

# Influência das Características Estruturais sobre a Processabilidade do Polibutadieno Alto *cis*

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

Fernanda M. B. Coutinho, Denise S. S. Nunes  
*Instituto de Química, UERJ*

**Resumo:** Características físicas, tais como peso molecular, distribuição de peso molecular e ramificações, têm importância significativa na processabilidade do polibutadieno. Assim, deve haver um balanceamento dessas características a fim de se obter boas propriedades mecânicas e boa processabilidade. Este Trabalho apresenta uma breve revisão sobre a influência das características estruturais na processabilidade do polibutadieno produzido por diferentes sistemas catalíticos. São apresentadas também algumas técnicas encontradas na literatura para melhorar a processabilidade desse elastômero.

**Palavras-chave:** *Polibutadieno, neodímio, processabilidade, teor de ramificações, propriedades físicas.*

## Influence of structural characteristics on the high-*cis* polybutadiene processability

**Abstract:** Physical characteristics, such as, molecular weight, molecular weight distribution and branching, have a significant influence on polybutadiene processability. Thus, a balance should exist in these characteristics for good mechanical properties and processability. This work brings a brief review of the influence of structural characteristics on the processability of polybutadiene produced by different catalyst systems. Also presented are some techniques from the literature aimed at improving processability of this elastomer.

**Keywords:** *Polybutadiene, neodymium, processability, branching, physical properties.*

## Introdução

A utilização de polibutadieno com alto teor de unidades repetitivas 1,4-*cis* em pneus é vantajosa, uma vez que proporciona uma melhora nas propriedades mecânicas do mesmo (maior resistência à abrasão, menor resistência ao rolamento). Essas características contribuem para a preservação da natureza, pois os automóveis irão consumir menos combustível e assim emitirão menos gases poluentes para a atmosfera. Os desenvolvimentos mais recentes da indústria de pneumáticos enfocam a produção de pneus com prioridade em segurança e economia de combustível. Isso significa um aumento no consumo desse tipo de polibutadieno, ou seja, está havendo no Brasil, a substituição de polibutadieno com baixo teor de unidades 1,4-*cis* pelo polibutadieno alto *cis*, seguindo o que já ocorreu nos países desenvolvidos.

Os processos mais modernos produzem o polibutadieno alto-*cis* por meio de catalisadores Ziegler-Natta à base de lantanídeos, principalmente neodímio<sup>[1-6]</sup>. Esse tipo de polibutadieno é altamente linear e apresenta um alto peso molecular. Essas características, embora lhe confirmem boas propriedades mecânicas, dificultam a sua processabilidade.

Assim, este trabalho tem como objetivo relacionar os principais parâmetros responsáveis pela melhoria na processabilidade do polibutadieno alto-*cis*.

## Propriedades físicas do polibutadieno alto-*cis*

Características físicas, tais como peso molecular, distribuição de peso molecular e teor de ramificações, têm importância significativa na processabilidade do polímero. Uma larga distribuição de peso molecular bem como um alto grau de ramificações permite um melhor processamento do polímero, entretanto prejudicam propriedades mecânicas como a resistência ao rasgo e à abrasão. Desse modo, deve haver um balanceamento das características que definem a macroestrutura do polímero visando boas processabilidade e propriedades mecânicas<sup>[7]</sup>.

Os sistemas à base de neodímio<sup>[8-12]</sup> permitem uma extensiva e controlada variação dos parâmetros estruturais e conseqüentemente, das propriedades dos compostos vulcanizados. A distribuição de peso molecular pode variar entre os dois extremos, desde muito estreita até muito larga ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  entre 2 e 20), assim como o grau de ramificações pode variar entre os limites considerado muito baixo e alto (entre 3 e 20%).

**Autor para correspondência:** *Fernanda M. B. Coutinho*, Departamento de Processos Químicos, Instituto de Química, UERJ, PHLC, Rua São Francisco Xavier 524 - Maracanã, CEP: 20559-900, Rio de Janeiro, RJ. E-mail: fern@uerj.br

Nos sistemas convencionais à base de titânio, cobalto e níquel, o peso molecular aumenta linearmente com a conversão até 30 a 40%, podendo então estabilizar ou sofrer um ligeiro declínio. Já nos sistemas à base de neodímio<sup>[13-16]</sup>, o peso molecular cresce linearmente com a conversão em toda a extensão da reação, comportando-se como uma polimerização “quase viva”. Como as características de peso molecular estão relacionadas diretamente com as propriedades físicas ( $\overline{M}_w$ ) e com a processabilidade do material polimérico ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ), a possibilidade de se produzir um polímero com peso molecular desejado, confere maior flexibilidade aos sistemas à base de neodímio em relação aos demais.

Para a indústria de pneumáticos, principal mercado para o polibutadieno, as propriedades físicas e as características de processabilidade devem estar otimizadas para se conseguir alta produtividade e bom desempenho do produto final.

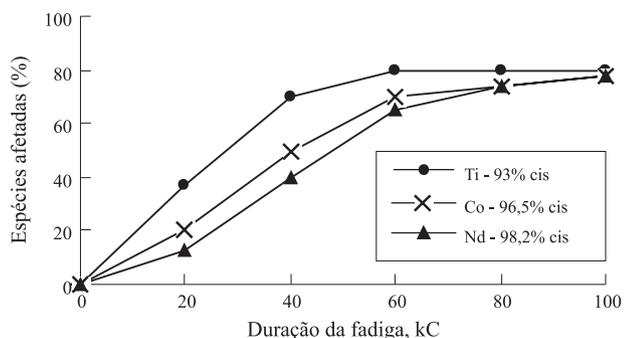
### Avaliação das propriedades físicas

Para a avaliação das propriedades físicas, visando atender à indústria de pneumáticos, características como resistência ao rasgo, resistência à fadiga, resistência à abrasão e desenvolvimento de calor (heat build up - calor gerado em uma sucessão de ciclos de transformação e recuperação; isto é, o aumento da temperatura na peça durante os ciclos de deformação e recuperação) são consideradas requisitos básicos.

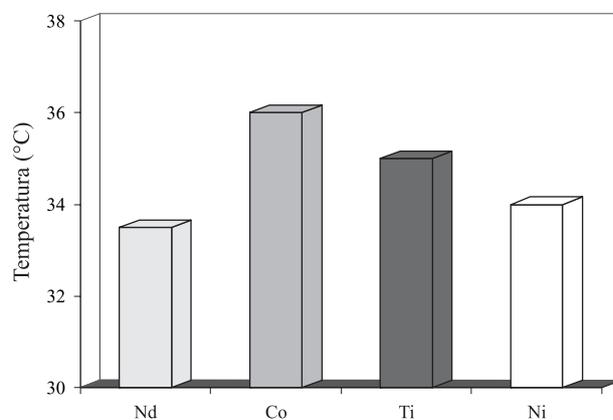
Os polibutadienos provenientes de sistemas à base de neodímio (Nd) apresentam melhores propriedades físicas como mostrado nas Figuras 1, 2 e 3. Isto se deve, principalmente, à elevada pureza estereoquímica (alto teor de unidades 1,4-*cis* e baixo teor de unidades 1,2-vinila) obtida com a utilização desses sistemas. Essa característica facilita a cristalização induzida por tensão, acentuando o mecanismo de reforço do polibutadieno. Assim, propriedades como resistência ao rasgo e à fadiga, requisitos importantes para compostos utilizados na lateral do pneu ou na confecção de artefatos que devem ser submetidos à flexão, são significativamente melhoradas. Além disso, o baixo teor de unidades vinílicas resulta em uma temperatura de transição vítrea ligeiramente inferior à dos polímeros obtidos com os outros sistemas catalíticos, conferindo uma maior resistência à abrasão e menor desenvolvimento de calor<sup>[7,17]</sup>.

### Avaliação da processabilidade

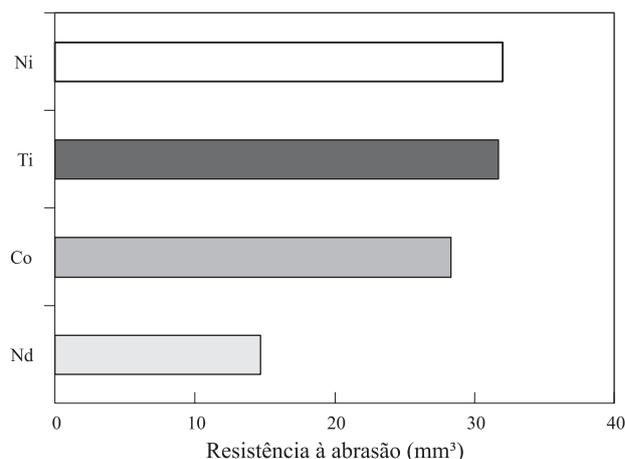
Para a avaliação da processabilidade são considerados requi-



**Figura 1.** Influência do tipo de catalisador sobre a resistência à fadiga do polibutadieno produzido



**Figura 2.** Desenvolvimento de calor do polibutadieno produzido com diferentes sistemas catalíticos



**Figura 3.** Resistência à abrasão do polibutadieno em função do catalisador utilizado

sitos básicos, propriedades como resistência do polímero não curado (green strength), pegajosidade (tack) e processamento em misturador de rolos (mill banding)<sup>[18,19]</sup>.

Essas propriedades foram avaliadas para polímeros obtidos a partir dos quatro sistemas catalíticos disponíveis comercialmente, destacando-se a melhora conferida pelos sistemas à base de neodímio. Segundo a literatura<sup>[16]</sup>, os polímeros obtidos a partir de catalisadores de neodímio (Nd) mantêm a adesão durante um período de tempo maior do que os polímeros produzidos pelos demais sistemas catalíticos. Essa característica é importante durante a montagem do pneu, onde as diferentes partes não-vulcanizadas são unidas somente por pressão de roletes, devendo permanecer aderidas até o momento da vulcanização. Os produtos das tecnologias à base de níquel e neodímio, antes da vulcanização, apresentam maiores tensões para uma mesma deformação e portanto maior resistência do polímero não curado (green strength). Esta propriedade, que traduz a força de coesão do composto cru, é importante na etapa de montagem do pneu, onde a composição não-vulcanizada é submetida a deformações superiores a 300%, não podendo haver a ruptura da composição elastomérica, nem perda da forma até o início do processo de vulcanização.

A processabilidade de borrachas no moinho de rolos é caracterizada por dois tipos de comportamento, um bom e

outro mau. Esses comportamentos dependem da abertura e da temperatura entre os rolos. Desse modo, entre 20 e 110 °C, o polibutadieno pode apresentar uma boa processabilidade, formando uma banda elástica consistente, com boa aderência aos rolos, ou pode apresentar uma má processabilidade, adquirindo a forma de um material quebradiço, granulado, sem nenhuma aderência aos rolos do moinho, nos quais fica pendurado como uma bolsa<sup>[19]</sup>.

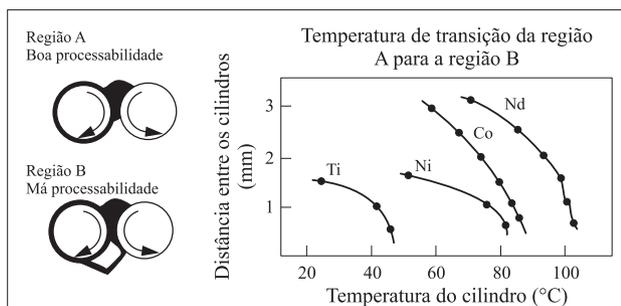
A Figura 4 mostra o comportamento reológico dos polímeros obtidos por quatro sistemas catalíticos diferentes, durante o processo de mistura em misturador de rolo aberto. Esse comportamento, como citado anteriormente, está relacionado com a temperatura máxima permitida para se manter uma boa processabilidade enquanto ocorre variação da distância entre cilindros. Essa temperatura máxima corresponde à temperatura de transição entre as regiões de boa e de má processabilidade e aumenta com o teor de *cis*, enquanto que a forma da curva parece estar relacionada com a distribuição de peso molecular.

O polibutadieno alto-*cis* com larga distribuição de peso molecular apresenta um comportamento menos sensível à abertura entre os rolos. E para aberturas muito pequenas, não é mais observado o efeito da distribuição de peso molecular, passando a ser o teor de unidades 1,4-*cis* a principal variável.

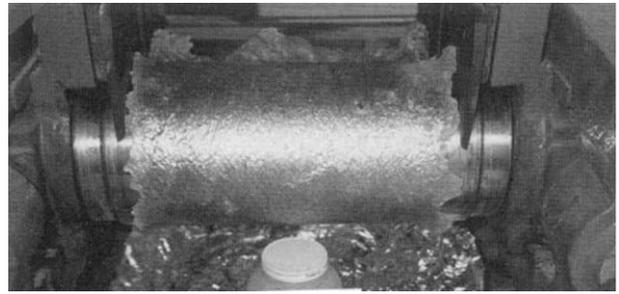
Os dados apresentados na Figura 4, mostram que o polímero obtido pelos sistemas baseados em neodímio mantêm-se na região de boa processabilidade ao longo de uma larga faixa de temperatura e distância entre cilindros<sup>[20]</sup>.

Segundo a literatura<sup>[21,22]</sup>, existem quatro regiões de processabilidade em moinho. Na região 1 a temperatura é baixa, o material tem um módulo alto e um baixo alongamento. Assim, sob pequenas deformações a borracha logo se parte em pedaços. Na região 2, o módulo é mais baixo que na região 1, a borracha é elástica e suporta grandes deformações sem sofrer quebra. A região 3 pode ser interpretada como uma região de transição do estado borrachoso para o estado de fluido, onde o módulo não é alto o suficiente para manter a banda aderida ao rolo; além disso, a banda perde resistência. Como consequência, ela se deforma e sofre rasgamento facilmente. A região 4 é a zona de fluido, onde o material torna-se viscoso e forma uma banda adesiva e não elástica como a baixas temperaturas.

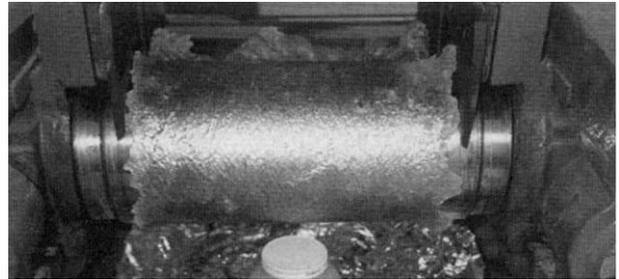
O polibutadieno alto-*cis* é uma das borrachas mais comercializadas. Geralmente, é misturada a outros elastômeros, tais como NR (borracha natural), para melhorar a sua processabilidade<sup>[22]</sup>.



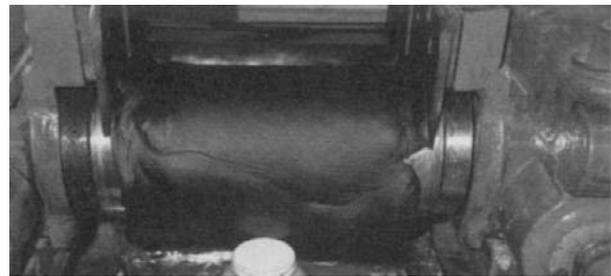
**Figura 4.** Formação de Banda em Misturador de Cilindros



**Figura 5.** Comportamento em moinho do polibutadieno produzido por catalisador à base de titânio



**Figura 6.** Comportamento em moinho do polibutadieno produzido por catalisador à base de neodímio, antes da adição de negro-de-fumo



**Figura 7.** Composição elastomérica depois da adição de carga

O polibutadieno produzido por sistemas catalíticos à base de titânio, ao ser processado em moinhos parte-se em pedaços, como mostrado na Figura 5. Entretanto, ele não está na região 1, pois a borracha não é dura. Quando, eventualmente, há a formação de banda, ela se comporta como na região 3<sup>[21, 22]</sup>.

O polibutadieno produzido por catalisadores à base de neodímio apresenta aderência ao rolo, que é uma indicação de estar na região 4 (Figura 6). Quando se adiciona negro-de-fumo à borracha, há perda de aderência. Como esta é a responsável pela formação de banda, a composição elastomérica se desprende da superfície do rolo (Figura 7).

O polibutadieno produzido por catalisadores à base de cobalto apresenta pequena dobra e, em alguns casos, rasgamento, porém não mostra aderência. Conseqüentemente as composições produzem uma banda compacta que se rasga (Figura 8)<sup>[21,22]</sup>.

#### **Parâmetros relacionados com a processabilidade do polibutadieno alto-*cis***

Para superar as fragilidades descritas acima, têm sido desenvolvidos muitos polibutadienos modificados. Tais borrachas têm variações estruturais que incluem peso molecular,



**Figura 8.** Comportamento em moinho do polibutadieno produzido por catalisador à base de cobalto

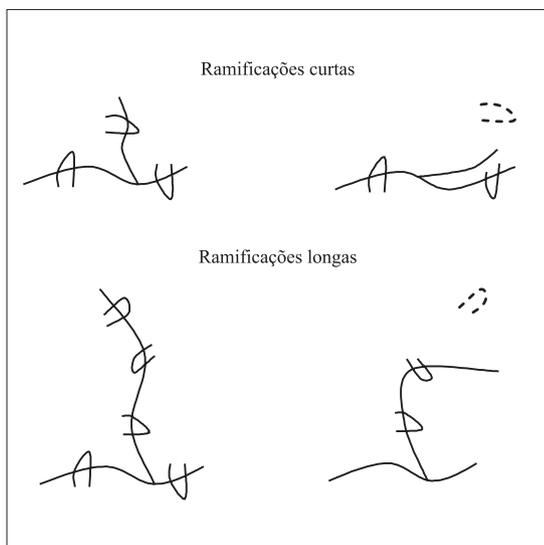
distribuição de peso molecular, teor de ramificações longas e tipo de ramificação<sup>[22]</sup>.

O peso molecular e a distribuição de peso molecular têm um importante papel sobre as propriedades mecânicas e sobre o processamento de um elastômero, pois afetam características como, tempo de processabilidade e incorporação de cargas, e as propriedades físicas do polímero após a cura. Elastômeros com pesos moleculares mais baixos, apresentam menor viscosidade e são mais fáceis de processar, pois o módulo e a deformação na ruptura são menores<sup>[23,24]</sup>.

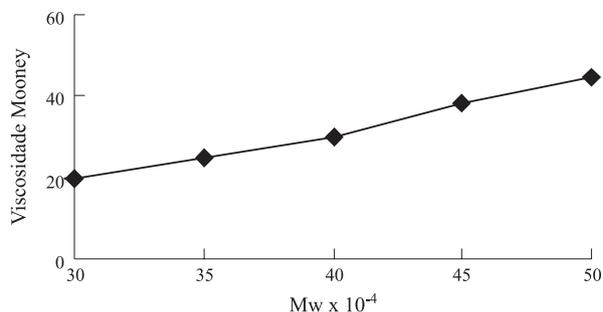
Borrachas com ramificações longas tendem a endurecer quando alongadas. As ramificações longas impedem o deslizamento dos nós, que atuam como uma resistência à deformação, induzindo o endurecimento por alongamento. Já as ramificações curtas, sob tensão, escapam facilmente dos nós e se alinham com a cadeia polimérica, amolecendo sob alongamento (Figura 9)<sup>[25,26]</sup>.

Um meio de se analisar a processabilidade de uma borracha é pela medida do tempo de incorporação do negro-de-fumo (B.I.T.). A incorporação de negro-de-fumo à borracha deve ocorrer homogênea e em um intervalo de tempo relativamente curto. Baixos valores de B.I.T. favorecem uma boa processabilidade<sup>[27]</sup>.

De acordo com a Figura 10, a viscosidade Mooney do polibutadieno é proporcional ao peso molecular ponderal



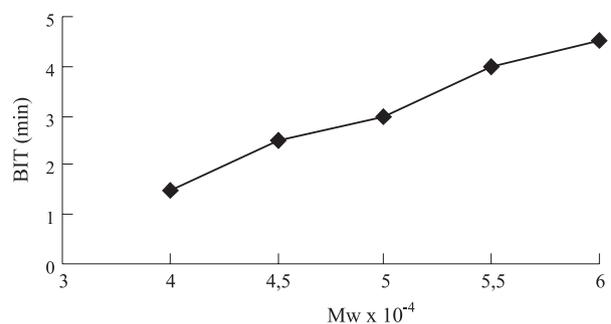
**Figura 9.** Modelo de endurecimento e amolecimento por deformação, respectivamente, para ramificações curtas e longas



**Figura 10.** Relação entre viscosidade Mooney e peso molecular ponderal ( $\bar{M}_w$ ) do polibutadieno

**Tabela 1.** Propriedades físicas do polibutadieno

Polibutadieno	Viscosidade Mooney	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	B.I.T.
1	23	3,19	N/A
2	35	4,19	1min94s
3	42	4,40	2min55s
4	45	4,90	3min12s
5	53	5,60	4min50s



**Figura 11.** Influência do peso molecular ponderal médio ( $\bar{M}_w$ ) sobre o tempo de incorporação do negro-de-fumo (BIT)

médio ( $\bar{M}_w$ ). Na Tabela 1 e Figura 11, pode-se verificar que o B.I.T. também é proporcional ao  $\bar{M}_w$ , ou seja, quanto menor o peso molecular, menor será o tempo de incorporação do negro-de-fumo<sup>[28]</sup>.

Apesar de os sistemas catalíticos baseados em terras-raras, em relação aos demais sistemas, produzirem um polibutadieno com o maior teor de unidades 1,4-*cis*, estes apresentam como desvantagem a dificuldade de se controlar o peso molecular e a distribuição de peso molecular do polibutadieno produzido.

Um elastômero com larga distribuição de peso molecular, em geral, exibe uma boa processabilidade. Entretanto, o polibutadieno produzido por catalisadores à base de neodímio, mesmo com larga distribuição de peso molecular, apresenta dificuldades no processamento, que é desfavorecido pelo seu alto valor de B.I.T. Os altos valores de Mw e o baixo índice de ramificações, provavelmente superam a vantagem da larga distribuição de peso molecular<sup>[24]</sup>. A processabilidade também depende da viscosidade ou plasticidade da mistura elastomérica, ou seja, de sua resistência ao escoamento.

**Tabela 2.** Influência da adição de  $\text{PCl}_3$  sobre as características físicas do polibutadieno produzido por catalisadores à base de neodímio

Características físicas	PB	PB + $\text{PCl}_3$
Viscosidade Mooney	41,5	40
B.I.T.*	6 min 15s	2 min 30s
Escoamento a frio	37 mg/h	11 mg/h

\* B.I.T (Carbon Black Incorporation Time)

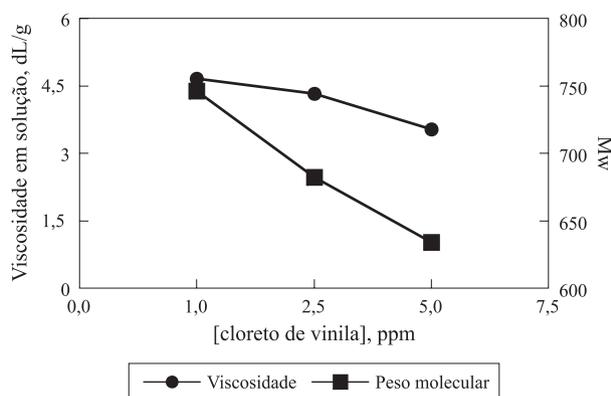
Existem na literatura<sup>[27,29-39]</sup> alguns estudos sobre técnicas para se melhorar a processabilidade do polibutadieno produzido por catalisadores à base de neodímio, níquel e cobalto.

Segundo Andreussi e colaboradores<sup>[27]</sup> a adição de  $\text{PCl}_3$  ao meio reacional permite melhorar a processabilidade do polibutadieno produzido. Esse método leva tanto à melhoria da processabilidade como do escoamento a frio (*cold flow*) (Tabela 2).

Throckmorton<sup>[29]</sup> verificou que haletos de vinila atuam como reguladores do peso molecular de polibutadieno produzido por meio de catalisadores à base de neodímio. O autor utilizou o cloreto de vinila e chegou aos resultados mostrados na Figura 12. O peso molecular e, por conseqüência, a viscosidade do polímero diminuíram à medida que se aumentou a concentração do cloreto de vinila.

Ansell e Williams<sup>[30]</sup> utilizaram tetracloreto de silício para produzir um polibutadieno alto-*cis* com boa processabilidade. O sistema catalítico à base de neodímio foi sintetizado em presença de butadieno (monômero) e era constituído de hidreto de diisobutilalumínio (cocatalisador), versatato de neodímio (catalisador) e tetracloreto de silício (fonte de halogênio). O polibutadieno produzido apresentou um alto teor de unidades 1,4-*cis* (98%), uma distribuição de peso molecular mais estreita e/ou uma menor fração de peso molecular alto. Essas características contribuem para a melhoria na processabilidade do polibutadieno<sup>[31]</sup>.

De acordo com Steinhauser e Obrecht<sup>[32]</sup> os sistemas catalíticos à base de neodímio produzem um polibutadieno com uma viscosidade Mooney menor que a viscosidade em solução e essa característica, segundo os autores, prejudica a

**Figura 12.** Efeito da concentração de cloreto de vinila sobre a viscosidade e o peso molecular (Mw) do polibutadieno produzido por catalisador à base de neodímio**Tabela 3.** Características físicas do polibutadieno alto-*cis* (PB) puro e do polibutadieno copolimerizado com silano (PB-co-silano)

Características físicas	PB	PB-co-silano
Viscosidade em solução	770 mPas	330 mPas
Viscosidade Mooney	46 MU	41 MU
Escoamento a frio	9,1 mg/min	4,9 mg/min

**Tabela 4.** Influência do teor de ácido carboxílico sobre a distribuição de peso molecular do polibutadieno produzido por catalisador à base de níquel

Razão molar ác. Carboxílico:Ni	Distribuição de peso molecular	Teor de unidades 1,4- <i>cis</i>
1:1	3,43	96,8
2:1	3,29	97,0
3:1	2,90	97,0
4:1	2,63	97,3
5:1	2,53	97,3

processabilidade. Sendo assim, visando diminuir a viscosidade em solução e com isso melhorar a processabilidade do polímero, os autores copolimerizaram butadieno com dimetil-di-2,4-pentadienilsilano e chegaram aos resultados mostrados na Tabela 3. A ordem de adição dos componentes da reação foi solvente, silano, catalisador à base de neodímio e monômero.

Jang e colaboradores<sup>[33]</sup> empregaram ácido carboxílico para controlar a distribuição de peso molecular na polimerização de 1,3-butadieno com catalisador à base de níquel e assim melhorar a processabilidade e as propriedades físicas do polibutadieno produzido. A adição de ácido carboxílico ao sistema promove um estreitamento na polidispersão sem afetar a microestrutura do polibutadieno (Tabela 4).

De acordo com a literatura<sup>[34,35]</sup>, polibutadienos alto-*cis* produzidos com catalisadores à base de níquel podem ter a sua processabilidade melhorada através da adição de para-estirenilidifenilamina (SDPA) ao sistema catalítico. A SDPA reduz o peso molecular do polímero, promovendo assim uma melhoria na processabilidade e nas propriedades físicas do mesmo (Tabela 5), ou seja, há uma melhora na incorporação de cargas e pigmentos, juntamente com uma melhora na resistência ao rasgo, na resistência à abrasão e no módulo.

**Tabela 5.** Influência da concentração de para-estirenilidifenilamina (SDPA) sobre a viscosidade em solução

[SDPA], molar	Conversão da reação, (%)	Viscosidade Brookfield, (cps)
0	91	35,50
0,0006	96	7,54
0,0012	97	3,50
0,0018	92	2,00
0,0024	93	1,91

**Tabela 6.** Influência do uso do uso de dietilzinco sobre o peso molecular ponderal médio ( $M_w$ ) do polibutadieno

Composto	$M_w$	1,4-cis (%)
TEA*	400 000	97,0
Me <sub>2</sub> Zn**	350 000	97,0
Et <sub>2</sub> Zn***	295 000	97,1

\*TEA - trietilalumínio; \*\*Me<sub>2</sub>Zn - dimetilzinco; \*\*\*Et<sub>2</sub>Zn - Dietilzinco

Os dados da Tabela 5 mostram que a SDPA é eficiente como regulador do peso molecular. A viscosidade do polibutadieno em solução diminuiu acentuadamente com o aumento do teor de SDPA e a conversão da polimerização não foi afetada.

Um estudo<sup>[36]</sup> realizado recentemente mostra que o peso molecular ponderal médio de um polibutadieno produzido por sistema catalítico à base de níquel pode ser controlado pela adição de dietilzinco (Et<sub>2</sub>Zn) ao sistema catalítico. Esse organometálico atua como agente alquilante do catalisador (formação do sítio ativo) e agente de transferência de cadeia, regulando o peso molecular do polibutadieno, sem alterar sua estereorregularidade. A Tabela 6 mostra os resultados obtidos nesse estudo. Pode-se notar que a utilização do Me<sub>2</sub>Zn provocou uma pequena queda no peso molecular do polibutadieno enquanto que a utilização do Et<sub>2</sub>Zn provocou uma redução considerável no peso molecular sem alterar o teor de unidades 1,4-*cis*. Provavelmente essa diferença ocorreu pelo fato do Me<sub>2</sub>Zn ser um agente de transferência de cadeia mais fraco do que o Et<sub>2</sub>Zn.

Outros estudos<sup>[37,38]</sup>, encontrados na literatura, relacionados com a melhoria da processabilidade do polibutadieno utilizam o 1,5-ciclooctadieno, para os sistemas à base de cobalto. Esse dieno é um agente de transferência de cadeia provocando a diminuição do peso molecular do polímero.

O agente de acoplamento p-bis(dimetilsilício)benzeno é utilizado para reagir com grupos vinílicos presentes na cadeia do polibutadieno e assim produzir ramificações que resulta também na melhoria da processabilidade<sup>[39-41]</sup>.

## Conclusões

Embora os sistemas catalíticos baseados em terras-raras sejam muito utilizados atualmente para produzir um polibutadieno com alto teor de unidades 1,4-*cis* e assim atenderem plenamente à indústria de pneumáticos, há a necessidade de se buscar meios para melhorar a processabilidade desse polímero, devido à sua alta linearidade e ao seu alto peso molecular. Essas características, se por um lado favorecem as propriedades físicas do produto, por outro prejudicam o seu processamento. Desse modo deve haver um balanceamento de ambas as características para que se consiga chegar a resultados satisfatórios, ou seja, a produção de polibutadieno com alto teor de unidades 1,4-*cis*, por meio de catalisador à base de neodímio, com excelentes propriedades físicas e boa processabilidade. Muitos estudos têm sido realizados, porém

ainda existe um vasto campo para se pesquisar novos meios de se melhorar a processabilidade desse polímero.

## Agradecimentos

As autoras agradecem ao Conselho de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo apoio financeiro.

## Referências Bibliográficas

- 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).
- 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).
- Pires, N.M.T.; Coutinho, F.M.B. & Costa, M.A.C. - Eur. Polym. J., em impressão (2004).
- Nunes, D. S. S.; Coutinho, F. M. B.; Mello, I. L. & Ferreira, A. A. - “*Síntese de catalisadores à base de neodímio preparados em presença de dienos conjugados para obtenção de polibutadieno alto-cis*”, in: Anais do XLIII Congresso Brasileiro de Química, p.411, Ouro Preto – MG, set (2003).
- Mello, I. L.; Coutinho, F. M.B.; 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, p.67, Belo Horizonte – MG, nov (2003).
- Mello, I. L.; Coutinho, F. M.B.; Nunes, D. S. S.; Soares, B. G.; Costa, M. A. S. & Maria, L. C. S. - “*Síntese de catalisadores à base de neodímio para obtenção de polibutadieno alto-cis*”, in: Anais do XLII Congresso Brasileiro de Química, p.432, Rio de Janeiro - RJ, set (2002).
- Pires, N. M. T.; Coutinho, F. M. B.; Maria, L. C. S.; Mello, I. L. & Nunes, D. S. S. - Rev. Quím. Ind., 719, p.15 (2002).
- Iovu, H.; Hubca, G. & Badea, E. - Eur. Polym. J., 33, p.811 (1997).
- Kobayashi, E.; Hayashi, N.; Aoshima, S. & Furukawa, J. - J. Polym. Sci:Part A: Polym. Chem., 36, p.241 (1998).
- Zhang, Q.; Li, W. & Shen, Z. - Eur. Polym. J., 38, p.869 (2002).
- Porri, L.; Giarrusso, A.; Shubin, N.; Lu, Z. & Ricci, G. - Polym. Prepr., 39, p.214 (1998).
- Nickaf, J. B.; Burford, R. P. & Chaplin, R. P. - J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem., 33, p.1125 (1995)
- Quirk, R. P.; Kells, A. M.; Yunlu, K. & Cuif, J. P. - Polymer, 41, p.5903 (2000).

14. Porri, L.; Ricci, G. & Shubin, N. - Olefin Polym., 2, p.15 (2000).
15. Iovu, H.; Hubca, G.; Racoti, D. & Hurst, J. S. - Eur. Polym. J., 35, p.35 (1999).
16. Porri, L.; Ricci, G. & Shubin, N. - Macromol. Symp., 128, p.53 (1998).
17. Lauretti, E.; Miani, B. & Mistrali, F. - Rubber World, may, p.34 (1994).
18. Wilson, D. J. - Macromol. Chem., Macromol. Symp., 66, p.273 (1993).
19. Giuliani, G. P.; Sorta, E. & Bruzzone, M. - Angew Makromol. Chem., 50, p.87 (1996).
20. Diani, E.; Gargani, L. & Lauretti, E. - Kautsch. Gum. Kuntst., 38, p.912 (1995).
21. Nakajima, N. - Polym. Eng. Sci., 19, p.215 (1999).
22. Nakajima, N. & Yamaguchi, Y. - J. Appl. Polym. Sci., 65, p.1995 (1997).
23. Nakajima, N. & Harrell, E. R. - Rubber Chem. Technol., 53, p.14 (1990).
24. Kumar, N. R.; Chandra, A. K. & Mukhopadhyay, R. - Int. J. Polym. Mat., 34, p.91 (1996).
25. Nakajima, N. & Yamaguchi, Y. - J. Appl. Polym. Sci., 61, p.1525 (1996).
26. Nakajima, N. - Kautsch. Gum. Kuntst., 50, p.119 (1997).
27. Andreussi, P.; Bianchi, R. & Bruzzone, M. - Pat. americana n° 4990573 (1991).
28. Burford, R. P. & Smith, B. R. - Plast. Rubber: Proc., march, p.1 (1980).
29. Throckmorton, M. C. - Pat. americana n° 5663405 (1997).
30. Ansell, P. J. & Williams, H. D. - Pat. americana n° 5686371 (1997).
31. Dedecker, M. N. - Pat. americana n° 6525140 (2003).
32. Stenhauser, N. & Obrecht, W. - Pat. americana n° 20020035226 (2002).
33. Jang, Y.; Kwag, G.; Yoon, D.; Kim, A. & Lim, K. - Pat. americana n° 6013746 (2000).
34. Castner, K. F. - Pat. americana n° 5451646 (1995).
35. Bush, J. L. - Pat. americana n° H2036 (2002).
36. Jang, Y.; Kim, P.; Kwag, G.; Kim, A. & Lee, S. - Pat. americana n° 6562917 (2003).
37. Cheng, T. & Su, A. - Macromolecules, 26, p.7161 (1993).
38. Cheng, T. & Su, a. - Polymer, 36, p.73 (1995).
39. Kasehagen, L. J. & Macosko, C. W. - J. Rheol., 42, p.1303 (1998).
40. Kasehagen, L. J. & Macosko, C. W. - J. Rheol., 40, p.689 (1996).
41. Aranguren, M. I. & Macosko, C. W. - Macromolecules, 21, p.2484 (1988).

Enviado: 25/05/04  
Aprovado: 20/08/04