polimerização, mesmo com catalisadores preparados em presença do monômero<sup>[17]</sup>. A atividade catalítica desses sistemas está relacionada com a valência do titânio no estado reduzido<sup>[10]</sup>, sendo a atividade máxima atribuída à presença de  $Ti^{+3}$ . O valor da relação  $Al/Ti$  que produz a atividade máxima é variável de acordo com os resultados apresentados por diferentes autores<sup>[10,17]</sup>. O rendimento da polimerização aumenta rapidamente com a razão  $Al/Ti$ , atinge um valor máximo, em razão molar dependente do tipo de alquil-alumínio utilizando<sup>[18,19]</sup>, e decresce à medida que esta aumenta. O rendimento também é função da concentração de titânio, em baixas concentrações cresce rapidamente com o aumento desta e tende a um valor constante para concentrações mais altas<sup>[20]</sup>.

Para alguns autores<sup>[17]</sup>, o teor de unidades 1,4 - *cis* é influenciado pela razão  $Al/Ti$ , sendo máximo no valor de atividade máxima. Para outros autores<sup>[20]</sup>, no entanto, o teor de unidades 1,4 - *cis* praticamente não varia com a razão  $Al/Ti$ , e aumenta com o abaixamento da temperatura, atinge 95% a 0°C e somente 50% a 80°C<sup>[15]</sup>. O teor de unidades vinílicas não varia significativamente com as condições experimentais, sendo em torno de 5%, enquanto o teor de unidades 1,4 - *cis* decresce e o teor de unidades 1,4 - *trans* aumenta<sup>[20]</sup>.

A massa molar dos polímeros obtidos apresenta o seguinte comportamento: 1) aumenta rapidamente no estágio inicial da polimerização e tende a um valor constante após 30% de conversão<sup>[10,11]</sup>; 2) decresce com o aumento da razão  $Al/Ti$ <sup>[10,16,17]</sup>; 3) aumenta com o aumento da concentração inicial de monômero<sup>[10,20]</sup>; 4) é altamente influenciado pela concentração de catalisador e pela razão  $I_2/Ti$ <sup>[10,12,15,17,20]</sup>. Dependendo da variação desses parâmetros reacionais, a massa molar do polibutadieno<sup>[21]</sup> pode variar de

$10^4$  até  $10^6$ ; a reação de transferência de cadeia com o alquil-alumínio é um dos principais processos de terminação<sup>[10]</sup>. Recentemente, foi mostrado em uma patente que é possível produzir polibutadieno com alto teor de unidades 1,4 - *cis* e massa molar controlado em sistema de polimerização em fase gasosa<sup>[22]</sup>. Os polímeros obtidos com catalisadores à base de titânio e iodo apresentam distribuição de massa molar estreita nos primeiros estágios da polimerização e esta aumenta à medida que a reação prossegue<sup>[23]</sup>.

A polidispersão dos polímeros obtidos com esses catalisadores é relativamente estreita<sup>[10]</sup>, com  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  entre 2,0 e 2,5, sendo mais larga do que a obtida via polimerização aniônica, com iniciadores à base de lítio, e mais estreita do que a obtida com catalisadores Ziegler-Natta de cobalto ou do que a obtida em processos em emulsão via radicais livres.

Como visto anteriormente, embora os sistemas à base de titânio tenham sido um dos primeiros estudados para a polimerização 1,4 *cis* de butadieno, muitas divergências ainda existem quanto ao efeito dos parâmetros reacionais. Assim, o objetivo deste trabalho foi o estudo do sistema catalítico constituído por  $TiCl_4$ ,  $Al(i-Bu)_3$  e  $I_2$  na polimerização 1,4 - *cis* de butadieno; em diferentes condições reacionais, tais como composição do sistema catalítico e temperatura reacional. Foram também avaliados os efeitos das condições reacionais sobre a atividade catalítica, massa molar e microestrutura do polímero.

## Experimental

O sistema catalítico utilizado neste trabalho é extremamente sensível a impurezas como água e oxigênio. As dificuldades em se trabalhar com esses sistemas já foram discutidos na literatura<sup>[24,25]</sup>. Sendo assim, toda a vidraria envolvida no tratamento do solvente (tolueno), na destilação do  $TiCl_4$ , no preparo dos catalisadores e na polimerização, foi tratada com potassa alcoólica, solução de ácido clorídrico a 2%, acetona e finalmente seca em estufa com circulação forçada de ar a 120°C por pelo menos 12 horas. Outro problema é o próprio monômero (butadieno) (produzido industrialmente). Não se pode trabalhar em laboratório com grandes partidas de butadieno devido a sua tendência para formar peróxidos (em ausência de antioxidante), que são muito instáveis e se decompõem explosivamente. Assim, para evitar esse sério problema de seguran-

ça, optou-se por trabalhar sempre com partidas pequenas de monômero. Essa estratégia, entretanto, trouxe outro problema - a variação das diferentes partidas. Um estudo feito em uma determinada época não repetia os mesmos resultados, quando feito algum tempo mais tarde, com diferentes partidas de monômero. Assim, em cada estudo foi usada a mesma partida de monômero. Os resultados obtidos em estudos diferentes, usando partidas diferentes de butadieno, apresentaram resultados diferentes, mesmo quando foram usadas as mesmas condições reacionais. Butadieno (99%), isento de antioxidante, foi passado através de colunas recheadas com peneira molecular e recolhido diretamente no reator da polimerização. Tolueno (PA) foi aquecido sob refluxo sobre fitas de sódio por 16 horas e em seguida foi destilado (109 - 112°C) sob fluxo de  $N_2$  super seco.  $TiCl_4$  (99,5%) foi destilado ao abrigo da luz sob fluxo de  $N_2$  e o destilado foi recolhido em frasco escuro e mantido em câmara seca. Triisobutilalumínio [ $Al(i-Bu)_3$ ] (100%) foi usado como recebido.

**Polimerização de butadieno** - A polimerização foi conduzida durante 30 minutos em reator tipo "kettle" de 500 mL de capacidade sob pressão de 100 mmHg de butadieno, com velocidade de agitação de 400 rpm, usando tolueno seco como solvente. As razões molares  $Al/Ti$  e  $I_2/Ti$  foram variadas e a concentração de  $TiCl_4$  foi mantida em 1,0 mmol/l. O sistema catalítico foi preparado "in situ" e o monômero foi alimentado continuamente ao reator de polimerização. Os componentes do sistema reacional foram adicionados ao reator de polimerização na seguinte ordem: tolueno,  $Al(i-Bu)_3$ ,  $I_2$ ,  $TiCl_4$  e butadieno. Após o tempo reacional pré-fixado, o sistema catalítico foi desativado mediante a adição de solução metanólica a 10% (v/v) de HCl. A mistura reacional desativada, mantida sob fluxo de  $N_2$  e agitação, foi lavada com uma mistura de água/etanol. Após um tempo determinado, a agitação foi interrompida, permitindo assim a separação de duas fases. A fase toluênica foi gotejada sobre etanol para a precipitação do polímero. O polímero foi então seco à vácuo e temperatura ambiente até peso constante.

**Determinação do teor de gel** - o teor de gel foi obtido em função da percentagem de polímero retido em tela de 100 mesh, após dissolução em tolueno à temperatura ambiente por 120 horas.

**Determinação da temperatura de transição vítreia ( $T_g$ )** - A  $T_g$  foi determinada em calorímetro diferencial de varredura Perkin-Elmer DSC-7 com uma taxa de aquecimento de 20°C/min e atmosfera de nitrogênio.

**Determinação da massa molar** - As massas mоляres ( $M_n$  e  $M_w$ ) dos polímeros obtidos foram determinadas por meio de cromatografia de exclusão por tamanhos (SEC) em Cromatógrafo de Permeação em Gel (GPC) Waters Associates, Mod. 200, dotado de colunas Styragel com limites de exclusão entre 500 e  $1 \times 10^6$  e detector de índice de refração, calibrados com padrões monodispersos de poliestireno. As medidas foram feitas a 20°C com soluções toluênicas a 0,5% (p/v).

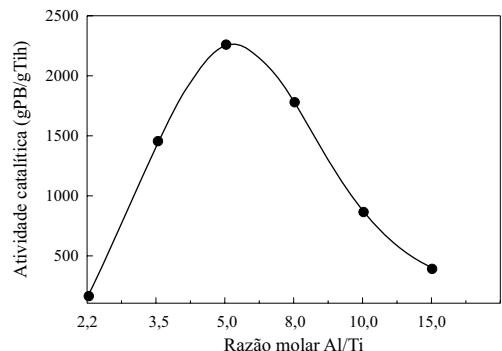
**Determinação da microestrutura** - A microestrutura dos polibutadienos foi determinada em espectrofotômetro de infravermelho Perkin-Elmer, Mod. 467. As amostras de polibutadieno foram preparadas na forma de filme vazado sobre célula de KBr, a partir de solução a 3% (p/v) do polímero em dissulfeto de carbono. Os espectros foram obtidos em velocidade de varredura lenta no intervalo de freqüências de 1300 a 200 cm<sup>-1</sup> para a análise quantitativa. Os teores de unidades isoméricas 1,4 – *trans*; 1,2-vinil e 1,4-*cis* foram obtidos segundo método descrito na literatura [26], a partir das absorbâncias correspondentes às freqüências de 971 cm<sup>-1</sup>; 909 cm<sup>-1</sup> e 735 cm<sup>-1</sup> respectivamente.

## Resultados e discussão

Para avaliar a influência da razão molar Al/Ti na atividade catalítica e nas propriedades do polibutadieno obtido foi realizado um estudo em que se variou a razão Al/Ti entre 2,2 e 15 com razão  $I_2/Ti = 1,5$ , mantendo-se as demais condições reacionais constantes (concentração de  $TiCl_4$ , temperatura de polimerização, tempo de polimerização).

### Influência da razão molar Al/Ti sobre a atividade catalítica e as características do polímero produzido

Os resultados obtidos neste estudo estão apresentados na Figura 1. O sistema se apresentou ativo a partir da razão Al/Ti = 2,2 e a atividade cresceu rapidamente com o aumento da razão Al/Ti até valores em torno de 5,0 e decresceu à medida que esta aumentou. Esse comportamento pode ser explicado considerando-se que a atividade do sistema catalítico está intimamente relacionada com a valência do titânio no estado



Condições reacionais: solvente = tolueno; pressão de butadieno = 100 mmHg;  $[TiCl_4] = 1,0$  mmol/L; razão molar  $I_2/Ti = 1,5$ ; tempo de polimerização = 30 min; temperatura = 20 °C

Figura 1. Variação da atividade catalítica com a razão molar Al/Ti

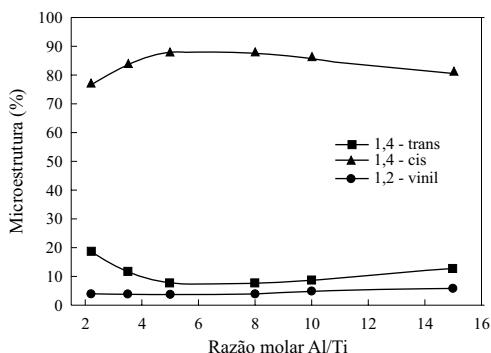
reduzido, sendo máxima quando a concentração do  $Ti^{+3}$  é máxima. Neste trabalho o máximo foi alcançado para a razão Al/Ti = 5,0. Segundo alguns autores<sup>[27]</sup>, o máximo teórico deveria estar em torno da razão Al/Ti = 3,5. Assim, o valor encontrado neste trabalho seria justificado pelo consumo de alquil-alumínio em reações com impurezas tais como água e oxigênio, que poderiam estar presentes no monômero e no solvente. A queda na atividade catalítica com o aumento da razão Al/Ti pode ser atribuída a uma redução posterior do  $Ti^{+3}$  a  $Ti^{+2}$ , que é inativo ou muito pouco ativo em relação à polimerização de butadieno<sup>[27]</sup>.

Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram claramente que a massa molar dos polímeros foi fortemente afetada pelo aumento da razão molar Al/Ti, isso torna evidente que a reação de transferência de cadeia

Tabela 1. Efeito da razão molar Al/Ti sobre a massa molar e polidispersão do polibutadieno

Razão molar Al/Ti	Massa molar $\times 10^{-3}$		$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	
2,2	—	—	—
3,5	251,9	140,6	1,8
5,0	170,3	71,1	2,4
8,0	137,3	60,6	2,3
10,0	55,2	20,2	2,7
15,0	28,8	11,2	2,6

Condições reacionais: solvente = tolueno; pressão de butadieno = 100 mmHg;  $[TiCl_4] = 1,0$  mmol/L; razão molar  $I_2/Ti = 1,5$ ; tempo de polimerização = 30 min; temperatura = 20°C



Condições reacionais: solvente = tolueno; pressão de butadieno = 100 mmHg;  $[TiCl_4] = 1,0 \text{ mmol/L}$ ; razão molar  $I_2/Ti = 1,5$ ; tempo de polimerização = 30 min; temperatura = 20 °C

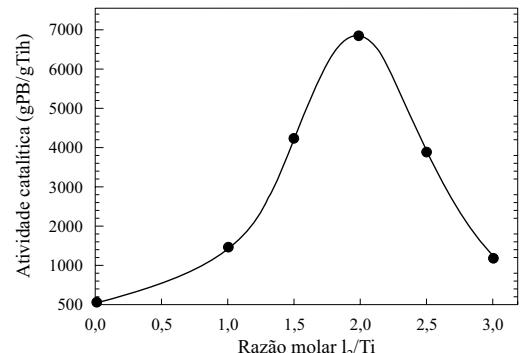
Figura 2. Variação da microestrutura do polibutadieno com a razão molar Al/Ti

com o cocatalisador se tornou mais acentuada à medida que a concentração de  $Al(i\text{-}Bu)_3$  livre aumentou. A polidispersão no entanto, não foi significativamente afetada pela variação da razão molar Al/Ti, apresentando um ligeiro aumento com o aumento dessa razão, o que está de acordo com o encontrado na literatura<sup>[10]</sup>.

A influência da razão molar Al/Ti sobre o teor de unidades 1,4-*cis* do polibutadieno é controvertida. Para alguns autores<sup>[20]</sup>, o teor de unidades *cis* é praticamente invariável com as variações da razão molar Al/Ti, enquanto que para outros esse valor é máximo no ponto de atividade máxima<sup>[17]</sup>. Os resultados obtidos neste trabalho (Figura 2) mostram um ligeiro efeito da razão Al/Ti sobre a microestrutura do polibutadieno. O teor de unidades 1,4-*cis* aumentou ligeiramente com o aumento dessa razão e apresentou um máximo em torno do ponto de atividade catalítica máxima ( $Al/Ti = 5,0$ ) e decresceu lentamente para valores de razão Al/Ti superiores. A variação do teor de unidades 1,4-*cis* é compensada por uma variação inversa no teor de unidades 1,4-*trans*. O teor de unidades vinílicas, em concordância com trabalhos da literatura<sup>[20,27]</sup>, foi praticamente invariável e independente das variações da razão molar Al/Ti e permaneceu constante, em torno de 4%, até a razão Al/Ti = 8,0 a partir da qual se verificou um ligeiro aumento. Por sua vez, o teor de gel dos polímeros não variou com a variação da razão Al/Ti, mantendo-se inferior a 1%.

#### Influência da razão molar $I_2/Ti$ sobre a atividade catalítica e as características do polímero produzido

A Figura 3 mostra que a atividade catalítica variou acentuadamente com a variação da razão  $I_2/Ti$  e foi máxima quando o valor dessa razão foi 2,0. À medida



Condições reacionais: solvente = tolueno; pressão de butadieno = 100 mmHg;  $[TiCl_4] = 1,0 \text{ mmol/L}$ ; razão molar Al/Ti = 5; tempo de polimerização = 30 min; temperatura = 20 °C

Figura 3. Variação da atividade catalítica com a razão molar  $I_2/Ti$

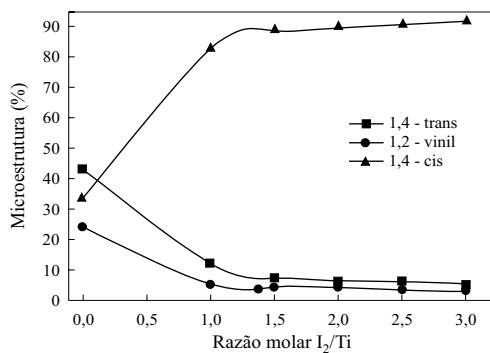
que se aumenta a razão  $I_2/Ti$  a quantidade de  $Al(i\text{-}Bu)_3$  disponível para reduzir  $Ti^{+4}$  a  $Ti^{+3}$ , diminui, pois parte dele é gasto na reação com iodo para formar  $AlR_2I$  ( $AlR_3 + I_2 \rightleftharpoons AlR_2I + RI$ ), cujo poder redutor é inferior ao do  $AlR_3$  (TIBA)<sup>[27]</sup>. Isso resulta no decréscimo da concentração de  $Ti^{+3}$  presente no sistema reacional e consequentemente no decréscimo da atividade catalítica.

A variação da razão  $I_2/Ti$  teve um efeito marcante sobre a massa molar dos polímeros formados. Os resultados desse estudo estão apresentados na Tabela 2. Uma das possíveis explicações para esses resultados é que na ausência de iodo, todo o TIBA fica disponível tanto para a redução do titânio como para o processo de transferência de cadeia, resultando em um decréscimo tanto da massa molar (Tabela 2).

Tabela 2. Efeito da razão molar  $I_2/Ti$  sobre a massa molar e polidispersão do polibutadieno

Razão molar $I_2/Ti$	Massa molar $\times 10^{-3}$		$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	
0	4,6	1,4	3,3
1,0	150,1	55,3	2,7
1,5	384,6	160,3	2,4
2,0	463,9	222,1	2,1
2,5	507,6	277,4	1,8
3,0	472,8	257,2	1,8

Condições reacionais: solvente = tolueno; pressão de butadieno = 100 mmHg;  $[TiCl_4] = 1,0 \text{ mmol/L}$ ; razão molar Al/Ti = 5; tempo de polimerização = 30 min; temperatura = 20°C.



Condições reacionais: solvente = tolueno; pressão de butadieno = 100 mmHg;  $[TiCl_4] = 1,0 \text{ mmol/L}$ ; razão molar Al/Ti = 5; tempo de polimerização = 30 min; temperatura = 20 °C

Figura 4. Variação da microestrutura do polibutadieno com a razão molar  $I_2/Ti$

como da atividade catalítica (Figura 3). À medida que o teor de iodo aumenta vai ocorrendo a formação de  $AlR_2I$ , cujo poder redutor e de transferência de cadeia são mais baixos do que os  $AlR$ , o que acarreta um aumento da massa molar<sup>[28]</sup>. A polidispersão diminui com o aumento da razão molar  $I_2/Ti$ . Esse resultado corrobora a explicação sobre o decréscimo do processo de transferência de cadeia.

A presença do iodo no sistema catalítico alterou drasticamente a microestrutura do polibutadieno (Figura 4) para valores de  $I_2/Ti$  de até 1,5. O teor de unidades 1,4-cis aumentou de 33% ( $I_2/Ti = 0$ ) para 82% ( $I_2/Ti = 1,0$ ). A partir desse valor, à medida que a razão  $I_2/Ti$  aumentou, o teor de unidades 1,4-cis aumentou e estabilizou em torno de 90%. Segundo alguns autores<sup>[1,28,29]</sup>, a alta estereoseletividade da reação sugere a formação de uma espécie de titânio intermediária na qual ocorrem interações estéricas significativas entre o iodo (muito mais volumoso do que o titânio) e o sítio onde ocorre a inserção do butadieno. Segundo Porri<sup>[30]</sup>, é provável que a isomerização anti (b1) sin (b) do complexo alílico (Figura 5) seja estericamente suprimida, pois implica em uma alta barreira de energia proveniente da forte interação estérica da cadeia polimérica em crescimento com os ligantes volumosos (iodo) do átomo de titânio no complexo intermediário. Isso resultaria no decréscimo da formação de unidades 1,4-trans (Figura 5, c), ou melhor, no aumento das unidades 1,4-cis (Figura 5, c2).

O teor de gel dos polímeros não variou com a variação da razão  $I_2/Ti$ , mantendo-se inferior a 1%.

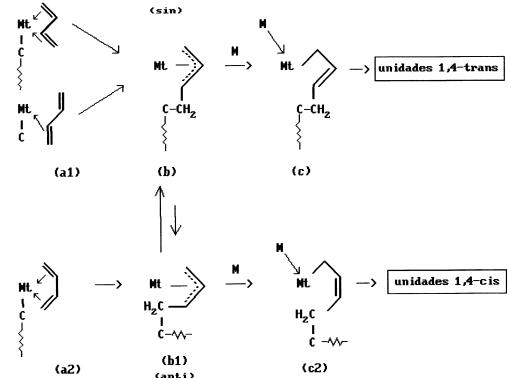


Figura 5. Mecanismo de formação de unidades isoméricas 1,4-cis ou 1,4-trans [30]

#### Influência da temperatura reacional sobre a atividade catalítica e as características do polímero produzido

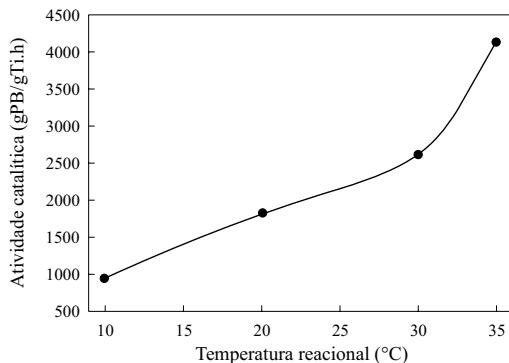
Foram realizadas polimerizações a 10, 20, 30 e 35°C com razões molares Al/Ti e  $I_2/Ti$  iguais a 5,0 e 1,5 respectivamente, as demais condições de reação foram mantidas constantes. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 6. Como pode ser visto, a atividade catalítica do sistema aumentou com o aumento da temperatura. Este comportamento mostra que no intervalo de temperatura estudado não ocorreu desativação do catalisador e o aumento da atividade catalítica é o reflexo do aumento da constante de velocidade de propagação, que aumenta com o aumento da temperatura.

A massa molar do polibutadieno variou com a temperatura de polimerização (Tabela 3). Aumentou quando a temperatura reacional passou de 10 para 20°C e diminuiu com o aumento posterior da temperatura. Na faixa estudada, a polidispersão variou pouco com a variação de temperatura. O abaixamento da

Tabela 3. Efeito da temperatura reacional sobre a massa molar e polidispersão do polibutadieno

Temperatura reacional (°C)	Massa molar $\times 10^{-3}$		$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	
10	163,6	73,0	2,4
20	231,5	82,9	2,8
30	166,6	54,5	3,1
35	112,3	42,9	2,6

Condições reacionais: solvente = tolueno; pressão de butadieno = 100 mmHg;  $[TiCl_4] = 1,0 \text{ mmol/L}$ ; razão molar Al/Ti = 5; razão molar  $I_2/Ti = 1,5$ ; tempo de polimerização = 30 min.

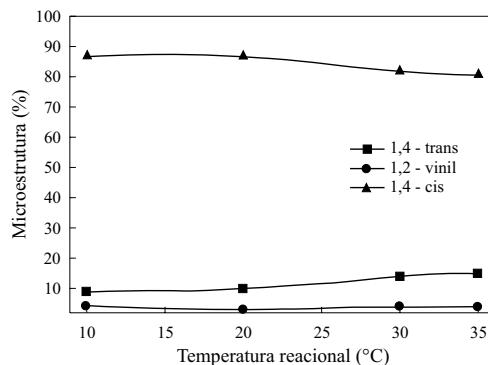


Condições reacionais: solvente = tolueno; pressão de butadieno = 100 mmHg;  $[TiCl_4] = 1,0 \text{ mmol/L}$ ; razão molar Al/Ti = 5; razão molar I<sub>2</sub>/Ti = 1,5; tempo de polimerização = 30 min

**Figura 6.** Variação da atividade catalítica com a temperatura reacional massiva molar, em temperaturas reacionais superiores a 20°C, pode ser atribuído a um aumento maior da constante de velocidade da reação de transferência de cadeia em relação à constante de velocidade da reação de propagação.

Os resultados obtidos mostram ainda que ocorreu um pequeno decréscimo no teor de unidades 1,4-cis medida que a temperatura reacional aumentou (Figura 7). Uma justificativa para a diminuição do teor de unidades 1,4-cis seria o aumento da constante de velocidade da reação isomerização levando à produção da forma *sin* (Figura 5, forma b) e aumentando desse modo o teor de polibutadieno com unidades repetitivas *trans* (Figura 5, forma c). O teor de gel dos polímeros obtidos se manteve inferior a 1,0% na faixa de temperatura estudada.

Todos os polibutadienos sintetizados neste tra-



Condições reacionais: solvente = tolueno; pressão de butadieno = 100 mmHg;  $[TiCl_4] = 1,0 \text{ mmol/L}$ ; razão molar Al/Ti = 5; razão molar I<sub>2</sub>/Ti = 1,5; tempo de polimerização = 30 min

**Figura 7.** Variação da microestrutura do polibutadieno com a temperatura reacional

lho apresentaram temperatura de transição vítreia em torno de -180°C, valor este tabelado na literatura<sup>[30]</sup> para polibutadieno de alta massa molar e alto teor de unidades 1,4-cis.

## Conclusões

O sistema catalítico formado por TiCl<sub>4</sub>/I<sub>2</sub>/Al(i-Bu)<sub>3</sub> produziu polibutadieno com teor máximo de unidades repetitivas 1,4-cis igual a 92% ( $[TiCl_4] = 1,0 \text{ mmol/L}$ ; Al/Ti = 5,0; I<sub>2</sub>/Ti = 3,0; T = 20°C; tempo = 30 min; pressão de butadieno = 100 mmHg), que variou em função das condições reacionais. A massa molar variou com a composição do sistema catalítico e temperatura reacional, com  $\bar{M}_w$  variando na faixa de 3 a  $50 \times 10^4$ . A polidispersão variou de 1,8 a 3,3. A atividade catalítica máxima foi obtida para as razões molares Al/Ti = 5 e I<sub>2</sub>/Ti = 2.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Petroflex Indústria e Comércio S.A. pelo suporte financeiro recebido.

## Referências Bibliográficas

1. Porri, L.; Giarrusso, A. e Ricci, G. - *Prog. Polym. Sci.*, 16, 405 (1991)
2. Dawans, F e Teyssie-J, Ph. - *Polym. Sci. Polym. Let.*, 3, 1045 (1965)
3. Marconi, W. - "The Polymerization of Dienes by Ziegler-Natta Catalysts", in: Ketley, A.D., "Stereochemistry of macromolecules", Marcel Dekker, New York (1967)
4. Boor, Jr. - "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations", Academic Press, New York (1979)
5. Porri, L; Gallazzi, M.C. e Giarrusso, A. - *Atti Conv. - Sc. Sint. Polym. 4<sup>th</sup>*, 237 (1982)
6. "Polymerization process and product" (Phillips Petroleum Co.), Patente inglesa nº 848.065, 16/04/1956.
7. Burford, R.P. - *J. Macromol. Sci., Chem.*, A17, 123 (1982)
8. Zelinski, R.P. e Naylor, F.E. - "Polymerization of 1,3-butadiene" (Phillips Petroleum Co.), Patente

- americana nº 3.403.141, 24/09/1968.
9. Saltman, W.M. e Stachowiack, R.W. - "Polymerization process resulting in a light-colored sunlight stable high-*cis* polybutadiene" (Goodyear Tyre e Rubber Co.), Patente americana nº 3.497.489, 24/02/1970.
  10. Loo, C.C. e Hsu, C.C. - Canad. J. Chem. Eng., 52, 374 (1974).
  11. Loo, C.C. e Hsu, C.C. - Canad. J. Chem. Eng., 52, 381 (1974).
  12. "Improvements in the polymerization of conjugated diene monomers" (Michelin e Cie), Patente inglesa, nº 1.140.687, 22/01/1969.
  13. Krol, V. A. e Khrennikova, Ye. K. - Vysokomol. Soyed., A14, 2365 (1972)
  14. Cooper, W. - "Polydienes by Coordination Catalysts", in: Saltman, W.M. - "The Stereo Rubbers", John Wiley, New York (1977).
  15. Minchak, R.J. - "Polymerization with aluminum iodine type catalyst" (Goodrich-Gulf Chemicals Inc.), Patente americana nº 3.449.312, 10/06/1969.
  16. Marconi, W.; Mazzei, A.; Araldi, M. e Maldé, M. - J. Polym. Sci., Part A, 3, 735 (1965)
  17. Moyer, P.H. e Lehr, M.H. - J. Polym. Sci., Part A, 3, 217 (1965)
  18. Marina, N.G.; Monakov, Yu.B.; Rafikov, S.R. e Ponomarenko, V.I. - Russ. Chem. Rev., 52, 413 (1983)
  19. Rafikov, S.R.; Monakov, Yu.B; Tolstikov, G. A.; Marina, N.G; Minchenkova, N. Kh.; e Savelieva, I.G. - J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21, 2697 (1983)
  20. Henderson, J.F. - J. Polym. Sci., Part C, 4, 233 (1964)
  21. Natta, G. e Porri, L. - "Elastomers by Coordinated Anionic Mechanism", in: Kennedy, J.P. e Tornquist, E.G.M. - "High Polymers. Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers", John Wiley, New York (1969)
  22. Calderon, N.; Muse, J.; Colvin, H. A. e Castner, K.F. - "Vapor phase synthesis of rubbery polymers" (Goodyear Tire e Rubber Co.), Patente americana US 5859156 (1999)
  23. Bresler, L.S. ; Grechanovskii, V. A.; Muzhai, A. e Poddubnyi, I.Ya. - Vysokomol. Soyed., A11, 1165 (1969)
  24. Pires, N.M.T. - "Síntese de polibutadieno com alto teor de isômero 1,4-*cis* utilizando catalisador Ziegler-Natta", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (1990)
  25. Costa, T.H.S.; Costa, M.A.S.; Santa Maria, L.C.; Coutinho, F.M.B. e Pires, N.M.T. - Química Nova, 20, 93 (1997)
  26. Haslam, J. e Willis, H.A. - "Identification and Analysis of Plastics", Illife Books, New Jersey (1965)
  27. Saltman, W.M. e Link, T.H. - Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 3, 199 (1964)
  28. Marconi, W.; Araldi, M.; Béranger, A. e Maldè, M. - Chim. Ind. , 45, 522 (1963)
  29. Ceausescu, E.; Fierou, V.; Dragutan, V., Simionescu, E.; Gruber, E.; Pirojoc, C.; Ion, C. e Apostol, V. - Revue Roumaine de Chimie, 34, 15 (1989)
  30. Porri, L. e Giarrusso, A. - "Conjugated Diene Polymerization", in: Eastmond, G.C.; Ledwith, A.; Russo, S. e Sigwalt, P. - "Comprehensive Polymer Science", Pergamon Press, New York (1989)
  31. Odian, G. - "Principles of Polymerization", McGraw-Hill, New York, 1991.

Recebido: 22/08/00  
Aprovado: 15/12/00