

### b) Polimerização iônica

Neste tipo de polimerização, o carbono do centro ativo tem falta ou excesso de elétrons. No primeiro caso é gerada uma carga positiva, *carbocátion*, e a reação é dita **polimerização catiônica**, e, no segundo, tem-se um excesso de elétrons gerando uma carga negativa, *carbanion* ou **polimerização aniônica**.

#### i) Polimerização catiônica

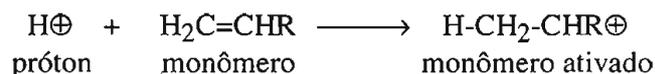
Nesta polimerização, onde o centro ativo é um *carbocátion*, usa-se um catalisador do tipo **ácido de Lewis** ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ), que são ácidos fortemente protônicos, ou seja, **receptores de elétrons** em conjunto com um cocatalisador (normalmente a água). Estes formam um complexo catalisador-cocatalisador que dará início à polimerização.

Formação de complexo catalisador-cocatalisador (c/c):



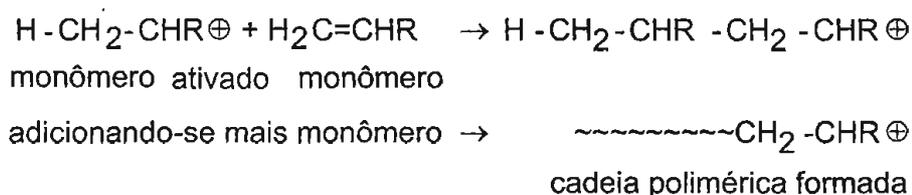
#### Iniciação

O próton ( $\text{H}^\oplus$ ) do complexo ataca a dupla ligação do monômero, formando uma ligação simples através do uso do par de elétrons p da dupla ligação  $\text{C}=\text{C}$ , e transferindo a carga positiva (falta de dois elétrons) para o carbono cabeça:



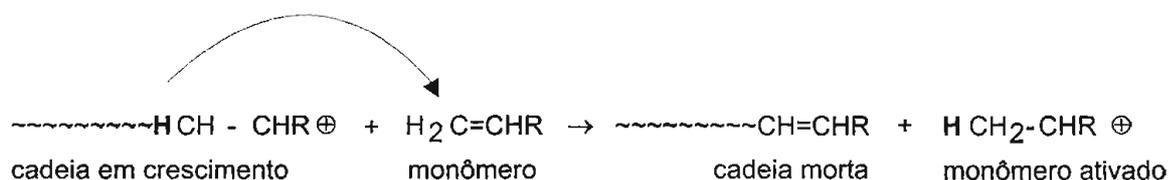
#### Propagação

A carga positiva do *carbocátion* instabiliza outra dupla ligação de um monômero próximo. Novamente temos o uso do par de elétrons  $\pi$  da dupla ligação, formando-se uma ligação simples e transferindo a carga positiva para o carbono cabeça do monômero e assim sucessivamente com o crescimento da cadeia.

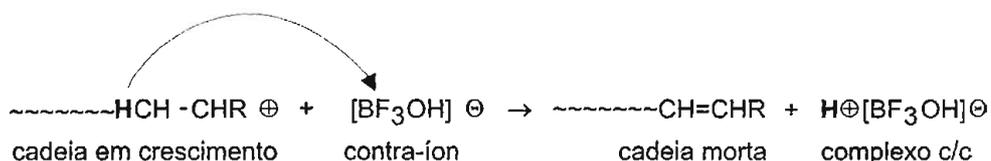


### Término

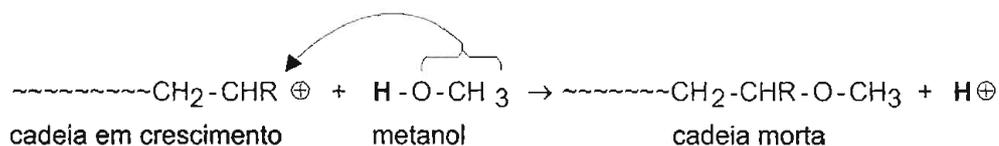
*Transferência para o monômero:* um próton (um átomo de hidrogênio) do carbono cauda ligado ao carbono ativo é transferido para o carbono cauda de um monômero que naquele momento esteja próximo o suficiente para tal transferência, mas longe para não permitir seu encadeamento na cadeia em crescimento:



*Rearranjo com o contra-íon:* um próton do carbono cauda ligado ao carbono ativo é transferido para o contra-íon que naquele momento esteja próximo o suficiente para tal transferência, interrompendo o crescimento da cadeia com a formação uma dupla ligação terminal:



*Através da terminação forçada:* a adição de nucleófilos violentos interrompe instantaneamente a reação de polimerização, matando **todos** os centros ativos presentes. Para o caso do metanol, a reação é:



O hidrogênio resultante pode recombinar com seu contra-íon da forma:

