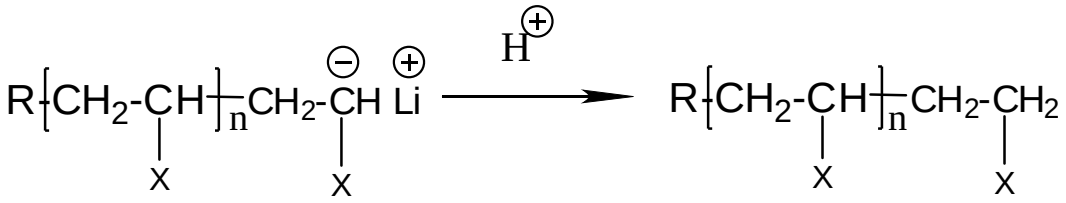
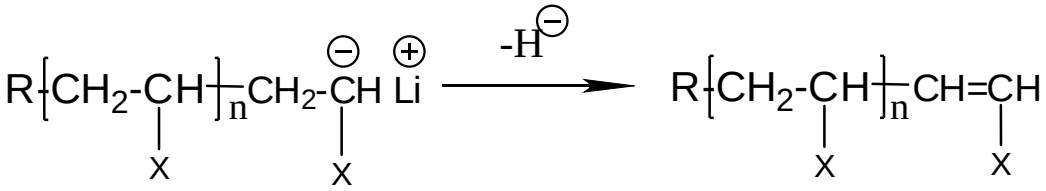
البوليمرات الناتجة لا تفقد مراكزها الفعالة نتيجة لعدم وجود الوسط الناقل للشحنة وبالتالي يبقى البوليمر مشحوناً ويسمى بالبوليمر الحي.
وفي البلمرة السالبة الحية تتم تفاعلات الإنتهاء للسلسلة النامية عن طريق المذيب فقط.
تتم مرحلة الإنتهاء في هذا النوع من البلمرة:

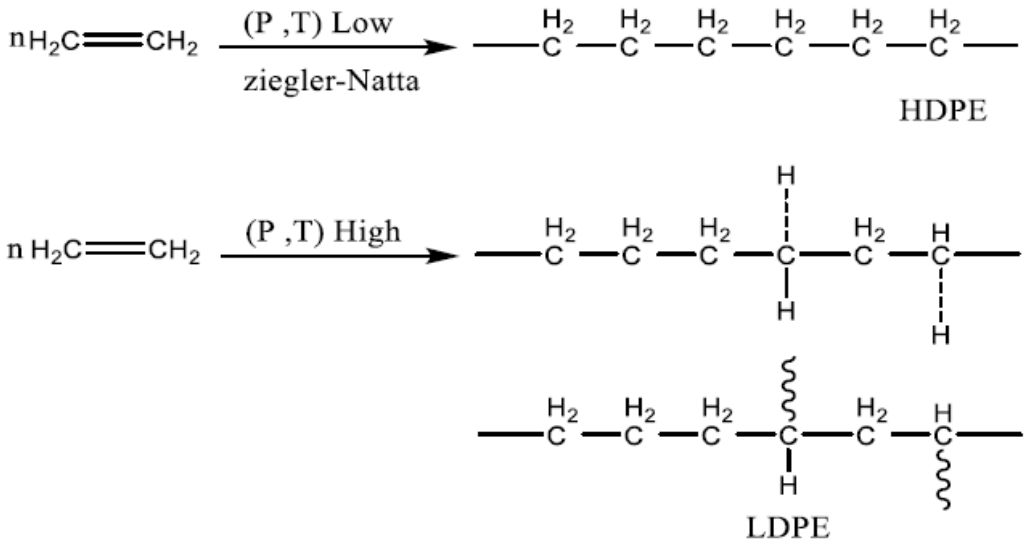
1- بانتقال بروتون من وسط التفاعل او المذيب إلى السلسلة البوليمرية النامية:



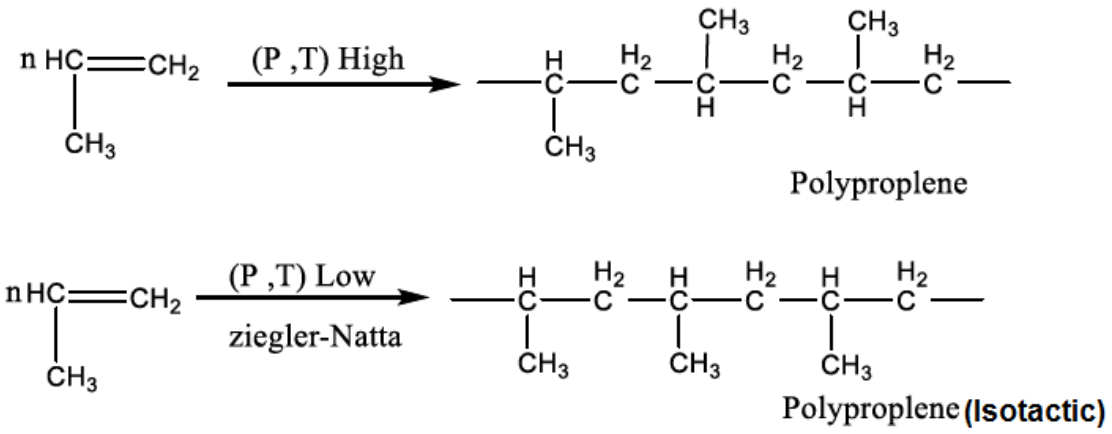
2- أو قد يحدث أحياناً أن تفقد السلسلة النامية أيون هيدريد (H-) مكونة رابطة مزدوجة كما في المعادلة الأتية:



3- البلمرة التناسقية(البلمرة المنتظمة فراغياً:)
تسمى بالبلمرة التناسقيةCoordination Polymerization وذلك لأن المونمرات تكون معقداً تناسقياً مع المحفز قبل تحولها الى جزيئات كبيرة .وتسمى أيضاً بالبلمرة المنتظمة فراغيا Stereoregular Polymerization وذلك لأن البوليمرات الناتجة عنها تكون ذات ترتيب فراغي معين وليست عشوائية الترتيب وتسمى أيضا ببلمرة زيكلر -ناتا Ziegler – Natta نسبة الى العالمان اللذان اكتشفا المحفزات التناسقية الداخلة في هذا النوع من البلمرة.
يطلق تعبير البلمرة التناسقية على عملية البلمرة التي تجري لتحضير بوليمرات ذات تنظيم فراغي محدد في درجات حرارية واطئة نسبياً باستخدام عوامل مساعدة تناسقية.
بواسطة البلمرة التناسقية يمكن تحضير البولي أثلين مثلاً عند درجة حرارة الغرفة وتحت ضغط جوي وبوجود عامل مساعد وتحصل على بوليمر خطي منتظم فراغياً يحوي على تفرعات قليلة جداً وعلى درجة عالية من البلورية .في حين أن البولي أثلين المنتج بطريقة الضغوط العالية يحوي على تفرعات قصيرة وطويلة كثيرة ودرجة تبلور واطئة.



ان البولي بروبلين المحضر بطريقة الجذور الحرة يتمتع بصفات بلاستيكية غير جيدة بسبب ان مجاميع المثيل في السلسلة البوليمرية تكون موزعة بصورة عشوائية غير منتظمة ,ولكن بواسطة البلمرة التناسقية وباستخدام عوامل مساعدة حصلوا على مادة بلاستيكية ذات مواصفات ميكانيكية جيدة بسبب الانتظام الفراغي الذي يتم الحصول عليه في هذا النوع من البلمرة.



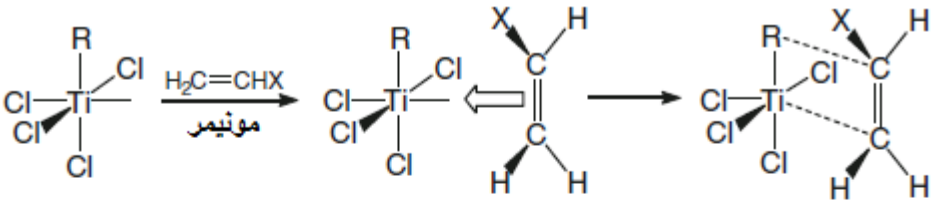
تؤثر ظروف البلمرة مثل درجة الحرارة ,طبيعة المذيب ,نقاوة المواد المتفاعلة ,نوعية العامل المساعد المستخدم على تحديد التنظيم الفراغي للبوليمر الناتج.

العامل المساعد في بلمرة زيكلر –ناتا يكون غير متجانس يتكون من جزئين ، الجزء الاول يتكون من مركبات العناصر الانتقالية مثل هاليدات التيتانيوم او هاليدات الفناديوم او هاليدات الكروميوم ، اما الجزء الثاني فيتكون من بعض هيدريدات او اريلات او الكيلات الفلزات العائدة للزمرة الاولى والثانية والثالثة من الجدول الدوري .
ومن اكثر العوامل المساعدة المستخدمة هي المركب المعقد الناتج من ارتباط رابع كلوريد التيتانيوم مع ثالث الكيل الالمنيوم

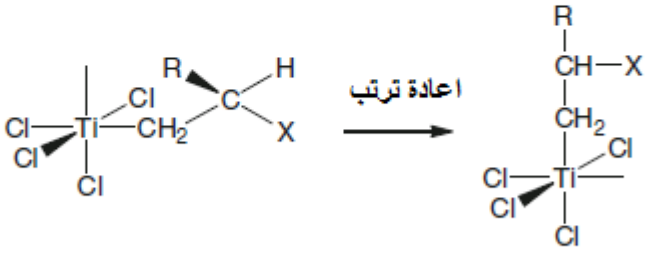
نتيجة للدراسات العديدة فقد اقترحت ميكانيكيتين لتفسير عملية البلمرة التناسقية:

الميكانيكية الأولى:

يطلق عليها الميكانيكية أحادية الفلز أو الأحادية المركز حيث يشارك العنصر الانتقالي بمفرده في خطوة الانتشار ,وتفترض هذه الميكانيكية اقتراب المونمر من خلال الاصرة باي π إلى الاوربيتال الفارغ في العنصر الانتقالي وتكوين معقد معه.



العامل المساعد في بلمرة
زيكلر ناتا -احادية الفلز



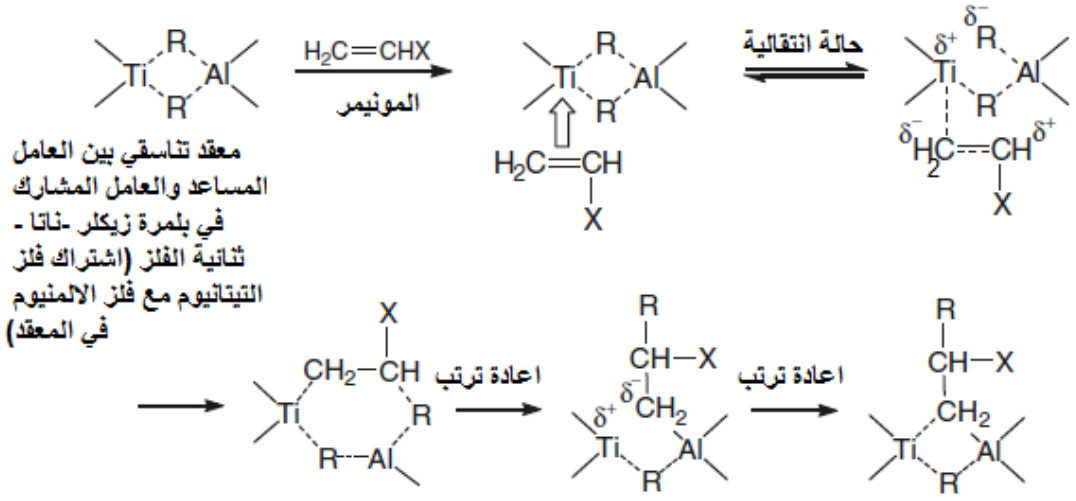
البلمرة التناسقية- احادية الفلز

الميكانيكية الثانية:

ويطلق عليها الميكانيكية الثنائية الفلز أو ثنائية المركز فيشارك فيها كلا الفلزين(العامل المساعد والعامل المشارك)في عملية الانتشار من خلال معقدهما المشترك مع المونمر.

$$AlR_3 + TiCl_4 \rightarrow AlR_2Cl + TiRCl_3$$

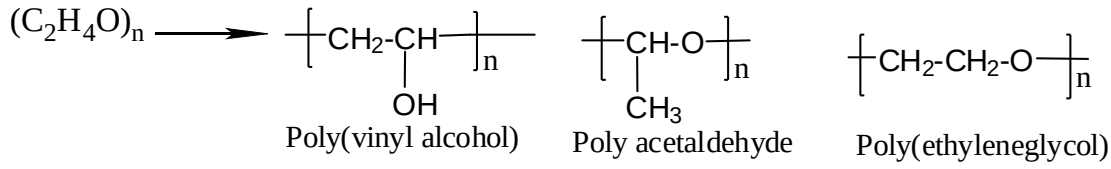
العامل المساعد العامل المساعد المشارك



البلمرة التناسقية- ميكانيكية -ثنائية الفلز

اما عملية الانتهاء في البلمرة التناسقية فهناك تفاعلات عديدة تؤدي الى إنهاء البلمرة التناسقية ,فقد وجد ان رفع درجة حرارة التفاعل يؤدي الى ايقاف البلمرة ,وأيضاً يمكن إنهاء التفاعل عن طريق إضافة بعض العوامل المساعدة المشاركة مثل اثيل الزنك لأنهاء البلمرة من خلال تبادل المجاميع وعموماً فان البلمرة التناسقية من انواع البلمرة الحساسة جداً للملوثات التي تؤثر في سرعة البلمرة او توقفها كلياً لذا تجري تفاعلاتها في جو خامل او مفرغ وباستخدام مذيبات لا قطبية مجففة تماماً.

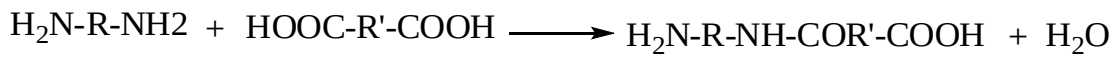
الإيزومرات البوليمرية:
مركبات لها نفس الصيغة الكيميائية ولكنها تختلف في الصيغة البنائية، أي كيفية ارتباط الذرات أو تركيب مجموعة من الذرات على السلسلة البولمرية.



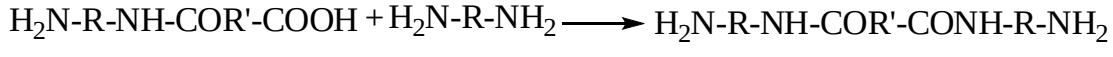
ومن المعروف أن:

عدد الأشكال الفراغية = عدد ذرات الكاربون + 1
هناك أشباه تنشأ من مونمر واحد بحيث تختلف البوليمرات الناتجة في كيفية اتصال الوحدات التركيبية مع بعضها هناك ثلاث أنواع من الاتصال هي ((رأس – رأس)) أو ((رأس – ذيل)) أو ((ذيل – ذيل)) جيث يعتمد الارتباط على طبيعة البوليمر وعلى ظروف البلمرة .

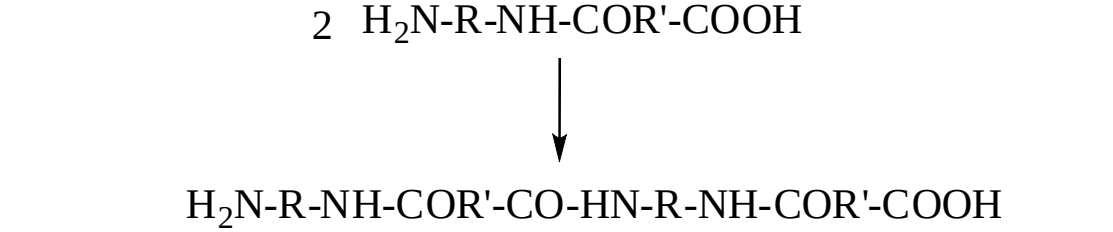
ثانياً: البلمرة التكثيفية (البلمرة ذات النمو الخطوي):
هي عملية الحصول على بوليمرات عن طريق تفاعل مونمر واحد أو أكثر ويحتوي كل مونمر على مجموعتين فعالتين Functional groups على الأقل، ويجري التفاعل عن طريق تفاعلات متعاقبة تكون مصحوبة بتكوين جزيئات صغيرة مثل الماء أو الامونيا أو كلوريد الهيدروجين... وغيرها كنواتج عرضية.
ترتبط المونمرات في حالة البلمرة التكثيفية لتكوين ما يعرف بالدايمر Dimer، حيث تتكون جزيئة ماء نتيجة لتفاعل التكثيف وكما يلي:



يمكن للدايمر المتكون أن يتفاعل مع جزيئة مونمر أخرى ليعطي ما يعرف بالترايمر Trimer وكما يلي:



وقد يتفاعل الدايمر مع دايمر أخر ليعطي ما يعرف بالتترامير Tetramer وكما يلي:



وتستمر عملية التفاعل فنحصل على البنتامير والهكساميير... الخ الى أن تتكون سلسلة بوليمرية طويلة ذات وزن جزيئي عالي.

خصائص البلمرة التكثيفية:

1- إن المونمرات المستخدمة في عملية البلمرة تحتوي على الأقل مجموعتين فعاليتين متشابهتين أو مختلفتين، حيث نحصل على بوليمر خطي عند بلمرة مونمر يحتوي على مجموعتين فعاليتين، ونحصل على بوليمر متشابك عند بلمرة مونمرات تحتوي على أكثر من مجموعتين فعاليتين.

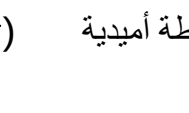
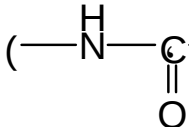
2- تفاعلات البلمرة التكثيفية هي تفاعلات عكسية Reversible reaction حيث يحصل توازن كيمياوي بعد فترة من بدء التفاعل، وللحصول على بوليمر ذو وزن جزيئي عالي يجب الإخلال بالتوازن عن طريق التخلص من النواتج الثانوية ويتم ذلك بطرق مختلفة إما عن طرق فيزيائية كإجراء التفاعل تحت ضغط مخلخل، أو بطرق كيمياوية عن طريق إضافة مواد كيمياوية تتفاعل مع النواتج الثانوية.

3- يرافق معظم التفاعلات التكثيفية البوليمرية تكوين جزيئات صغيرة كنواتج عرضية ثانوية مما يؤثر على سير عملية البلمرة.

4- الوحدات التركيبية للبوليمرات التكثيفية تختلف عن المونمرات في الصيغة الجزئية، حيث تكون عدد الذرات في صيغة المونمر أكثر من صيغة الوحدات المتكررة في البوليمر.

5- يستهلك معظم المونمر في المراحل الاولى من التفاعل، وتكون سرعة البلمرة بطيئة عند درجة حرارة الغرفة وتزداد مع زيادة درجة الحرارة.

6- تمتاز البوليمرات التكثيفية بشكل عام بوجود مجاميع رابطة Interlinkage groups بين الوحدات التركيبية مثل البولي استرات أو البولي أميدات.. الخ.

رابطة ايثرية (- O -)، رابطة استيرية  رابطة أميدية 
وغيرها.

7- في البلمرة ذات النمو المتسلسل فان الحركية Kineties تتم بأن تنشأ كل جزيئة بوليمرية من مركز فعال، وبتفاعل متسلسل واحد في وقت قصير جداً وعندما ينتهي التفاعل المتسلسل فإن الجزيء البوليمرية لا تعاني أية تفاعلات أخرى ولذلك لا يحصل أي تغيير في الوزن الجزيئي بعد تكوين البوليمر.....، أما في البلمرة التكثيفية فإن جزيئة البوليمر تتكون من عدة تفاعلات منفصلة وفي المراحل الأخيرة فقط تحصل معظم التفاعلات بين جزيئات البوليمر المتوسطة الوزن الجزيئي، ولذلك فإن الوزن الجزيئي يزداد كلما استمرت عملية البلمرة.

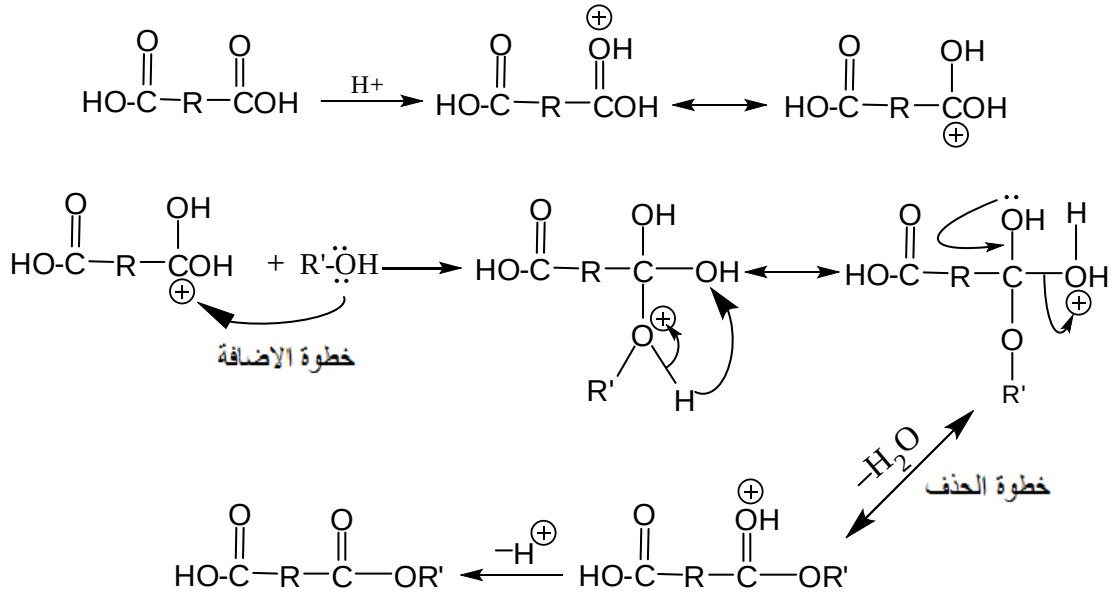
8- ضرورة استخدام مونمرات نقية وذلك بضمان وجود النسب الصحيحة للمونمرات المستخدمة في تفاعل، اضافة إلى أن الشوائب تؤدي إلى تفاعلات جانبية غير مرغوبة وبالتالي تؤثر على الوزن الجزيئي وتغير شكل الجزيئة البولمرية.

تفاعلات البلمرة التكثيفية:

أ: تفاعلات تتضمن ميكانيكية الإضافة إلى الكاربونيل ثم الحذف:

يعتبر هذا التفاعل من أكثر التفاعلات الكيميائية استعمالاً في تحضير البوليمرات التكثيفية. يتضمن هذا التفاعل خطوتين أساسيتين:

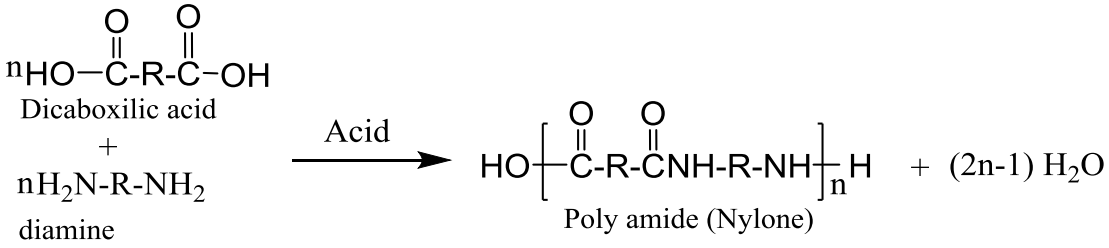
1- خطوة الإضافة الى الاصرة المزدوجة لمجموعة الكاربونيل في الحوامض الكاربوكسيلية أو مشتقاتها لتكوين مركب وسطي قلق.
2- خطوة الحذف حيث يتجزأ المركب الوسطي ويفقد جزيئات صغيرة تعتبر نواتج ثانوية.



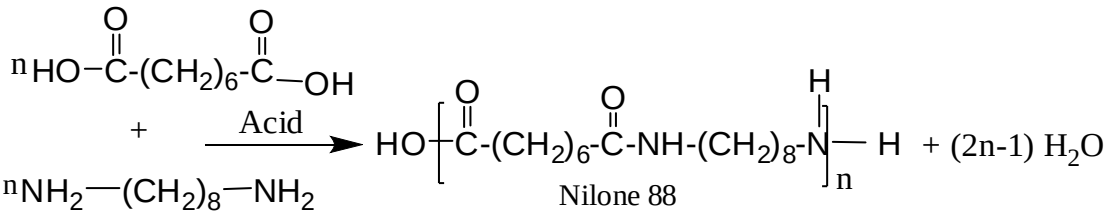
يشمل هذا التصنيف عدد كبير من التفاعلات التكثيفية:

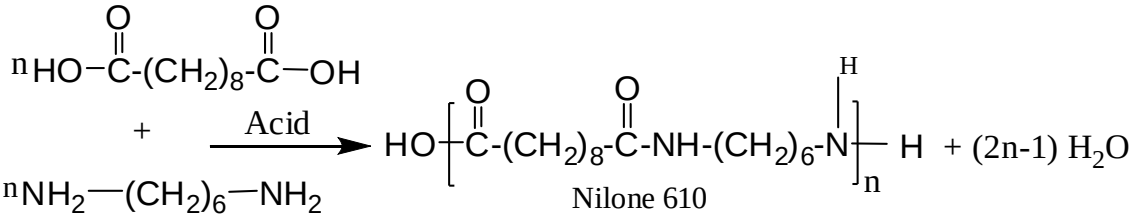
أ-تفاعلات الحوامض الكاربوكسيلية الثنائية القاعدة مع الكحولات الثنائية لانتاج البولي أسترات ويتم هذا التفاعل بوجود عامل مساعد قاعدي أو حامضي:

ب- تفاعلات الحوامض الكاربوكسيلية الثنائية القاعدة مع المركبات الثنائية الامين لتكوين البولي أميدات Polyamide يمكن تعجيل هذه باستعمال بعض العوامل المساعدة كالحوامض القوية أو أملاحها حيث يتم تسخين المواد المتفاعلة فيتكون الماء كناتج عرضي ويزال من وسط التفاعل تحت الضغط المخلخل وكما يلي:

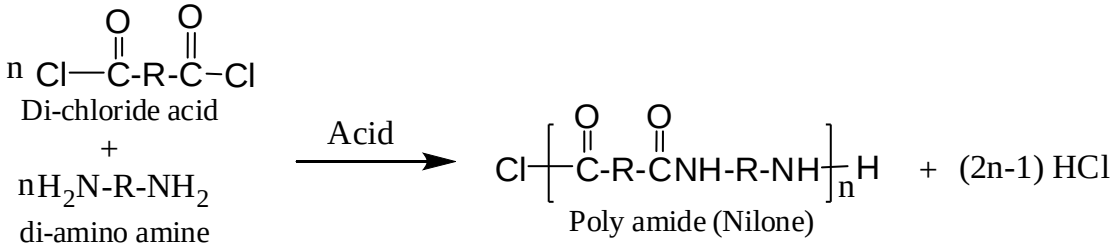


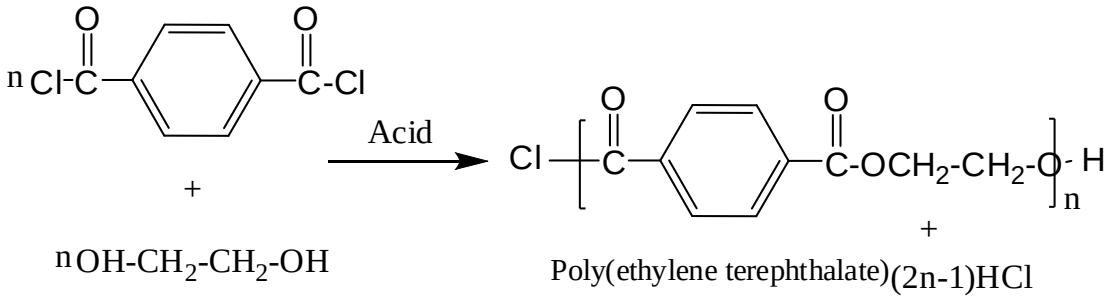
وتعتبر هذه الطريقة أعلاه مهمة لتحضير النايلون تجارياً حيث تشير أرقام النايلون الى عدد ذرات الكاربون في الامين الداخل في التفاعل وكذلك عدد ذرات الكاربون للحامض الكاروكسيلي الداخل في التفاعل كما في الامثلة الاتية:



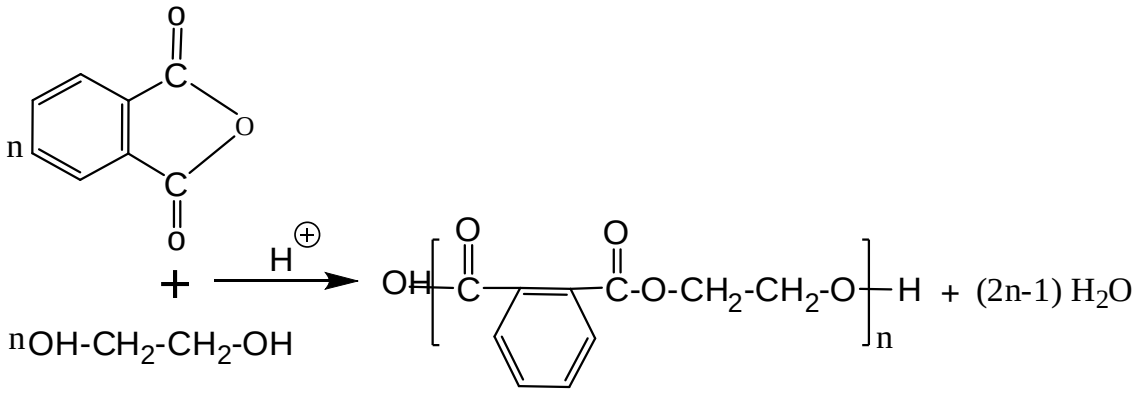


ج- تفاعلات الكلوريدات الحامضية والحوامض اللامائية reaction of acid chlorides and anhydrides تمتاز كلوريدات الحوامض اللامائية بفاعليتها الشديدة للتفاعل مع الكلايكولات أو المركبات الثنائية الامين لتكوين لبولي استرات أو البولي أميدات على التوالي كما في المعادلات الأتية:





ان تفاعلات الحوامض مع الكلايكولات مستعملة بكثرة لغرض انتاج الراتنجات الألكيدية Alkyde resins، ولعل أهم هذه التفاعلات هو تفاعل حامض الفثاليك اللامائي Phthalic anhydride مع كلايكول الاثلين:



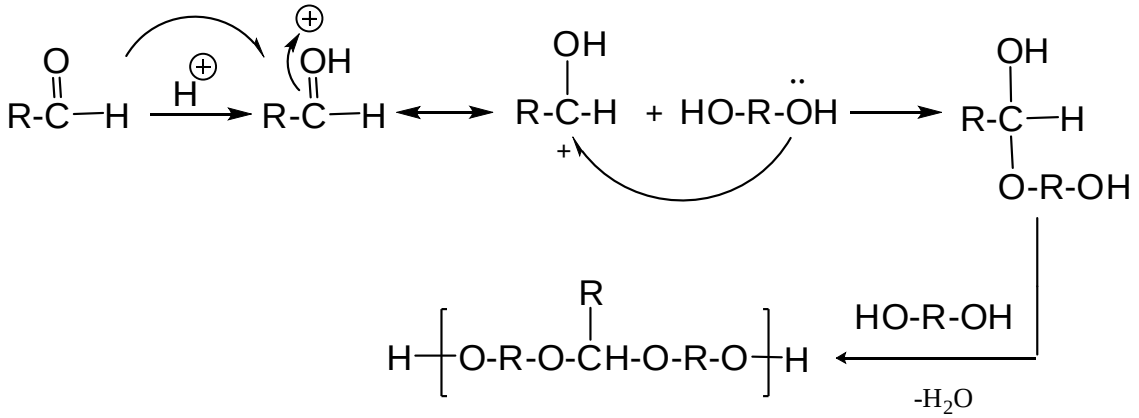
تجري هذه التفاعلات على مرحلتين، المرحلة الأولى يتكون فيها حامض الهيدروكسي الكربوكسلي hydroxy acid وتكون هذه الخطوة سريعة، وفي المرحلة الثانية يتحول الحامض الهيدروكسي ببطئ الى بولي استر.

ب: تفاعلات مجموعة الكاربونيل المتضمنة على الاضافة ثم التعويض:

ان أهم تفاعلات هذا الصنف من البلمرة هي تفاعلات الالدهايدات مع الكحولات، والتي تتم بخطوتين:

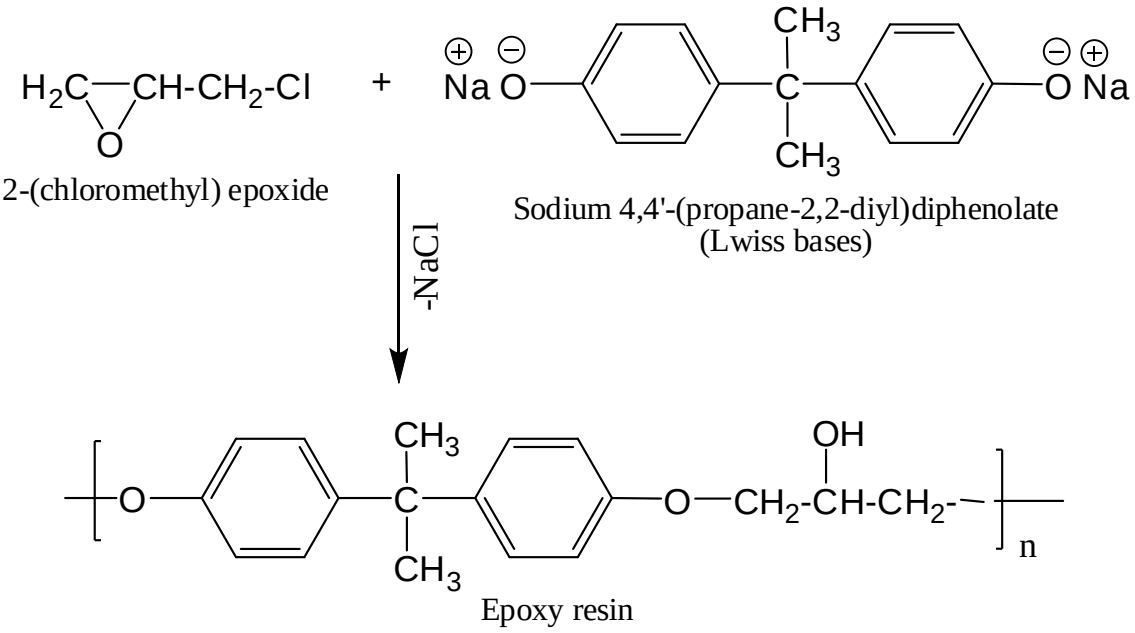
1- خطوة الاضافة الى الاصرة المزدوجة في مجموعة الكاربونيل.
2- ثم تتبعها خطوة التعويض.

ان هذا النوع من التفاعلات يستخدم على نطاق تجاري لتحضير بعض البوليمرات المهمة صناعياً كالبولي استيالات وكذلك راتينجات الميلامين – فورمالديهايد melami – formaldehyde، وراتنجات الفينول – فورمالديهايد phenol – formaldehyde resin، وراتينجات اليوريا – فورمالديهايد Urea – formaldehyde resin. ويمكن توضيح خطوتي الاضافة والتعويض في المعادلات التالية لتحضير البولي اسيتال:



ج: تفاعلات التعويض الباحثة عن النواة (النيوكلوفيلية):

تستعمل هذه التفاعلات في تحضير عدد من البوليمرات التجارية، ولعل أهمها في الوقت الحاضر هي راتينجات الايبوكسي Epoxy resins تحضر من الأيبوكسيدات بوجود عوامل مساعدة نيوكلوفيلية كقواعد لويس مثلاً:



2-(chloromethyl) epoxide

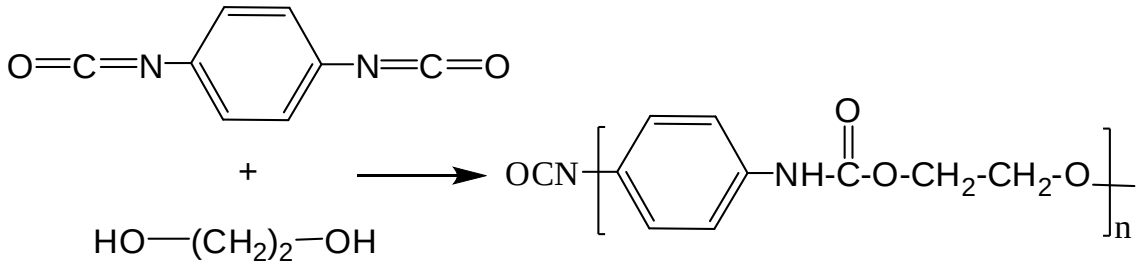
Sodium 4,4'-(propane-2,2-diyl)diphenolate
(Lwiss bases)

Epoxy resin

مجال استخدام الايبوكسي كمادة لاصقة باضافة مادة معالجة ومن المواد المعالجة الامينات الثالثة R_3N حيث تتفاعل مع الراتنج الايبوكسي بسهولة وبدرجة حرارة الغرفة.

د: تفاعلات الاضافة الى الاصرة المزدوجة:

من الامثلة عليه تحضير بوليمر يعرف بالبولي يوريثان ويحضر من تفاعل ثنائي ايزوسيانات مع كحولات ثنائية الهيدروكسيل:



Di-hydroxy ethyl