6441

ഓഡ്രീസ് കോൾ

ആധുനിക രസതന്ത്രം: തിരഞ്ഞെടുത്ത ശീർഷകങ്ങൾ

685

MUNAVIRUL ISLAM HIGH SCHOOL
COCHIN-11.
ERNAKULAM

മഹാപോളിമറുകളുടെ പ്രകൃതവും രസതന്ത്രവും

കേരള ഭാഷാ ഇൻസ്റ്റിറ്റ്യൂട്ട്

കേരള ഭാഷാ ഇൻസ്റ്റിറ്റ്യൂട്ട്

194

6641

6641

മഹാപോളിമറുകളുടെ
പ്രകൃതവും രസതന്ത്രവും

Malayalam

Mahapolimarukalude Prakruthavum Rasathanthravum

(The Nature and Chemistry of High Polymers)

Author:

KENNETH F. O'DRISCOLL

Translators:

K. N. NINAN

M. M. APREM,

I. S. R. O., Trivandrum.

First Published: January 1974

Copies: 2100

Printed at: **Valsa Printers, Trivandrum**

Price: Rs. 3.00

Publishers:

State Institute of Languages, Trivandrum

Copyright ©

Reinhold Publishing Corporation. (English version)

State Institute of Languages, Trivandrum.

This is the Malayalam Translation of the 1964 edition of the original English book entitled. "The Nature and Chemistry of High Polymers" by Kenneth F. O'Drisscoll, published by Reinhold Publishing Corporation. Published under the centrally sponsored scheme for production of text books in regional languages at the University level, of the Government of India, Ministry of Education and Social Welfare (Department of Culture), New Delhi.

SIL/259

6641

മഹാപോളിമറുകളുടെ
പ്രകൃതവും രസതന്ത്രവും

കെന്നത്ത്. എഫ്. ഓഡ്രിസ്കോൾ

തർജമ:

കെ. എൻ. നൈനാൻ

എം. എം. അബ്രഹം

കേരളഭാഷാ ഇൻസ്റ്റിററ്യൂട്ട്

തിരുവനന്തപുരം

ജനറൽ എഡിറ്റർ

എൻ. വി. കൃഷ്ണവാരിയർ

ചീഫ് എഡിറ്റർ

പ്രൊ: സി. കെ. മൂസ്സത്ത്

സാങ്കേതിക എഡിറ്റർ

ഡോ: ശ്രീമതി ഏലിക്കുട്ടി മാത്യു

പ്രൂഫ്

മാത്യു ഫിലിപ്പ്.

ഒന്നാം പതിപ്പ്: ജനുവരി 1974

അച്ചടി: വത്സാ പ്രിന്റേഴ്സ്
തിരുവനന്തപുരം.

വില: ക. 3.

6441

ആമുഖം

സർവകലാശാലാനിലവാരത്തിലുള്ള ഗ്രന്ഥങ്ങൾ മലയാളത്തിൽ നിർമിക്കുന്നതിന് കേന്ദ്രഗവൺമെൻറിൻെറ സഹായത്തോടെ ആരംഭിച്ചിട്ടുള്ള പരിപാടിയിൽ ഉൾപ്പെടുത്തിയാണ് ''മഹാപോളിമറുകളുടെ പ്രകൃതവും രസതന്ത്രവും'' പ്രസിദ്ധം ചെയ്യുന്നത്.

തത്സമമായ രണ്ടോ അതിൽ കൂടുതലോ തന്മാത്രകൾ തമ്മിൽ സംയോഗം നടത്തുന്ന പ്രക്രിയയ്ക്ക് പോളിമറീകരണം എന്നും ഉത്പാദിതമാകുന്ന സങ്കരയൗഗികത്തിന് പോളിമർ എന്നുമാണല്ലോ പറയുന്നത്. പോളിമറീകരണം നടത്തുന്ന തന്മാത്രകളുടെ എണ്ണം നൂറോ അതിലധികമോ ആകുമ്പോൾ മഹാപോളിമറുകൾ രൂപീകൃതമാകുന്നു. വിവിധ തരത്തിലുള്ള പ്ലാസ്റ്റിക്കുകൾ, കൃത്രിമങ്ങളായ റബ്ബർ, ലോഹങ്ങൾ, വിലപിടിപ്പുതോന്നുന്ന കല്ലുകൾ, ഗ്ലാസ്സുകൾ, തടികൾ തുടങ്ങി അനേകം ദൈനംദിനോപയോഗത്തിനുള്ള സാധനങ്ങളും, മോട്ടോർ വാഹനങ്ങൾ, കപ്പൽ, വിമാനം ആദിയായവയും നിർമിക്കുന്നതിന് മഹാപോളിമറുകൾ ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഇങ്ങനെ സാങ്കേതിക പ്രാധാന്യമർഹിക്കുന്ന മഹാപോളിമറുകളുടെ പ്രകൃതവും രസതന്ത്രവുമാണ് ഈ പുസ്തകത്തിലെ പ്രതിപാദ്യം. ബിരുദതലത്തിലും, ബിരുദാനന്തരതലത്തിലുമുള്ള വിദ്യാർഥികൾക്ക് ഇതു പ്രയോജനകരമാണ്.

വിജ്ഞാനതത്പരരായ കേരളീയർക്ക് ഞങ്ങൾ ഈ പുസ്തകം സമർപ്പിക്കുന്നു. ഇതിലുണ്ടായിരിക്കാവുന്ന കുററങ്ങളും കുറവുകളും ചൂണ്ടിക്കാണിക്കുന്നവരോട് ഞങ്ങൾ കൃതജ്ഞരായിരിക്കും. അടുത്തപതിപ്പ് മെച്ചപ്പെടുത്താമല്ലോ.

എൻ. വി. കൃഷ്ണവാരിയർ,
ഡോ. ശ്രീമതി ഏലിക്കുട്ടി മാത്യു

കേരള ഭാഷാ ഇൻസ്റ്റിററ്യൂട്ട്,
തിരുവനന്തപുരം,
24—1—'74.

എഡിറ്റർമാരുടെ പ്രസ്താവന

നവീന ഗവേഷണമണ്ഡലങ്ങളിൽ ഏറ്റവും ഉത്തേജകമാണ് ഭീമതന്മാത്രാപഠനം; പ്രത്യേകിച്ചും മുൻകൂട്ടി നിശ്ചയിച്ച വിശദാംശ നിർദേശങ്ങളനുസരിച്ച് ലാബറട്ടറികളിലോ, ഫാക്ടറികളിലോ നിർമിക്കുന്ന ഭീമതന്മാത്രകൾ. ഇവയെ സംരചിക്കുന്നതിന് രസതന്ത്രജ്ഞന്മാർക്ക് മാർഗനിർദേശം നൽകി അവരെ 'തന്മാത്രാശില്പി'കളാക്കുന്നതിന് സഹായിക്കുന്ന തത്വങ്ങളാണ് നവീന രസതന്ത്രശ്രേണിയിലെ തിരഞ്ഞെടുത്ത ശീർഷകങ്ങളിൽ പുതുതായി ചേർത്തിരിക്കുന്നത്. പോളിമർ രസതന്ത്ര ഗവേഷണത്തിൽ വിദഗ്ധനും, പോളിമർശാസ്ത്രം പഠിപ്പിക്കുന്നവരിൽ ഊർജസ്വലനുമായ ഒരാളെ ഈ വാല്യത്തിന്റെ കർത്താവായി ലഭിക്കുവാൻ നമുക്ക് ഭാഗ്യമുണ്ടായി. രസതന്ത്രത്തിലെന്നപോലെ വലിയ തന്മാത്രകൾ പങ്കെടുക്കുന്ന രസതന്ത്രത്തിലെ മറ്റു വിഭാഗങ്ങൾ പഠിക്കുന്നവർക്കും ഈ പുസ്തകം വളരെ സഹായകരമായിരിക്കും.

ഹാരി എച്ച്. സിസ്‌ലർ
കാൽവിൻ എ. വാൻഡർ വെർഫ്

6641

മുഖവുര

വിദ്യാഭ്യാസരംഗത്ത് ചർച്ചാവിഷയമായും പഠനവിഷയമായും മഹാപോളിമറുകളുടെ രസതന്ത്രം താരതമ്യേന അവഗണിക്കപ്പെട്ടിരിക്കയാണ്. ഇതേപ്പററി ഒന്നോ രണ്ടോ കോഴ്സുകൾ കാർബണിക രസതന്ത്രത്തിലും, കൊളോയിഡുകളുടെ ഒരു ചർച്ച ഭൗതിക രസതന്ത്രത്തിലും ഉൾക്കൊള്ളിക്കുന്നതോടെ അണ്ടർ ഗ്രാഡുയേററ്തലത്തിൽ മഹാപോളിമറുകളുടെ പഠനമവസാനിക്കുന്നു. ബിരുദതലത്തിൽ ഒരു ചെറിയ ശതമാനം വിദ്യാർഥികൾ പോളിമർ രസതന്ത്രത്തിൽ സർവേകോഴ്സ് നടത്താറുണ്ട്. ഡിഗ്രിഗവേഷണത്തിനായി വളരെ കുറച്ചുപേരാണ് ഈ വിഷയം എടുക്കുന്നത്. ഇത്ര തുച്ഛമായ ഒരു പരിശീലനം മാത്രമേ രസതന്ത്രജ്ഞന് ലഭിക്കുന്നുള്ളുവെങ്കിലും, ഇന്നത്തെ രസതന്ത്രജ്ഞന്മാരിൽ പകുതിയിലധികം പേരും പോളിമറുകളെ ഒരുവിധത്തിൽ അല്ലെങ്കിൽ മറെറാരുവിധത്തിൽ കൈകാര്യം ചെയ്യുന്നുണ്ടെന്ന് പറയുന്നതിൽ തെററില്ല. ഈ പുസ്തകം, രസതന്ത്രത്തിൽ ജിജ്ഞാസയുള്ളവരും എന്നാൽ അതിൽ ശരിയായ പരിശീലനം ലഭിക്കാത്തവരുമായ രസതന്ത്രജ്ഞന്മാരെ (അവർ വിദ്യാർഥികളോ, ബിരുദധാരികളോ ആകാം) ഉദ്ദേശിച്ചുള്ളതാണ്.

ബിരുദധാരികൾക്ക് വേണ്ടിയുള്ള പോളിമർ പ്രസംഗപരമ്പരകൾ വർഷംപ്രതി വർധിച്ചുവരുന്നുണ്ട്. അത്തരം പുസ്തകങ്ങൾക്ക് ഒരു വെല്ലുവിളിയല്ലാ ഇതു്. നേരെമറിച്ച്, പോളിമറുകളെപ്പററി സഗൗരവം പഠിക്കുവാൻ ആഗ്രഹിക്കുന്നവർക്ക് ഒരു മുഖവുര മാത്രമാണ് ഇതുകൊണ്ടുദ്ദേശിക്കുന്നത്. അതായത്, ഈ പ്രധാനവിഷയത്തെപ്പററി പഠിക്കുന്നതിന് പശ്ചാത്തലമൊരുക്കുകമാത്രമാണിവിടെ ചെയ്യുന്നത്. അകാർബണിക രസതന്ത്രത്തിലും, രാസബോണ്ട് രൂപവത്ക്കരണത്തിലും കുറെയൊക്കെ പരിജ്ഞാനം ഇതിനാവശ്യമാണ്.

പ്രത്യേക ലേഖനങ്ങളുടെയും, പുസ്തകങ്ങളുടെയും അവലംബം ഇതിൽ ഉൾക്കൊള്ളിച്ചിട്ടില്ല. കാരണം, ഈ വിഷയത്തിൻെറ ഒരു ആമുഖം മാത്രം തേടുന്ന വായനക്കാരൻ അത്തരം അവലംബങ്ങൾ അവഗണിക്കുന്നു എന്നാണ് എൻെറ അഭിപ്രായം. അതിന് പകരം ഗ്രന്ഥസൂചി കൊടുത്തിട്ടുണ്ട്. അതും പരിപൂർണമല്ല; ഈ വിഷയം വേണ്ടവിധത്തിൽ പ്രതിപാദിച്ചിട്ടുണ്ടെന്ന് എനിക്കു ബോധ്യമായവ മാത്രമേ ഇതിൽ ഉൾപ്പെടുത്തിയിട്ടുള്ളു. ഇവ ഇല്ലായിരുന്നുവെങ്കിൽ ഈ പുസ്തകം എഴുതുന്നതുതന്നെ വിഷമകരമാകുമായിരുന്നു. പോളിമർ രസതന്ത്രത്തിൽ പരിജ്ഞാനമുള്ള വളരെ ചുരുക്കംപേരിൽ ഒരാളാണ് പ്രൊഫസ്സർ ആർതർ

ടോമോറസ്കി. അദ്ദേഹമാണ് ഈ വിഷയത്തിൽ എനിക്കു് പരിശീലനം നൽകിയതു്. കാർബണിക പോളിമറീകരണങ്ങൾ മുതൽ പോളിമർ ഭൗതികം വരെ അദ്ദേഹം ഗവേഷണം നടത്തിയിട്ടുണ്ടു്.

വില്ലനോവാ യൂണിവേഴ്സിററിയിലെ പ്രൊഫസർമാരായ വില്യം ബേൺഹേർട്ടു്, തോമസ്ഡോയിൻ, ഡൊമിനിക്ക് റോബേർട്ടി എന്നിവരുടെ പക്കൽ നിന്നും വിലമതിക്കാനാവാത്ത സഹായം ലഭിച്ചിട്ടുണ്ടെന്നു് പ്രസ്താവിക്കുന്നതിൽ എനിക്കു് അതീവ സന്തോഷമുണ്ടു്. ഫ്ളോറിഡാ യൂണിവേഴ്സിററിയിലെ ജോർജ് ബട്ട്ലറും, ഹാരി സിസ്ലറും ഈ പുസ്തകത്തിൻെറ കയ്യെഴുത്തുപ്രതി പൂർണമായോ ഭാഗികമായോ വായിച്ചുനോക്കി എന്നെ സഹായിച്ചിട്ടുണ്ടെന്നു് ഞാൻ കൃതജ്ഞതാപൂർവം അനുസ്മരിക്കുന്നു.

കെന്നത്തു് എഫ്. ഓഡ്രിസ്കോൾ

വില്ലനോവ, പെനിസിൽവാനിയാ
മെയ്, 1964.

6641

ഉള്ളടക്കം

		പേജ്
	മുഖവുര	
1.	മഹാപോളിമറുകളുടെ പ്രകൃതം	1
2.	കാർബണിക പോളിമറീകരണ പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങൾ	11
3.	അകാർബണിക പോളിമറീകരണ പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങൾ	41
4.	പോളിമറുകളുടെ ഭൗതികസ്വഭാവം	50
5.	പോളിമറുകളുടെ ത്രിവിമരസതന്ത്രം	71
6.	പ്രകൃതിയിലുള്ള പോളിമറുകൾ	87
	അധിക വായനയ്ക്ക്	97
	ശബ്ദാവലി	99
	സൂചിക.	103

6641

1

മഹാപോളിമറുകളുടെ പ്രകൃതം

യുഗങ്ങൾക്കു മുമ്പ്, മനുഷ്യമനസ്സിനു മുഴുവൻ പിടി എത്താത്ത കാലഘട്ടത്തിൽ ഒരു ജൈവവസ്തു ചരിത്രത്തിൽ ആദ്യമായി സ്വയം പ്രത്യുത്പാദനം നടത്തി. സ്റ്റൈറീൻ എന്ന കാർബണിക ദ്രവം ചൂടാക്കുകയോ, ദീർഘസമയം വച്ചുകൊണ്ടിരിക്കുകയോ ചെയ്താൽ അതു് ജലാററിൻ പോലുള്ള ഒരു ഏകദേശ ഖരവസ്തുവായി മാറുമെന്നു് ഏതാണ്ടൊരു നൂററാണ്ടു മുമ്പ് സൈമൺ എന്ന ഫ്രഞ്ചു രസതന്ത്രജ്ഞൻ നീരീക്ഷിക്കുകയുണ്ടായി. കാലത്തിലും സ്വഭാവത്തിലും വ്യത്യസ്തങ്ങളായ ഈ രണ്ടു സംഭവങ്ങൾക്കും പൊതുവായതും വളരെ പ്രാധാന്യമർഹിക്കുന്നതുമായ ഒരു സവിശേഷതയുണ്ടു്. ജൈവവസ്തു അതിന്റെ പ്രത്യുത്പാദനപ്രക്രിയയിൽ ഒരു 'പ്രോട്ടീൻ' നിർമിച്ചപ്പോൾ, രസതന്ത്രജ്ഞൻ തന്റെ പരീക്ഷണശാലയിൽ 'പോളിസ്റ്റൈറീൻ' സംരചിച്ചു. ഈ രണ്ടു വസ്തുക്കളും പോളിമറുകളാണു്. ജൈവവസ്തുവിന്റെ സ്വഭാവത്താൽ നിയന്ത്രിക്കപ്പെട്ട പ്രകൃതിശക്തിയാണു് പ്രോട്ടീനുണ്ടാക്കിയതു്. പോളിസ്റ്റൈറീനും പ്രകൃതിശക്തികളുടെ പ്രവർത്തനഫലമായി നിർമിക്കപ്പെട്ടു. എന്നാൽ രണ്ടാമത്തെ പ്രവർത്തനത്തിനു് പ്രചോദനം നൽകിയതു് രസതന്ത്രജ്ഞന്റെ വിജ്ഞാനതൃഷ്ണ ഒന്നു മാത്രമാണു്. കൃത്രിമ റബ്ബറിന്റെ ഉത്പാദനം, ലായനി സിദ്ധാന്തങ്ങൾ, ജീവനു നിദാനമായ വിവിധ രാസപ്രക്രിയകൾ എന്നിങ്ങനെ വ്യത്യസ്ത മണ്ഡലങ്ങളിലുള്ള പല പ്രധാന കണ്ടുപിടുത്തങ്ങൾക്കും കാരണം പോളിമറുകളെപ്പററി അടുത്ത കാലത്തു് നടത്തിയിട്ടുള്ള പഠനങ്ങളാണു്.

വളരെയധികം സാമ്പത്തിക പ്രാധാന്യമുള്ള ഈ പോളിമറുകൾ വാസ്തവത്തിൽ എന്താണു്? രസതന്ത്രജ്ഞന്മാർക്കു് സിദ്ധാന്തപരമായ ജിജ്ഞാസയുണ്ടാക്കത്തക്കവണ്ണം ഇവയ്ക്കുള്ള പ്രത്യേകതയെന്തു്? ജീവന്റെ പ്രക്രിയയുമായി

ഇവ എങ്ങനെ ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു? ഇതുപോലുള്ള ചോദ്യങ്ങൾക്ക് ഭാഗികമായ ഉത്തരങ്ങൾ തുടർന്നുള്ള പേജുകളിൽ കാണാം. ഇവക്കുള്ള പൂർണമായ ഉത്തരങ്ങൾ നൽകുവാൻ ഭാവി ഗവേഷണങ്ങൾക്കേ കഴിയൂ.

സാധാരണ തന്മാത്രകളിൽ കാണപ്പെടുന്ന തരം (ബന്ധകബലങ്ങൾ) ബോണ്ടുകൾ തന്നെയാണ് പോളിമർ തന്മാത്രകളിലും പ്രവർത്തിക്കുന്നത്. സൗകര്യത്തിനു വേണ്ടി ഈ ബോണ്ടുകളെ നാലായി തരംതിരിക്കാം.

1. അയോണികബോണ്ട്: ഇത് ഇലക്ട്രോൺ–ആകർഷണത്തിൽ വളരെ വ്യത്യസ്തമായ മൂലകങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള ആകർഷണം മൂലം ഉണ്ടാകുന്നതും വളരെ ഉറപ്പുള്ളതും ആണ്. ഈ ബോണ്ടിന് പോളിമർ പഠനത്തിൽ വലിയ സ്ഥാനമില്ല.

2. കോവേലൻറ് ബോണ്ട്: ഇതും വളരെ ഉറപ്പുള്ളതു തന്നെ. ഒരു അവോഗാഡ്രോ–നമ്പർ ബോണ്ടുകളുടെ ഊർജം 50 കി. കാലറി മുതൽ 100 കി. കാലറി വരെയാണ്. ഇലക്ട്രോൺ–ആകർഷണത്തിൽ സമതാശക്തിയുള്ളവയും തദ്വാരാ ഇലക്ട്രോണുകളെ പങ്കുചേർന്നുപയോഗിക്കാൻ കഴിവുള്ളവയുമായ മൂലകങ്ങൾ തമ്മിലാണ് ഇത്തരം ബോണ്ട് ഉണ്ടാകുന്നത്.

സാധാരണയുള്ള ചില കോവേലൻറ് ബോണ്ടുകളുടെ ഊർജം പട്ടിക 1—1–ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 1—1. ചില കോവേലൻറ് ബോണ്ടുകളുടെ ഏകദേശ ഊർജം (കി. കാലറി/മോൾ)

C–H	98	C–O	79
C–C	80	O–H	109
C=C	145	O–O	34

3. ഹൈഡ്രജൻ ബോണ്ട്: ഇതു താരതമ്യേന ദുർബലമാണ്. ഒരു അവോഗാഡ്രോ-നമ്പർ ബോണ്ടുകളുടെ ഊർജം 2 മുതൽ 5 വരെ കി. കാലറിയാണ്. A—H, B—C എന്നീ തന്മാത്രകൾ തമ്മിലുള്ള ഹൈഡ്രജൻബോണ്ട് പരിശോധിക്കാം. A—H……B—C. ഇവിടെ H (ഹൈഡ്രജൻ), A യുമായി കോവേലൻറ് ബോണ്ടിനാൽ ബന്ധിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു കുറെക്കൂടി ഇലക്ട്രോൺ ആകർഷണശക്തിയുള്ള B യും, C യും തമ്മിലും കോവേലൻറ്ബോണ്ടുണ്ട്. H–ഉം B–യും തമ്മിലുള്ളത് ഹൈഡ്രജൻബോണ്ടാണ്. ഹൈഡ്രജൻബോണ്ടിനെപ്പററിയുള്ള പഠനങ്ങൾ ഇനിയും പൂർത്തിയായിട്ടില്ല.

4. ദ്വിധ്രുവ അന്യോന്യക്രിയകൾ: ഒരു കി. കാലറിയിൽ താഴെ മാത്രം ഊർജമുള്ള ഈ ബോണ്ട് വളരെ ദുർബലമാണ്. വൈദ്യുത ദ്വിധ്രുവങ്ങൾ ഉള്ളതോ, അഥവാ എളുപ്പത്തിൽ നിർമിക്കാൻ സാധിക്കുന്നതോ ആയ തന്മാത്രകൾ തമ്മിലാണ് ഇത്തരം ബോണ്ട് ഉണ്ടാകുന്നത്.

കോവേലൻറ് ബോണ്ടുകളിൽ കോർത്തിണക്കപ്പെട്ട രാസയൂണിററുകളുടെ പുനരാവർത്തന ശൃംഖലകൾക്കാണ് *പോളിമർ* (ബഹുലകം) എന്നു പറയുന്നത് (ഈ നിർവചനം പോളിമറുകളെ ക്രിസ്റ്റലുകളിൽ നിന്നും ദ്രവങ്ങളിൽ നിന്നും വേർതിരിക്കുന്നു. ക്രിസ്റ്റലുകളിലും ദ്രവങ്ങളിലും പുനരാവർത്തനയൂണിററുകളെ കൂട്ടിയിണക്കുന്നത് അയോണിക് ബോണ്ടുകളോ, ഹൈഡ്രജൻ ബോണ്ടുകളോ, ദുർബലമായ ദ്വിധ്രുവ–അന്യോന്യ ക്രിയകളോ ആയിരിക്കും).

പുനരാവർത്തനയൂണിററുകളുടെ എണ്ണം നൂറിൽ കൂടുതലുള്ള തന്മാത്രകൾ *മഹാപോളിമറുകൾ* എന്ന പേരിലാണറിയപ്പെടുന്നത്. ഒരു പോളിമർ തന്മാത്രയിലുള്ള ആവർത്തന യൂണിററുകളുടെ എണ്ണത്തിന് പോളിമറീകരണഡിഗ്രി (degree of polymerisation) (പോ. ഡി.) എന്നു പറയുന്നു. പുനരാവർത്തന യൂണിററിൻെറ തന്മാത്രാഭാരത്തെ പോ. ഡി. കൊണ്ടു ഗുണിച്ചാൽ പോളിമറിൻെറ തന്മാത്രാഭാരം ലഭിക്കും. ആവർത്തന യൂണിററുകളായി വർത്തിക്കുന്ന യൗഗികങ്ങൾക്ക് '*മോണമർ*' (ഏകലകം) എന്നാണു പറയുന്നത്.

സാധാരണയായി രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾക്ക് രണ്ടോ മൂന്നോ തന്മാത്രകളുടെ സംയോജനം മാത്രം വേണ്ടിവരുമ്പോൾ പോളിമറീകരണപ്രവർത്തനങ്ങളിൽ 100, 1000, 10000 എന്ന കണക്കിന് തന്മാത്രകൾ പങ്കെടുക്കുന്നത് വിചിത്രമായിത്തോന്നാം. ഇതു മനസ്സിലാക്കണമെങ്കിൽ തന്മാത്രകളിലുള്ള ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പുകളെപ്പററി പഠിക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു.

രണ്ടു ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പുകൾ തമ്മിലുള്ള പ്രവർത്തനം വഴിയാണ് രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ നടക്കുന്നത്. അമ്ലവും ക്ഷാരവും തമ്മിൽ പ്രവർത്തിച്ച് ജലവും ലവണവുമുണ്ടാകുന്ന പ്രതിപ്രവർത്തനം ഉദാഹരണമായി എടുക്കാം.

$$HA + BOH \rightarrow AB + H_2O \qquad (1\text{—}1)$$

ഇനി കാർബണിക രസതന്ത്രത്തിൽ നിന്ന് വേറൊരുദാഹരണം എടുക്കാം.

അസെററിക് ആസിഡും എഥനോളും തമ്മിൽ പ്രവർത്തിച്ച് എഥിൽ അസെറേററും ജലവുമുണ്ടാകുന്നു.

$$CH_3\underline{\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH} + CH_3CH_2-\underline{OH} \rightarrow$$

$$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH_2CH_3 + H_2O \qquad (1\text{—}2)$$

അസെററിക് ആസിഡിനു് അമ്ലഗുണം നൽകുന്നതു് അതിലുള്ള കാർബോക്സിൽ $(-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH)$ ഗ്രൂപ്പ് ആണു്. എഥനോളിനെ ഒരു ആൽക്കഹോളാക്കുന്നതു് അതിലുള്ള ഹൈഡ്രോക്സിൽ $(-OH)$ ഗ്രൂപ്പാണു്. അസെററിക് ആസിഡിനും എഥനോളിനും ഓരോ ക്രിയാത്മകഗ്രൂപ്പ് വീതം മാത്രമേയുള്ളു. അതുകൊണ്ടു് അവ തമ്മിലുള്ള പ്രവർത്തനം ഒരു ഘട്ടം കൊണ്ടവസാനിക്കുന്നു. ഒരു ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പ് മാത്രമുള്ള യൗഗികങ്ങളുടെ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ സാമാന്യസ്വഭാവം ഇതാണു്.

എഥനോളിനു പകരം രണ്ടു ഹൈഡ്രോക്സിൽ ഗ്രൂപ്പുകളുള്ള എഥിലീൻ ഗ്ലൈക്കോളാണു് അസെററിക് ആസിഡുമായി പ്രവർത്തിക്കുന്നതെങ്കിൽ താഴെ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന പ്രകാരമായിരിക്കും പ്രവർത്തനം നടക്കുക.

$$HOCH_2CH_2OH + CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH \rightarrow$$

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OCH_2CH_2OH + H_2O \qquad (1\text{—}3)$$

ഈ ഉത്പന്നത്തിനു് ഒരു ഹൈഡ്രോക്സിൽ ഗ്രൂപ്പ് സ്വതന്ത്രമായിട്ടുള്ളതുകൊണ്ടു് രണ്ടാമതൊരു അസെററിക് ആസിഡ് തന്മാത്രയുമായി പ്രവർത്തിക്കാൻ സാധിക്കും.

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OCH_2CH_2OH + CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH \rightarrow$$

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OCH_2CH_2O\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_3 + H_2O \qquad (1\text{—}4)$$

ഒരു ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പ് മാത്രമുള്ള ഒരു യൗഗികം രണ്ടു ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പുകളുള്ള മറെറാരു യൗഗികവുമായി പ്രവർത്തിക്കുമ്പോഴുള്ള രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ സാമാന്യസ്വഭാവം ഇതാണു്.

അടുത്തതായി രണ്ടു ക്രിയാത്മകഗ്രൂപ്പുകൾ വീതമുള്ള രണ്ടു തന്മാത്രകൾ തമ്മിലുള്ള രാസപ്രവർത്തനം എങ്ങനെയാണെന്നു നോക്കാം. ഉദാഹരണമായി എഥിലീൻ ഗ്ലൈക്കോളും മലോണിക് ആസിഡും തമ്മിലുള്ള രാസപ്രവർത്തനം എടു

ക്കാം. മുൻ വിവരിച്ച ഉദാഹരണങ്ങളിലെപ്പോലെ ആദ്യഘട്ടം ഇങ്ങനെയാണ് നടക്കുക.

$$HOCH_2CH_2OH + HO\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH \rightarrow$$

$$HOCH_2CH_2O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH + H_2O \qquad (1\text{—}5)$$

ഈ യൗഗികത്തിന് ഒരു മലോണിക് ആസിഡ് തന്മാത്രയുമായോ, എഥിലീൻ ഗ്ലൈക്കോൾ തന്മാത്രയുമായോ, അതുപോലുള്ള മറ്റൊരു യൗഗികവുമായോ സംഘനനത്തിലേർപ്പെടാൻ സാധിക്കും. ആദ്യത്തെ സാധ്യത തന്നെ കണക്കിലെടുക്കാം.

$$HOCH_2CH_2O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH + HO\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH \rightarrow$$

$$HO\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_2O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH + H_2O \qquad (1\text{—}6)$$

ഈ യൗഗികത്തിന് രണ്ടറ്റത്തും ഓരോ എഥിലീൻ ഗ്ലൈക്കോൾ തന്മാത്രയുമായി പ്രവർത്തിക്കാൻ സാധിക്കും. ഏതെങ്കിലും ഒരറ്റത്ത് ഈ പ്രവർത്തനം നടക്കുന്നുവെന്നിരിക്കട്ടെ. അപ്പോഴുണ്ടാകുന്ന ഉത്പന്നം താഴെക്കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

$$HOCH_2CH_2O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_2O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH + H_2O \qquad (1\text{—}7)$$

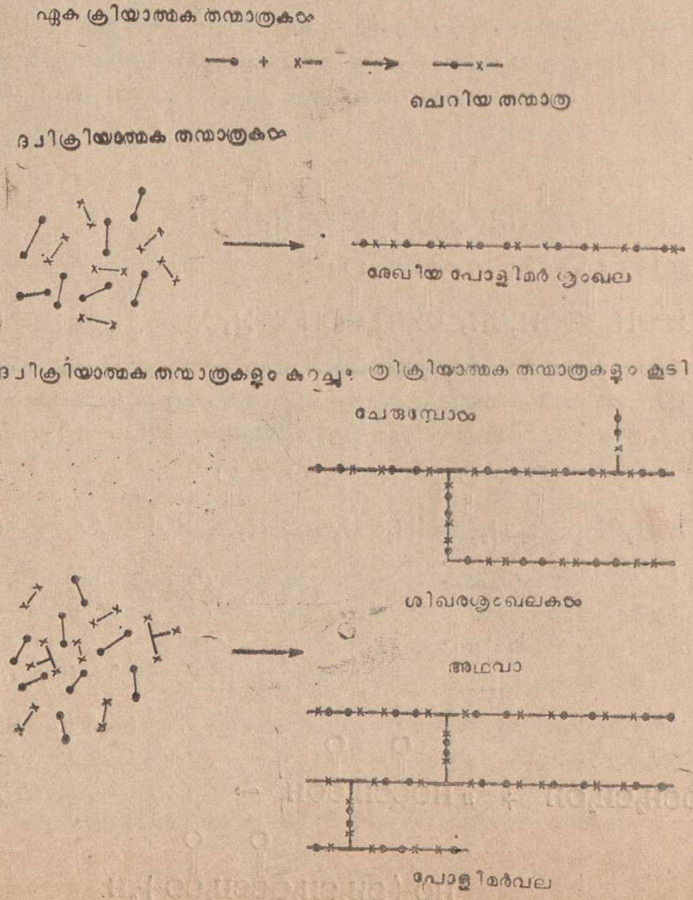
ഈ യൗഗികത്തിന് വീണ്ടും ആസിഡുമായോ ഗ്ലൈക്കോളുമായോ പ്രവർത്തിക്കാൻ സാധിക്കും. അങ്ങനെ ആസിഡിന്റെയും ഗ്ലൈക്കോളിന്റെയും തന്മാത്രകൾ ഒന്നിടവിട്ട് കോർത്തിണക്കിക്കൊണ്ട് ഈ പ്രവർത്തനം തുടർന്നുകൊണ്ടേയിരിക്കും. മൊത്തത്തിലുള്ള പ്രവർത്തനത്തെ ഇങ്ങനെ ചിത്രീകരിക്കാം.

$$n\ HOCH_2CH_2OH + n\ HO\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH \rightarrow \qquad (1\text{—}8)$$

$$HO\!\left[CH_2CH_2O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}O\right]_n\!H$$

ഇവിടെ 'n' പോളിമറീകരണഡിഗ്രി ആണ്.

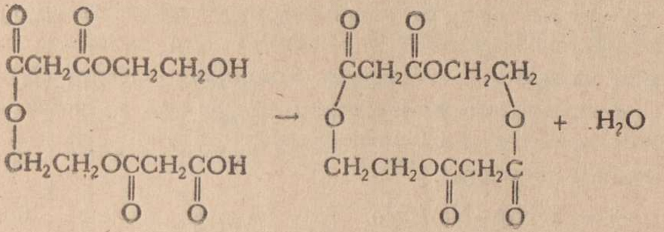
രണ്ടു ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പുകൾ വീതമുള്ള തന്മാത്രകൾ തമ്മിൽ പ്രവർത്തിക്കുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന ഉൽപന്നം ഇതാണ്—ഒരു രേഖീയ മഹാപോളിമർ. ഇപ്രകാരമുള്ള പ്രവർത്തനങ്ങളിൽ മൂന്നു ക്രിയാത്മകഘടകങ്ങളുള്ള കുറെ തന്മാത്രകൾ പങ്കെടുക്കുന്നപക്ഷം ശിഖരശൃംഖല തന്മാത്രകളുണ്ടാകുന്നതിനും അങ്ങനെ സങ്കരബന്ധിത പോളിമർ തന്മാത്രകളുണ്ടാകുന്നതിനുമുള്ള സാധ്യത ഒററനോട്ടത്തിൽ വ്യക്തമാണ്. ചിത്രം 1—1—ൽ ഇതു വളരെ സ്പഷ്ടമായി ചിത്രീകരിച്ചിട്ടുണ്ട്.



ചിത്രം 1-1. പോളിമർ വളർച്ചയുടെ ചിത്രീകരണം

പോളിമർ ശൃംഖലയുടെ ഘടനയാണ് യഥാർത്ഥത്തിൽ പോളിമറിന്റെ ഭൗതിക ഗുണധർമങ്ങളെ നിയന്ത്രിക്കുന്നതു്. നാലാം അധ്യായത്തിൽ ഇതു് കൂടുതലായി വിവരിക്കുന്നുണ്ട്.

ഇനി 1—7 സമീകരണത്തിൽ പറഞ്ഞിട്ടുള്ള പ്രവർത്തനങ്ങളിലേക്കൊരു തിരിഞ്ഞുനോട്ടം നടത്താം. ഈ യൗഗികം അതിന്റെ തന്നെ മറെറാരു തന്മാത്രയുമായി സംയോജിച്ച് 1—9 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതു പോലെയുള്ള ഒരു വലയ യൗഗികമുണ്ടാകാത്തതെന്തുകൊണ്ട് എന്ന ചോദ്യം ഇവിടെ തികച്ചും പ്രസക്തമാണ്.



(1·9)

ഈ വലയ തന്മാത്രയ്ക്കു തുടർന്നു പ്രവർത്തിക്കാൻ സാധിക്കുകയില്ല തന്നിമിത്തം ഇതൊരു മഹാപോളിമറല്ലതാനും.

ഇത്തരം പ്രവർത്തനങ്ങളും സംഭവിക്കാവുന്നതാണെന്നു സമ്മതിക്കാതെ തരമില്ല. എങ്കിലും ശൃംഖലാ വളർച്ചയുമായി മത്സരിക്കുന്ന ഒരു പ്രവർത്തനമായി ഇതിനെ കാണേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. കൂടുതൽ സാധ്യതകളുള്ള പ്രവർത്തനമായിരിക്കും ഈ മത്സരത്തിൽ 'വിജയി'യാവുക. രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ആരംഭത്തിൽ ഗ്ലൈക്കോളിന്റെയും ആസിഡിന്റെയും തന്മാത്രകളുടെ എണ്ണവുമായി താരതമ്യപ്പെടുത്തുമ്പോൾ ശൃംഖലാഗ്രങ്ങളുടെ എണ്ണം വളരെ കുറവായിരിക്കും. ഈ പരിതഃസ്ഥിതിയിൽ ഒരു ശൃംഖലാഗ്രത്തിനു് മറെറാരു ശൃംഖലാഗ്രവുമായി എന്നതിനേക്കാൾ ആസിഡിന്റെയോ ഗ്ലൈക്കോളിന്റെയോ തന്മാത്രകളുമായി കൂട്ടിമുട്ടുന്നതിനും പ്രവർത്തിക്കുന്നതിനുമുള്ള സാധ്യതയാണ് കൂടുതലായിട്ടുള്ളതു്. പ്രവർത്തനം മുമ്പോട്ടു പോകുന്നതിനനുസരിച്ച് ശൃംഖലാഗ്രങ്ങളുടെ എണ്ണം വർധിക്കുകയും ആദ്യമുണ്ടായിരുന്ന ഏക തന്മാത്രകളുടെ എണ്ണം കുറയുകയും ചെയ്യുന്നു. ഒരേ ശൃംഖലയുടെ രണ്ടഗ്രങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള അകലം കണക്കിലെടുക്കുമ്പോൾ അവ തമ്മിൽ പ്രവർത്തിക്കാനുള്ള സാധ്യത വളരെ കുറവാണെന്നു കാണാം. ഈ പരിതഃസ്ഥിതിയിൽ ഒരു ശൃംഖലയുടെ അഗ്രത്തിനു് മറെറാരു ശൃംഖലയുടെ അഗ്രവുമായി പ്രവർത്തിക്കുകയാണ് കൂടുതലെളുപ്പം. ഈ പ്രവർത്തനവും ശൃംഖലാവളർച്ചയെ സഹായിക്കുന്നു. ചുരുക്കിപ്പറഞ്ഞാൽ ആപേക്ഷികസാന്ദ്രതകളുടെ ചില പ്രത്യേക സാഹചര്യങ്ങളിലൊഴികെ, സാധാരണഗതിയിൽ വലയ യൗഗികത്തേക്കാൾ ശൃംഖലാവളർച്ചയെ സഹായിക്കുന്ന രീതിയിലുള്ള പ്രവർത്തനങ്ങളായിരിക്കും കൂടുതൽ നടക്കുക.

അടുത്തതായി ഇങ്ങനെയുണ്ടാകുന്ന ശൃംഖലകളുടെ ദൈർഘ്യം എന്തായിരിക്കുമെന്നു നോക്കാം. അതിനു മുമ്പായി ചില പദങ്ങളുടെ നിർവചനം മനസ്സിലാക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു.

p = പ്രവർത്തനവിസ്താരം
No = ആരംഭത്തിലുള്ള തന്മാത്രകളുടെ എണ്ണം
Nt = t സമയത്തുള്ള തന്മാത്രകളുടെ എണ്ണം
f = പ്രവർത്തനത്തിലേർപ്പെടുന്ന തന്മാത്രകളുടെ ക്രിയാത്മകത

കുറെക്കൂടെ വിശദമായി പറഞ്ഞാൽ പ്രവർത്തനത്തിനുപയോഗിക്കപ്പെട്ട ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പുകളുടെ എണ്ണവും ആരംഭത്തിലുള്ള ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പുകളുടെ എണ്ണവും തമ്മിലുള്ള അനുപാതമാണ്, p. ഓരോ ബോണ്ട് ഉണ്ടാകുമ്പോഴും ഒരു തന്മാത്ര കുറയുന്നു. അപ്പോൾ t സമയത്തുള്ള ബോണ്ടുകളുടെ എണ്ണം $(No—Nt)$ ആയിരിക്കും. ഓരോ ബോണ്ടും രണ്ടു ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പുകളെ ഉപയോഗിക്കുന്നു. അതിനാൽ t സമയംകൊണ്ട് ഉപയോഗിക്കപ്പെട്ട ക്രിയാത്മകഗ്രൂപ്പുകളുടെ എണ്ണം $2(No—Nt)$ ആണ്. അതായത്,

$$p = 2(No—Nt)/fNo \qquad (1—10)$$

$$\text{പോളിമറീകരണഡിഗ്രി} = No/Nt \qquad (1—11)$$

എന്നു നമുക്കറിയാം. അപ്പോൾ (1—10) സമീകരണത്തെ താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നപ്രകാരം വിന്യസിച്ചെഴുതാം.

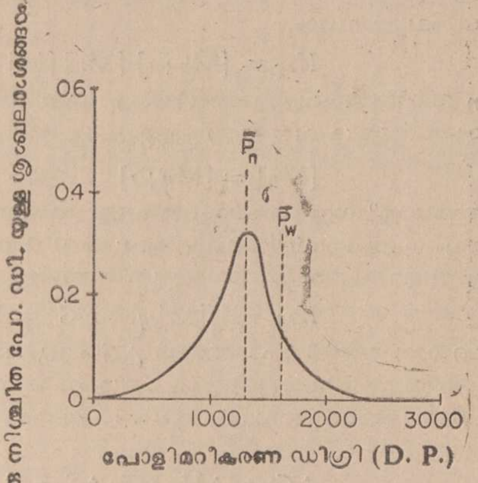
$$\text{പോ. ഡി.} = 1(/1—fp/2) \qquad (1—12)$$

പോളിമറീകരണങ്ങളുടെ പഠനത്തിൽ ഈ സമീകരണം മൗലികപ്രാധാന്യമർഹിക്കുന്നു. ഉദാഹരണമായി ഓരോ ക്രിയാത്മകഗ്രൂപ്പ് വീതമുള്ള രണ്ടു യൗഗികങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള പ്രവർത്തനമെടുക്കാം. ഇവിടെ $f = 1$. പ്രവർത്തനം തീരുമ്പോൾ (അതായത് $p=1$ ആകുമ്പോൾ) പോ. ഡി. $=2$. അതായത്, രണ്ട് തന്മാത്രകൾ തമ്മിൽ യോജിച്ച് ഈ പ്രവർത്തനം അവസാനിക്കുന്നു. സമീകരണം (1—2)—ൽ ഉള്ള പ്രവർത്തനത്തിൽ ഇതാണ് നാം കണ്ടത്. രണ്ടു ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പുകൾ വീതമുള്ള തന്മാത്രകളാണെങ്കിൽ $f = 2$; $p = 1$ ആകുമ്പോഴേക്കും പോ. ഡി. അനന്തമായിത്തീരുന്നു. ഗണിതപ്രസ്താവമായി പറഞ്ഞാൽ ഈ രാസപ്രവർത്തനം പൂർണതയിലെത്തുകയാണെങ്കിൽ എല്ലാ മൂലതന്മാത്രകളുമുൾക്കൊള്ളുന്ന അനന്ത ദൈർഘ്യമുള്ള ഒരു കല്പിത തന്മാത്രയായിരിക്കും ഉണ്ടാകുന്നത്. എന്നാൽ പ്രവർത്തനമിശ്രത്തിലുള്ള അപദ്രവ്യങ്ങൾ കാരണം ഒരു പ്രവർത്തനവും പൂർണതയിലെത്താറില്ല. സാധാരണ കാർബണിക പ്രവർത്തനങ്ങളിൽ 95% ഉല്പാദനമെങ്കിലും ഉണ്ടാകുന്നെങ്കിൽ രസതന്ത്രജ്ഞൻ തികച്ചും സംതൃപ്തനായിരിക്കും. മുകളിൽ വിവരിച്ച ഒരു പോളിമറീകരണത്തിൽ 95% ഉല്പന്നമുണ്ടായാൽ തന്നെ, $p=0.95$—ഉം പോ. ഡി. $= 20$—ഉം ആയിരിക്കും. ഒട്ടും അസാധാരണമല്ലാത്ത 1000 പോ.ഡി. യും മറ്റും ലഭിക്കണമെങ്കിൽ പ്രതിപ്രവർത്തകങ്ങൾ കുറഞ്ഞത് 99.9% ശുദ്ധമായിരിക്കണം. ഇത്ര അനന്യസാധാരണമായ ശുദ്ധത ആവശ്യമ

MUNAVIRUL ISLAM HIGH
COCHIN-11.
ERNAKULAM

ള്ളതു കൊണ്ടായിരിക്കണം പോളിമർ ശാസ്ത്രം രസതന്ത്രത്തിന്റെ ഒരു ശാഖയായി വികസിക്കുന്നതിനു് കാലവിളംബമുണ്ടായതു്.

പോളിമറീകരണഡിഗ്രിയെ സംബന്ധിച്ചുള്ള മറ്റൊരു പരിഗണനയും ഇവിടെ ചർച്ച ചെയ്യുന്നു. ശൃംഖലകളുടെ വളർച്ച ഒരു അസ്തവ്യസ്തപ്രക്രിയയാണു്. അതായതു്, ചില ശൃംഖലകൾ മറ്റുള്ളവയെ അപേക്ഷിച്ചു് കൂടുതൽ വേഗത്തിൽ വളരുന്നു. ഒരു നിശ്ചിത പ്രവർത്തനത്തിനുള്ള എല്ലാ ശൃംഖലാദൈർഘ്യങ്ങളുടെയും മൂല്യശരാശരി 1—12 സമീകരണത്തെ അനുസരിക്കണം. എന്നാൽ ഈ ദൈർഘ്യങ്ങളുടെ വിതരണമാവട്ടെ, ഈ മത്സരപ്രക്രിയയെ നയിക്കുന്ന കൃത്യമായ സാംഖ്യികീയ നിയമങ്ങളെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. സാധാരണഗതിയിലുണ്ടാകാവുന്ന ഒരു വിതരണവക്രം ചിത്രം 1—2-ൽ കൊടുത്തിട്ടുണ്ടു്. ഏതൊരു ദത്തവും (data) കുറഞ്ഞതു രണ്ടു സംഖ്യകളാലെങ്കിലും സവിശേഷിതമായിരിക്കണം. ഉദാഹരണമായി ദത്തത്തിന്റെ ശരാശരി മൂല്യവും വിതരണവക്രത്തിന്റെ വീതിയും. ഒരു പോളിമറിന്റെ വിതരണവക്രദത്തത്തിനു് സാധാരണയായി പോളിമറീകരണഡിഗ്രിയുടെ മൂല്യശരാശരിയും ($\bar{P}_n$) ഭാരശരാശരിയും ($\bar{P}_w$) ഉണ്ടായിരിക്കും. തന്മാത്രാഭാരനിർണയത്തിനുള്ള പ്രകാശപ്രകീർണനം പോലെയുള്ള രീതികളിൽ നിന്നും ഒരു ഭാരശരാശരിയാണു് ലഭിക്കുകയെന്നോർക്കണം. ഒരു നിശ്ചിത പോളിമർ സാമ്പിളി



ചിത്രം 1-2. തന്മാത്രാഭാര വിതരണം

ന്റെ തന്മാത്രാഭാരവിശാലത $\bar{P}_n/\bar{P}_w$ എന്ന അനുപാതത്തിലായിരിക്കും. തന്മാത്രാഭാരവിശാലത ചെറുതാണെങ്കിൽ ഇതിന്റെ മൂല്യം ഏകദേശം ഒന്നായിരിക്കും. ഈ മൂല്യം വർധിക്കുന്നതിന്റെ അർഥം വിതരണം കൂടുതൽ വിപുലമാണെന്നതാണു്.

ഇനിയുള്ള അധ്യായങ്ങളിൽ എണ്ണപ്പെട്ട ചില പോളിമറീകരണങ്ങളെപ്പറ്റി വിവരിക്കുന്നു. പോളിമറീകരണ പ്രവർത്തനങ്ങൾ താപഗതികമായി സാധ്യവും ഗതികമായി സംഭാവ്യവുമാകയാലാണു് ഇവ കൂടുതലായി അറിയപ്പെടുവാൻ ഇടയായതു്. ഗിബ്സിന്റെ സ്വതന്ത്രഊർജം നെഗറ്റീവ് വ്യതിയാന ($\triangle G$) ത്തോടെ നടക്കുന്ന ഈ പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ സാമാന്യഗതിവേഗം ഇവയുടെ പഠനത്തിനു സഹായമായിട്ടുണ്ടു്. പോളിമറീകരണങ്ങളുടെ വിശദമായ ബല

ഗതികം വളരെ സങ്കീർണ്ണമാകയാൽ ഇവിടെ വിവരിക്കുന്നില്ല. എന്നാൽ ഇവയുടെ താപഗതികവിജ്ഞാനം അല്പം ചർച്ചചെയ്യുന്നതു് പ്രയോജനപ്രദമായിരിക്കും.

n പോളിമറീകരണഡിഗ്രിയുള്ള ഒരു സംചരണ പോളിമർ ശൃംഖല (M_n) എടുക്കുക. ഒരു മോണമർ (M) കൂടെ ചേർക്കുമ്പോൾ ശൃംഖലയുടെ ദൈർഘ്യം ($n+1$) യൂണിററായിരിക്കും.

$$M_n + M \rightleftharpoons (M_{n+1}) \qquad (1\text{—}13)$$

സൂക്ഷ്മദർശീയ അളവിൽ എല്ലാ രാസപ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളും ഉൽക്രമണീയങ്ങളാണു്. അതുകൊണ്ടാണു് മേല്പറഞ്ഞ പ്രതിപ്രവർത്തനം ഒരു ഉൽക്രമണീയപ്രതിപ്രവർത്തനമായി എഴുതിയിരിക്കുന്നതു്, പ്രതിപ്രവർത്തനം സന്തുലനാവസ്ഥയിലെത്തുമ്പോൾ.

$$K_{eq} = [M_{n+1}]/[M_n]\,[M] \qquad (1\text{—}14)$$

n വലിയ സംഖ്യയാണെങ്കിൽ, n യൂണിററുള്ള ശൃംഖലകളുടെ എണ്ണവും $n+1$ യൂണിററുള്ള ശൃംഖലകളുടെ എണ്ണവും ഏകദേശം തുല്യമായിരിക്കും.

$$[M_n] \approx [M_{n+1}] \qquad (1\text{—}15)$$

അതായതു് സന്തുലനാവസ്ഥയിലുള്ള മോണോമറിൻെറ സാന്ദ്രതയുടെ വ്യൽക്രമവും സന്തുലനസ്ഥിരാങ്കവും തുല്യമായിരിക്കും. ഇതാകട്ടെ ഗിബ്സ് സ്വതന്ത്ര ഊർജത്തിലുണ്ടാകുന്ന മാനകവ്യതിയാനത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു.

$$K_{eq} = 1/[M]_{eq}. \quad \Delta G^\circ = RT\ln\,[M]_{eq} \qquad (1\text{—}16)$$

മറെറാരു തരത്തിൽ പറഞ്ഞാൽ ΔG പൂജ്യമാണെങ്കിൽ പ്രതിപ്രവർത്തനം സന്തുലനാവസ്ഥയിലായിരിക്കും. ഒരു ക്രാന്തിക താപനില (T_c). സന്തുലനാവസ്ഥയിൽ ഉണ്ടാകുന്നുവെന്നു് ഇവിടെ കാണുവാൻ സാധിക്കും. സന്തുലനാവസ്ഥയിൽ;

$$\Delta G = \Delta H - T_c\Delta S = 0$$
$$T_c = \Delta H/\Delta S \qquad (1\text{—}17)$$

എൻഥാൽപിയിലും എൻട്രോപിയിലും നെഗററീവ് വ്യതിയാനങ്ങളുള്ള (ക്രമാനുസരണം ΔH, ΔS) പോളിമറീകരണങ്ങളുടെ കാര്യത്തിൽ T_c സീമാന്തതാപനില (ceiling temperature) എന്നാണറിയപ്പെടുന്നതു്. സീമാന്തതാപനിലയേക്കാൾ ഉയർന്ന താപനിലയിൽ പോളിമറീകരണം സാധ്യമല്ല. മറിച്ചു പറഞ്ഞാൽ ΔH–ഉം ΔS–ഉം നെഗററീവ് ആയിട്ടുള്ള പോളിമറീകരണങ്ങളിൽ ഒരു പ്രതലതാപനിലക്കു് (floor temperature) താഴെ പോളിമറീകരണം നടക്കുകയില്ല. α–മെഥിൽ സ്റ്റൈറീൻെറയും സൽഫറിൻെറയും പോളിമറീകരണങ്ങൾ പഠിക്കുകയാണെങ്കിൽ ക്രമാനുസരണം സീമാന്തതാപനിലയുടെയും പ്രതലതാപനിലയുടെയും വ്യക്തമായ ഉദാഹരണങ്ങൾ ലഭിക്കും. ഇനിയുള്ള അധ്യായങ്ങളിൽ വിശദമായി ഇവ ചർച്ച ചെയ്യുന്നുണ്ടു്.

2

കാർബണിക പോളിമറീകരണ പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങൾ

ഒന്നോ അതിൽ കൂടുതലോ ബോണ്ടുകൾ നിർമിക്കുകയോ നശിപ്പിക്കുകയോ ചെയ്യുന്ന ഒരു പ്രക്രിയയെ രണ്ടു തന്മാത്രകൾ തമ്മിലുള്ള രാസപ്രതിപ്രവർത്തനം എന്ന് നിർവചിക്കാവുന്നതാണ്. കാർബണിക അഥവാ അകാർബണിക സംശ്ലേഷണത്തിലേർപ്പെട്ടിരിക്കുന്ന ഒരു രസതന്ത്രജ്ഞനെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം, ഇത്തരം രാസപ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ സ്വഭാവമാണ് പഠനമണ്ഡലം. ആവർത്തന പട്ടികയിലുള്ള നൂറിൽപരം മൂലകങ്ങളെ—അല്ലെങ്കിൽ കാർബൺ, ഹൈഡ്രജൻ എന്ന രണ്ടു മൂലകങ്ങളെത്തന്നെ—അനന്തമായ രീതികളിൽ വിന്യസിക്കാമെന്നിരിക്കെ, ഒരു സംശ്ലേഷണരസതന്ത്രജ്ഞന്റെ പ്രവർത്തനമണ്ഡലത്തിന്റെ പരിധി നിർണയിക്കുന്നത് അയാളുടെ ഭാവന ഒന്നു മാത്രമാണ്.

പോളിമറീകരണപ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളും മറ്റു സാധാരണ രാസപ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളും തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസം ഇതാണ്—പോളിമറീകരണത്തിലേർപ്പെടുന്ന പ്രതിപ്രവർത്തകങ്ങൾക്ക് രണ്ടോ അതിലധികമോ ക്രിയാത്മകഗ്രൂപ്പുകളുണ്ടായിരിക്കണം. ഇക്കാരണത്താൽ തന്നെ പോളിമറീകരണപ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങൾ അസംഖ്യമായിരിക്കുന്നു. എങ്കിലും ഇവയിൽ ശാസ്ത്രീയ—സാങ്കേതിക പ്രാധാന്യമാർജിച്ചിട്ടുള്ളവ കുറവാണ്. നിത്യജീവിതത്തിനുപയോഗിക്കുന്ന പോളിമറുകൾ ഉല്പാദിപ്പിക്കുന്ന ചില പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളെപ്പറ്റിയും മൗലിക പ്രാധാന്യമോ വിപുല ഉപയോഗസാധ്യതയോ ഉള്ള ചില പോളിമറീകരണങ്ങളെപ്പറ്റിയും നമുക്കു പഠിക്കാം.

കാർബണിക സംഘനന പോളിമറുകൾ

പ്രതിപ്രവർത്തന തന്മാത്രകളുടെ ക്രിയാത്മകതയെപ്പററി പഠിക്കുന്നതിനു വേണ്ടി ഒരു ഗ്ലൈക്കോളും ഒരു ദ്വിബേസിക ആസിഡും തമ്മിലുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനം നാം പരിഗണിക്കുകയുണ്ടായി. ഒരു പോളിഎസ്റററിൻെറ ഉല്പാദനത്തിലവസാനിക്കുന്ന ഈ എസ്റററീകരണപ്രവർത്തനം, ബഹുസംഘനനം എന്ന പ്രക്രിയയുടെ ഒരു പ്രതീകമാണ്. ഈ പ്രക്രിയയിൽ ഒരു ചെറിയ തന്മാത്ര കൂടി (ജലം) ഉണ്ടാകുന്നു. ഇതു് സംഘനനപ്രക്രിയയുടെ ഒരു അടയാളമായി ചിലപ്പോഴം എടുക്കാറുണ്ടു്. എന്നാൽ സംഘനനത്തെ തിരിച്ചറിയുന്നതിനുള്ള പ്രധാന ലക്ഷണം പ്രതിപ്രവർത്തകങ്ങളുടെ സ്വഭാവം തന്നെയാണ്. സംഘനന പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം മോണമറും പോളിമറും തമ്മിൽ കാര്യമായ വ്യത്യാസമൊന്നുമില്ല. മോണമറും മോണമറും ചേർന്നു് ദ്വിതയമുണ്ടാകാം; ദ്വിതയവും ദ്വിതയവും ചേർന്നു് ചതുഷ്ടയം ഉണ്ടാകാം; മോണമറിനു് എത്ര ശൃംഖലാദൈർഘ്യമുള്ള പോളിമർ തന്മാത്രയുമായി വേണമെങ്കിലും പ്രതിപ്രവർത്തനം നടത്താം. അതുപോലെ ശൃംഖലാദൈർഘ്യത്തെ അവഗണിച്ചു കൊണ്ടു് പോളിമർ തന്മാത്രകൾക്കു തമ്മിൽ തമ്മിൽ സംഘനനം നടത്താം. ഇത്തരം പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളിലെല്ലാം നടക്കുന്ന രാസപ്രക്രിയ ഒന്നു തന്നെയാണ്. വളരെ ചെറിയ തന്മാത്രാഭാരമുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തകങ്ങൾക്കു മാത്രമേ അവയുടെ സ്വഭാവത്തിൽ എന്തെങ്കിലും വ്യതിയാനം വരുന്നുള്ളു. പ്രാധാന്യമർഹിക്കുന്ന പല പോളിമറുകളും സംഘനനപ്രക്രിയകളുടെ ഫലമായുണ്ടാകുന്നവയാണ്.

പോളിഎസ്റററുകൾ

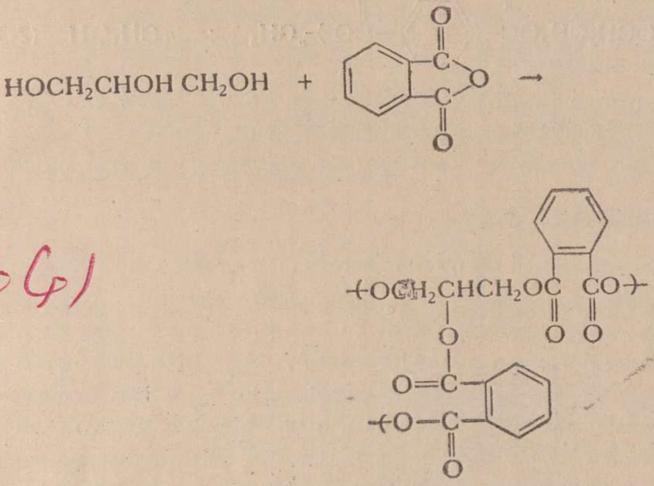
സാധാരണഗതിയിൽ എസ്റ്ററീകരണം ഒരു സന്തുലനപ്രക്രിയയാണ്. ഒരു ആസിഡോ, ബേസോ ഉൽപ്രേരകമായി വർത്തിക്കുമ്പോഴേ പ്രവർത്തനം കാര്യമായി മുന്നോട്ടു പോവുകയുള്ളു. ഒന്നാം അധ്യായത്തിൽ കൊടുത്തിട്ടുള്ള ഉദാഹരണം തന്നെ ഇവിടെയും എടുക്കാം (2—1). സന്തുലനാവസ്ഥയുടെ സ്ഥാനം വലത്തേക്കു നീക്കുന്നതിനും അങ്ങിനെ പോളിമറിൻെറ ഉല്പാദനം വർധിപ്പിക്കുന്നതിനും വേണ്ടി, പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിലുണ്ടാകുന്ന ജലം തുടർച്ചയായി നീക്കം ചെയ്യണം. സ്വേദനം വഴിയാണ് ഇതു സാധിക്കുക.

$$n\,\mathrm{HO\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}R\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}OH} + n\,\mathrm{HOR'OH} \xrightarrow{\text{ഉൽപ്രേരകം}}$$

$$\mathrm{H{\left(O\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}R\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}OR'\right)}_{n}OH} + (n-1)\,H_2O \qquad (2\text{-}1)$$

വിവിധ തരം ആവരണവസ്തുക്കളായി പോളിഎസ്റ്ററുകൾ ഉപയോഗിക്കപ്പെടുന്നു—പെയിൻറുകൾ, തുണിത്തരങ്ങൾ, വഴങ്ങുന്ന ഫിലിമുകൾ തുടങ്ങിയവ

ചില ഉദാഹരണങ്ങൾ മാത്രം. ഗ്ലിസറിനും താലിക് ആസിഡും ചേർന്നുണ്ടാകുന്ന പോളിഎസ്റ്ററാണ് ആൽക്കൈഡ് പെയിന്റുകളുടെ നിർമാണത്തിലുപയോഗിക്കുന്നത്. വാസ്തവത്തിൽ ഈ ആസിഡിന്റെ അൻഹൈഡ്രൈഡാണ് ഉപയോഗിക്കുക



(2-2)

6661

(സമീ. 2—2). ഗ്ലിസറിന് മൂന്നു ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പുകളുള്ളതിനാൽ സങ്കരബന്ധം നിയന്ത്രിക്കുന്നതിനു വേണ്ടി രണ്ടു ക്രിയാത്മക ഘടകങ്ങൾ മാത്രമുള്ള കുറെ എഥിലീൻ ഗ്ലൈക്കോൾ തന്മാത്രകൾ കൂടെ സാധാരണയായി ചേർക്കാറുണ്ട്. ഒരു ക്രിയാത്മകഗ്രൂപ്പ് മാത്രമുള്ള ആസിഡുപയോഗിച്ചും സങ്കരബന്ധം നിയന്ത്രിക്കാവുന്നതാണ്.

'ഡെക്രോൺ' എന്ന തുണിയും 'മൈലാർ' എന്ന ഫിലിമും ഒരേ രാസഘടനയുള്ള വസ്തുക്കളാണ്. എങ്കിലും ഭൗതിക ഗുണധർമങ്ങളിൽ കാണുന്ന വ്യതിയാനം ഇവയുടെ യാന്ത്രിക തയ്യാറാക്കലിനെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. എഥിലീൻ ഗ്ലൈക്കോളും ടെറിതാലിക് ആസിഡും ചേർന്നുണ്ടാകുന്ന പോളിഎസ്റ്ററിൽ നിന്നാണ് ഇവ ഉല്പാദിപ്പിക്കുന്നത്. ടെറിതാലിക് ആസിഡിനു പകരം ശുദ്ധീകരിച്ചെടുക്കാൻ എളുപ്പമുള്ള അതിന്റെ മെഥിലീൻ എസ്റ്റർ സാധാരണയായി ഉപയോഗിക്കുന്നു (2—3) ഇത്തരത്തിലുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന് എസ്റ്റർ വിനിമയം എന്നു പറയും.

$$n\,HOCH_2CH_2OH \;+\; n\,H_3CO\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3 \;\longrightarrow$$

$$H\!\left(OCH_2CH_2O\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}O\right)_{n}CH_3 \;+\; n\,CH_3OH \qquad (2\text{-}3)$$

സന്തുലനാവസ്ഥയെ നിർദിഷ്ട ദിശയിലേക്ക തിരിച്ചുവിടുന്നതിനു് ഇവിടെയും ഒരു ചെറിയ തന്മാത്ര നീക്കംചെയ്യേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. സാധാരണയായുള്ള എസ്റ്ററീകരണത്തിലെ ജലത്തിനു പകരം ഇവിടെ മെഥനോളാണു മാററപ്പെടുന്നതു്.

പോളിഅമൈഡുകൾ

ആൽക്കഹോളുകളുടെ നൈട്രജൻ അനുരൂപങ്ങളാണു് കാർബണിക അമീനുകൾ. ആൽക്കഹോളിലെ —OH ഗ്രൂപ്പിനു പകരം ഇവിടെ $—NH_2$ ഗ്രൂപ്പാണുള്ളതു്. അതുപോലെ അമീനും ആസിഡും ചേർന്നുണ്ടാകുന്ന അമൈഡ്, എസ്റ്ററിന്റെ നൈട്രജൻ അനുരൂപമാണു്. അമീൻ, ആസിഡ് അൻഹൈഡ്രൈഡുമായോ, അല്ലെങ്കിൽ ആസിഡ് ക്ലോറൈഡുമായോ പ്രതിപ്രവർത്തനം നടത്തുമ്പോഴും അമൈഡുണ്ടാകും. അമീൻ—ന്റെയും ആസിഡിന്റെയും ഒരു ലവണം ചൂടാക്കിയും അമൈഡുണ്ടാക്കാം. എവർക്കും സുപരിചിതമായ നൈലോൺ എന്ന പോളിഅമൈഡ് ഇങ്ങനെ അഡിപിക് ആസിഡിന്റെയും ഹെക്സാമെഥിലീൻ ഡൈഅമൈഡിന്റെയും ലവണത്തിൽ നിന്നുമാണുണ്ടാകുന്നതു്. ഏകദേശം

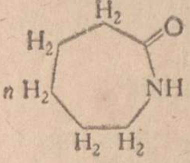
$$n\,H_2N\!\left(CH_2\right)_6NH_2 \;+\; n\,HO\overset{O}{\overset{\|}{C}}\!\left(CH_2\right)_4\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH \;\longrightarrow\; n\,[\text{SALT}]$$

$$n\,[\text{SALT}] \;\underset{\Delta}{\rightleftharpoons}\; H\!\left[HN(CH_2)_6NH\overset{O}{\overset{\|}{C}}(CH_2)_4\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right]_{n}OH \;+\; n\,H_2O \qquad (2\text{-}4)$$

സമമോളാർ പരിമാണത്തിൽ ഈ രണ്ടു യൗഗികങ്ങളും കൂട്ടിച്ചേർത്തുണ്ടാകുന്ന ലവണം പുനഃക്രിസ്റ്റലീകരണത്താൽ ശുദ്ധി ചെയ്യുവാൻ സാധിക്കുന്നതു നിമിത്തം, ഈ പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിനു് കൃത്യമായ സമമോളാർ അനുപാതമാണു് ആവശ്യമെന്നു തെളിയുന്നു. ഈ ലവണം ചൂടാക്കുകയാണെങ്കിൽ സമീകരണം 1—12 നു് അനുസരണമായി വൻ തന്മാത്രാഭാരത്തോടു കൂടിയ ഒരു ഉൽപന്നം ഉണ്ടാകും. ഒരു ക്രിയാത്മകഗ്രൂപ്പ് മാത്രമുള്ള ആസിഡോ, അമീനോ ആവശ്യത്തിലധികം ചേർക്കുകയാണെങ്കിൽ തന്മാത്രാഭാരം നിയന്ത്രിക്കാൻ സാധിക്കും. എസ്റ്റ

റീകരണംപോലെ തന്നെ ഇതും ഒരു സന്തുലനപ്രക്രിയയാണ്, ഈ പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിലുണ്ടാകുന്ന ജലം നീക്കംചെയ്യണം.

അമീനിലും ആസിഡിലും ആറു കാർബൺ അണുക്കൾ വീതമുള്ളതു കൊണ്ടു് 2—4 സമീകരണം വഴിയുണ്ടാകുന്ന നൈലോണിനു് 'നൈലോൺ 66' എന്നും പേരു പറയാറുണ്ടു്. ഇതിനും പുറമെ, കാർബൺ അണുക്കളുടെ എണ്ണം വ്യത്യസ്തമായിട്ടുള്ള മററു പല നൈലോണുകളും ഉണ്ടാകുന്നുണ്ടു്. ഇവയിൽ അമീനോകാപ്രോയിക് ആസിഡിൻെറ ലാക്ടത്തിൽ നിന്നുണ്ടാകുന്ന നൈലോൺ പ്രത്യേക പരിഗണനയർഹിക്കുന്നു (2—5). 'നൈലോൺ 6' എന്ന പേരിലറിയപ്പെടുന്ന ഈ പോളിമർ, നൈലോൺ 66–മായി മത്സരിക്കത്തക്കവണ്ണം സമരൂപ ഗുണങ്ങളോടു കൂടിയതാണ്. ഈ വലയഭേദനപ്രവർത്തനത്തിനു് ഒരല്പ ജലം മതി ഉൽപ്രേരകമായി വർത്തിക്കുവാൻ.



$$\xrightarrow[\Delta]{H_2O} H[HN(CH_2)_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}]_nOH \qquad (2\text{-}5)$$

രണ്ടു ക്രിയാത്മകഗ്രൂപ്പുകൾ വീതമുള്ള അമീനും ആസിഡ് ക്ലോറൈഡും തമ്മിൽ ഒരു പൊതുലായകത്തിൽ വച്ചു് യോജിപ്പിക്കുകയാണെങ്കിൽ ഒരു പോളി അമൈഡും ഹൈഡ്രോക്ലോറിക് ആസിഡും ഉണ്ടാകും.

$$n\ H_2NRNH_2 + n\ Cl\overset{\overset{O}{\|}}{C}R'\overset{\overset{O}{\|}}{C}Cl \rightarrow$$

$$-(-HNRNH\overset{\overset{O}{\|}}{C}R'\overset{\overset{O}{\|}}{C}-)_n + n\,HCl \qquad (2\text{—}6)$$

ഇങ്ങനെയുണ്ടാകുന്ന പോളിമറിൻെറ തന്മാത്രാഭാരം കുറവായിരിക്കും.

പരസ്പരം അമിശ്രണീയങ്ങളായ രണ്ടു ലായകങ്ങളിൽ ഇതേ പ്രതിപ്രവർത്തകങ്ങൾ തന്നെ വെവ്വേറെ ലയിപ്പിച്ചിട്ടുണ്ടെന്നിരിക്കട്ടെ. ഈ രണ്ടു ലായനികളും തമ്മിൽ ചേർക്കുമ്പോൾ അന്തരാപ്രതലത്തിൽ (ഇൻറർ ഫെയിസിൽ) പോളിമറുണ്ടാകുന്നു. ഈ പോളിമർ സാമാന്യം വലിയ തന്മാത്രാഭാരമുള്ളതായിരിക്കും. ഒരു ലായനിയുടെ മുകളിൽ മററതു് ഒഴിക്കുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന പോളിമർ ഫിലിം അന്തരാപ്രതലത്തിൽ നിന്നും നാരുപോലെ നീളത്തിൽ വലിച്ചെടുക്കാവുന്നതാണ്. ഇങ്ങനെ ചെയ്യാവുന്ന 'നൈലോൺ കയർ വേല' വളരെ രസകരമായ ഒരു പരീക്ഷണമാണ്. ഇതിൻെറ കൂടുതൽ വിവരങ്ങൾ *ജേർണൽ ഓഫ് കെമിക്കൽ എഡ്യൂക്കേഷൻ*, *36*, 182 (1959)–ൽ കൊടുത്തിട്ടുണ്ടു്.

കഴിഞ്ഞ മുപ്പതു വർഷങ്ങളായി രസതന്ത്രജ്ഞന്മാർ വാണിജ്യപരമായ ആവശ്യങ്ങൾക്ക വേണ്ടി പോളിഅമൈഡുകൾ ഉണ്ടാക്കിക്കൊണ്ടിരിക്കുകയാണ്. ആദ്യത്തെ ജൈവവസ്തു സ്വയം പ്രത്യുത്പാദനം നടത്തിയ അന്നു മുതൽ പ്രോട്ടീൻ എന്ന പേരിലറിയപ്പെടുന്ന സ്വാഭാവിക പോളിഅമൈഡിന്റെ ഉത്പാദനവും നടന്നുകൊണ്ടിരിക്കുകയാണ്. പ്രോട്ടീനുകളെപ്പററിയുള്ള വിശദമായ ചർച്ച ആറാം അധ്യായത്തിൽ ഉണ്ട്.

പോളിയൂറിഥേനുകൾ

ഐസോസയനേററ് എന്ന പേരിലറിയപ്പെടുന്ന $-N=C=O$ ഗ്രൂപ്പ് പല പ്രധാനപ്പെട്ട പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളും നടത്താൻ കഴിവുള്ളതാണ്. ജലം, ആൽക്കഹോളുകൾ, അമീനുകൾ തുടങ്ങി ആക്ററീവതയുള്ള ഹൈഡ്രജനോടു കൂടിയ യൗഗികങ്ങളുമായുള്ള പ്രവർത്തനമാണ് ഇവയിൽ ഏററവും പ്രധാനം.

$$RN=C=O + H_2O \rightarrow RNH\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH \qquad (2\text{—}7)$$

(2—7) ലെ ഉൽപന്നത്തിന് യൂറിഥേൻ എന്നാണ് പറയുക. ഇതിന്റെ വിഘടനം വഴി ഒരു അമീനും കാർബൺ ഡൈഓക്സൈഡ് വാതകവുമുണ്ടാകുന്നു.

$$RNH\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH \rightarrow RNH_2 + CO_2 \qquad (2\text{—}8)$$

ഈ അമീൻ മറെറാരു ഐസോസയനേററ് ഗ്രൂപ്പുമായി പ്രവർത്തിക്കുമ്പോൾ ഒരു തരം യൂറിയാ ഉണ്ടാകും.

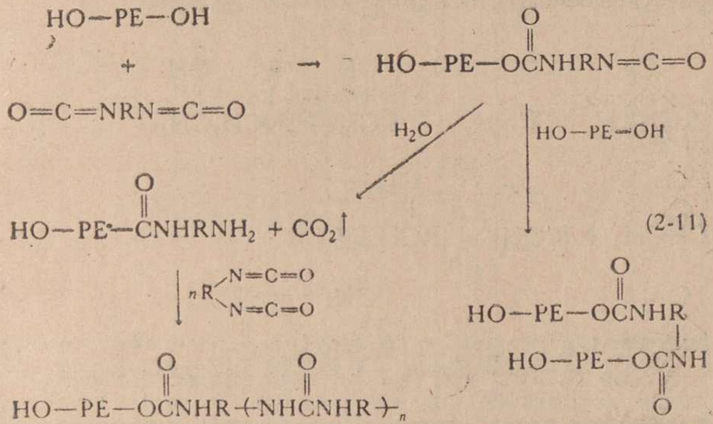
$$RNH_2 + RN=C=O \rightarrow RNH\overset{\overset{O}{\|}}{C}NHR \qquad (2\text{—}9)$$

ടെട്രാമെഥിലീൻ ഗ്ലൈക്കോളും ഹെക്സാമെഥിലീൻ ഡൈഐസോസയനേററും തമ്മിലുള്ള പോളിമറീകരണം ഇങ്ങനെയാണു നടക്കുക

$$n\,HO(CH_2)_4\,OH + n\,O=C=N(CH_2)_6\,N=C=O \rightarrow$$
$$-[-O(CH_2)_4O\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH(CH_2)_6NH\overset{\overset{O}{\|}}{C}-]_n- \qquad (2\text{—}10)$$

ഹൈഡ്രോക്സിൽ എന്ന അഗ്രഗ്രൂപ്പുകളുള്ള പോളിഎസ്റ്ററുകളുപയോഗിച്ച് വഴക്കമുള്ളതോ ദൃഢമായതോ ആയ യൂറിഥേൻ പതയുണ്ടാക്കാൻ സാധിക്കും. ഒരു ദ്വിബേസിക ആസിഡും തന്മാത്രാകണക്കിലധികം ഗ്ലൈക്കോളുമുപയോഗിച്ച് ഇങ്ങനെയുള്ള എസ്റ്ററുണ്ടാകുന്നു. ഇതിൽ എല്ലാ ശൃംഖലാഗ്രങ്ങളിലും ഹൈഡ്രോ

ക്സിൽ ഗ്രൂപ്പുകളുണ്ടായിരിക്കും. 2—11 സമീകരണത്തിൽ ഈ പ്രതിപ്രവർത്തനാനുക്രമം വിവരിച്ചിട്ടുണ്ട് (ഇവിടെ PE പോളിഎസ്റ്റർ ശൃംഖലയെ പ്രതിനിധീകരിക്കുന്നു).



(2-11)

പോളിയൂറിയ (യൂറിഥേൻ സങ്കരബന്ധം)

ഈ പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളുടെയെല്ലാം ഫലമായി യൂറിഥേൻ ശൃംഖലകളോടു കൂടിയ സങ്കരബന്ധിത പോളിമർ ശൃംഖലകളും, കുറെ പോളിഎസ്റ്ററുകളും കുറച്ചു പോളിയൂറിയയുമുണ്ടാകുന്നു. പ്രതിപ്രവർത്തനമിശ്രത്തിൽ ചേർക്കുന്ന ജലത്തിന്റെ അളവുകൊണ്ട് കാർബൺ ഡൈഓക്സൈഡിന്റെ നിർഗ്ഗമനം നിയന്ത്രിക്കാം. ഇതു വഴിയായി പതയും, സങ്കരബന്ധവും ആവശ്യമുള്ളതു നേടിയെടുക്കാൻ കഴിയും.

ഈ വിവരണങ്ങളിൽ നിന്നും യൂറിഥേൻ പതകൾ ലഘുപോളിമറുകളല്ലെന്നു വ്യക്തമായല്ലോ. ഇനി ഇപോക്സി റെസിനുകളെപ്പറ്റി പഠിക്കുമ്പോൾ അവയും ലഘുപോളിമറുകളല്ലെന്നു മനസ്സിലാകും. ഈ അധ്യായത്തിന്റെ അവസാനത്തിൽ സഹപോളിമറുകളെപ്പറ്റി വിവരിക്കുന്നുണ്ട്. യൂറിഥേൻ പതയും ഇപോക്സീ റെസിനുകളും സഹപോളിമറുകളുടെ പ്രത്യേക വർഗത്തിൽപെടുന്നവയാണ്. എങ്കിലും അവയുടെ രസതന്ത്രം കണക്കിലെടുക്കുമ്പോൾ അവയെ സംഘനന പോളിമറുകളുടെ ഗണത്തിൽപെടുത്തുന്നതാണ് കൂടുതൽ സൗകര്യപ്രദമെന്നു കാണാം.

ഇപോക്സീ റെസിനുകൾ

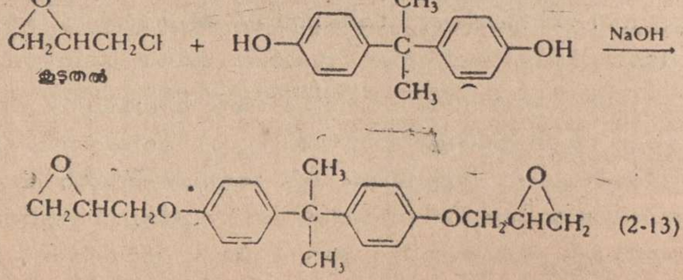
ഐസോസയനേററ് ഗ്രൂപ്പിനെപ്പോലെ ഇപോക്സീ ഗ്രൂപ്പും $\overset{O}{\overbrace{C - C}}$ അമീനുകളും, ആൽക്കഹോളുകളും, ആസിഡുകളും മുതലായവയുമായി വിവിധ രാസപ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളിൽ ഏർപ്പെടാൻ കഴിവുള്ളതാണ്.

$$2\ R\overset{O}{\frown}CHCH_2 + R'NH_2 \rightarrow R\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_2\overset{R'}{\overset{|}{N}}CH_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}HR$$

$$R\overset{O}{\frown}CHCH_2 + R'OH \rightarrow R\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_2OR'$$

$$R\overset{O}{\frown}CHCH_2 + R'COOH \rightarrow R\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_2O\overset{O}{\overset{\|}{C}}R' \qquad (2—12)$$

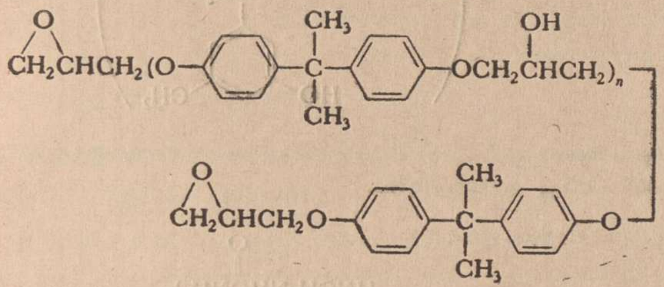
ഇത്തരത്തിലുള്ള ഒന്നോ, അതിലധികമോ പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളുപയോഗിച്ചാണ് ഇപോക്സീ റെസിനുകളുണ്ടാക്കുന്നത്. തന്മാത്രാകണക്കിലധികം എപിക്ലോറോ ഹൈഡ്രിനും (ഇതു തന്നെ ഒരു ഇപോക്സീ യൗഗികമാണ്) ബിസ്ഫീനോൾ—എ എന്ന പേരിലറിയപ്പെടുന്ന ഒരു യൗഗികവും (4—4′ ഐസോപ്രൊപ്പിലിഡീൻ ഡൈഫീനോൾ എന്നാണിതിന്റെ ശരിയായ പേര്) ചേർന്നാണ് സാധാരണ ഇപോക്സീ റെസിനുണ്ടാകുന്നത്.



(2-13)

ഇപോക്സീറെസിനുകളുടെ നിർമാണത്തിനുപയോഗിക്കുന്ന അടിസ്ഥാന മോണൊമർ ഇതാണ്. ജലീയകാസ്റ്റിക് ലായനിയിലാണിതുണ്ടാക്കുന്നത്. ഈ ലായനി

യിൽ വച്ചു തന്നെ. ആരംഭത്തിൽ തന്മാത്രാ കണക്കിലധികമായെടുത്തിട്ടുള്ള എപിക്ലോറോഹൈഡ്രിന്റെ അളവിനനുസരിച്ച് കുറച്ചു പോളിമറീകരണം നടക്കുന്നു. ഇങ്ങനെയുണ്ടാകുന്ന പോളിമറിന്റെ പോ. ഡി. ഉദ്ദേശം പത്തായിരിക്കും. ഇതൊരു ഖരവസ്തുവാണ് (2—14). വളരെ കുറച്ചു മാത്രം പോ. ഡി.യുള്ള ഇത്തരം



(2-14)

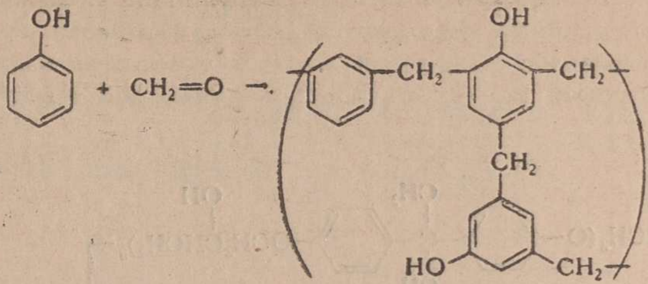
പോളിമറുകൾ മേൽക്കാണിച്ച സങ്കരബന്ധം വഴി ഖരരൂപത്തിലുള്ള ഒരു റെസിൻ പിണ്ഡമാക്കപ്പെടുന്നു (ഇതിന്റെ സാങ്കേതികനാമം ക്യൂറിംഗ് എന്നതാണ്.) ഈഥർ ബോണ്ടിംഗ് ഉൾക്കൊള്ളുന്ന ഈ പോളിമറുകൾ രസതന്ത്രപരമായി താരതമ്യേന നിഷ്ക്രിയമാണ്. തന്മൂലം ആവരണവസ്തുക്കളായി ഇവ വലിയ തോതിൽ ഉപയോഗിക്കുന്നു

ഫോർമാൽഡിഹൈഡ് പോളിമറുകൾ

ധാരാളം രസതന്ത്രപ്രവർത്തനങ്ങളിലേർപ്പെടാൻ കഴിവുള്ള ഒന്നാണ് ഫോർമാൽഡിഹൈഡ് ($H_2C = O$) എന്ന ചെറിയ യൗഗികം. സാന്ദ്രിത ജലീയ ലായനികളിൽ പാരാൽഡിഹൈഡ് എന്നു വിളിക്കപ്പെടുന്ന ഒരു ചെറിയ പോളിമറായിട്ടാണ് ഇതു സ്ഥിതിചെയ്യുന്നതെന്ന് ദീർഘകാലമായി അറിയാവുന്ന ഒരു വസ്തുതയായിരുന്നു എങ്കിലും വളരെ ശുദ്ധമായ ഫോർമാൽഡിഹൈഡിൽ നിന്ന് വൻ തന്മാത്രാഭാരമുള്ള ഒരു പോളിമറുണ്ടാക്കാൻ കഴിയുമെന്ന് മനസ്സിലായത് ഇക്കഴിഞ്ഞ ദശകത്തിൽ മാത്രമാണ്. ഡെൽറിൻ എന്നാണ് ഈ പോളിമറിനു പറയുന്ന പേര്.

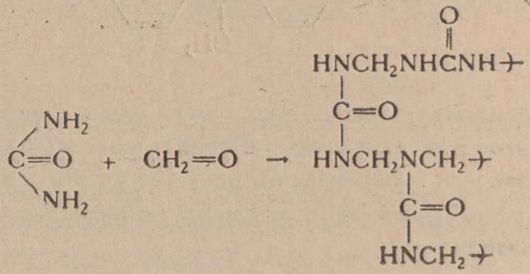
$$n\,CH_2 = O + H_2O \rightarrow HO(CH_2O)_nH \qquad (2—15)$$

ഫോർമാൽഡിഹൈഡ് ഫീനോളുമായി സംഘനിക്കുമ്പോൾ ബേക്‌ലൈറ്റ് എന്ന പേരിലറിയപ്പെടുന്ന ഒരു ത്രിമാന പോളിമറുണ്ടാകുന്നു. വളരെ സങ്കീർണമായ ഈ പ്രതിപ്രവർത്തനത്തെപ്പററി (2—16) ഇനിയും ശരിക്കു മനസ്സിലായിട്ടില്ല.



(2.16)

അതുപോലെ തന്നെ യൂറിയായും ഫോർമാൽഡിഹൈഡുമായുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനവും ശരിക്ക് പഠിച്ചു കഴിഞ്ഞിട്ടില്ല.



(2-17)

വിരുന്നു സൽക്കാരങ്ങളിൽ ഉപയോഗിക്കുന്ന ഘനം കുറഞ്ഞ പാത്രങ്ങളുണ്ടാക്കുന്നതിന് അവസാനം വിവരിച്ച പോളിമർ അഗ്രഗണ്യസ്ഥാനം വഹിക്കുന്നു. അതിനാൽ വീടുകളിൽ ഇതു സുപരിചിതമാണ്.

പോളിസൽഫൈഡുകൾ

സൽഫർ എന്ന മൂലകം തന്നെ പോളിമർ ശൃംഖലകളായിട്ട് സ്ഥിതിചെയ്യുന്നുവെന്ന് ഏവർക്കും അറിയാവുന്നതിനാൽ സൽഫർ ഉൾക്കൊള്ളുന്ന കാർബണിക പോളിമറുകളെപ്പറ്റി പറയുമ്പോൾ അതിശയോക്തിക്കിടയില്ല. 'തയോക്കോൾ' റബ്ബറുകളുടെ വർഗത്തിൽപെടുന്ന കൃത്രിമ റബ്ബറുകളെല്ലാം തന്നെ കാർബണിക ഡൈഹാലൈഡുകളും സോഡിയം പോളിസൽഫൈഡും തമ്മിലുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനഫലമായി ഉല്പാദിപ്പിക്കുന്നവയാണ്,

$$Cl(CH_2)_4Cl + Na_2S_x \rightarrow -\!\!(CH_2CH_2CH_2CH_2S_x)\!\!- \quad (2\text{-}18)$$

$$x = 2, 3, 4, \ldots$$

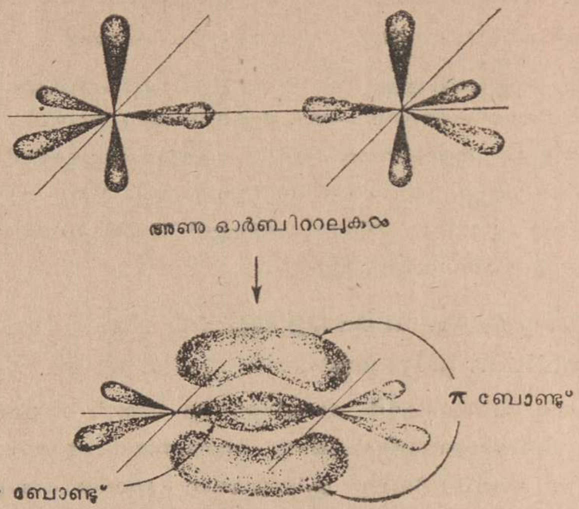
റോക്കററുകളിലുപയോഗിക്കുന്ന ഖരഇന്ധനങ്ങളുടെ ഒരു മുഖ്യഘടകമെന്ന നിലയിൽ ഈ കൃത്രിമ റബ്ബറുകൾ വളരെ പ്രാധാന്യമർഹിക്കുന്നുണ്ട്.

പോളിമറുകളെപ്പററി ഇതുവരെ നൽകിയ വിവരണം സംഘനന പോളിമറുകളുടെ സൂചികയായെടുക്കരുത്—താല്പര്യമുളവാക്കുന്ന സംഘനനങ്ങളുടെ ഒരു ലിസ്റ്റായി മാത്രമേ ഇതു കണക്കാക്കാവൂ. സംശ്ലേഷിച്ചെടുക്കാൻ സാധിക്കുന്ന പോളിമറുകളുടെ എണ്ണം അനന്തമാണെന്നുള്ളതും പ്രത്യേകം പ്രസ്താവ്യമാണ്. പല സംശ്ലേഷണപ്രശ്നങ്ങളും പരിഹരിക്കേണ്ടതുണ്ട്; എങ്കിലും വളരെ ഗവേഷണ സാധ്യതയുള്ള ഒരു മണ്ഡലമാണിത്.

കാർബണിക സങ്കലന പോളിമറുകൾ
(Organic addition polymers).

ഇതുവരെ വിവരിച്ച എല്ലാ ഉദാഹരണങ്ങളും രണ്ടു തന്മാത്രകൾ തമ്മിലുള്ള സംഘനനം ഉൾക്കൊള്ളുന്നവയായിരുന്നു. സംഘനന പോളിമറീകരണങ്ങളിൽ മോണൊമറിലും പോളിമറിലുമുള്ള ക്രിയാത്മകഗ്രൂപ്പുകൾക്ക തമ്മിൽ വ്യത്യാസമൊന്നുമില്ല എന്നാൽ ഇത്തരം വ്യത്യാസങ്ങളുൾക്കൊള്ളുന്ന ചില പോളിമറീകരണങ്ങളുമുണ്ട്. ഇവ *സങ്കലന പോളിമറീകരണങ്ങൾ* എന്ന പേരിലറിയപ്പെടുന്നു. കാർബൺ—കാർബൺ ഡബിൾബോണ്ടുകളുടെ പ്രവർത്തനം വഴിയാണ് ഇവ കൂട്ടതലായും നടക്കുന്നതു്.

കാർബൺ—കാർബൺ ഡബിൾബോണ്ടുകളുള്ള തന്മാത്രകളുടെ പോളിമറീകരണത്തെപ്പററി (വിനയിൽ (vinyl) പോളിമറീകരണം എന്നാണിതിനു പറയുന്നതു്)മനസ്സിലാക്കണമെങ്കിൽ കാർബൺ അണുക്കൾ തമ്മിലുള്ള ബോണ്ടുകളുടെ സ്വഭാവങ്ങൾ ആദ്യമായി പഠിക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. 1—1 പട്ടിക നോക്കുക. കാർബൺ—കാർബൺ സിങ്കിൾബോണ്ടിൻെറ ഊർജം 80 കി. കാലറി/മോൾ–ഉം ഡബിൾബോണ്ടിൻെറ ഊർജം 145 കി. കാലറി/മോൾ–ഉം ആണ്. അതായതു് ഡബിൾ ബോണ്ടിൻെറ ഊർജം സിങ്കിൾബോണ്ടിലെ ഊർജത്തിൻെറ ഇരട്ടിയിലും കുറവാണെന്നു കാണാവുന്നതാണ്. അതായതു് കാർബൺ അണുക്കളെ തമ്മിൽ ബന്ധിപ്പിക്കുന്ന രണ്ടാമത്തെ ജോടി ഇലക്ട്രോണുകൾ ആദ്യജോടിയിൽ നിന്നും തികച്ചും വ്യത്യസ്തങ്ങളാണ്. രണ്ടു കാർബൺ അണുക്കൾ ചേർന്നു് ഒരു സിങ്കിൾബോണ്ടുണ്ടാകുമ്പോൾ അവയിലെ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ ത്രിവിമവിന്യാസം ഒരു സമചതുഷ്ഫലകത്തിൻെറ രൂപത്തിലാണ്. രണ്ടണുക്കളുടെ ഓർബിററലുകൾ ചേർന്നുണ്ടാകുന്ന തന്മാത്രാഓർബിററലിനു് σ (സിഗ്മാ) ഓർബിററൽ എന്നു പറയുന്നു. രണ്ടണുക്കൾ ചേർന്നു് ഒരു ഡബിൾബോണ്ടുണ്ടാകുമ്പോൾ അവയിലെ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ വിന്യാസം താഴെക്കാണിച്ചിരിക്കുന്ന പ്രകാരമായിരിക്കും (ചിത്രം 2—1)

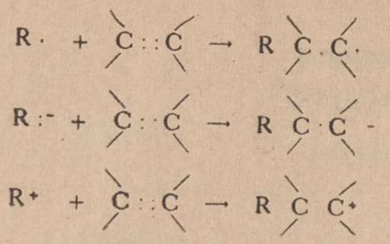


ചിത്രം 2-1. അണുവിൻെറയും തന്മാത്രയുടെയും ഓർബിററലുകൾ

ഒരണുവിൻെറ മൂന്നു ഓർബിററലുകളും സമതലീയങ്ങളായിരിക്കും. നാലാമത്തേതു്, മററു മൂന്നു ഓർബിററലുകളുടെയും പ്രതലത്തിനു ലംബമായി സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നു. ബോണ്ടുണ്ടാകുമ്പോൾ രണ്ടണുക്കളിലെയും ഓരോ സമതലീയഓർബിററലുകൾ ചേർന്നു് ഒരു σ ഓർബിററലും ലംബഓർബിററലുകൾ ചേർന്നു് ഒരു π (പൈ) ഓർബിററലും ഉണ്ടാകുന്നു.

π ഓർബിററലിലുള്ള ഇലക്ട്രോണുകൾ σ ഓർബിററലിലുള്ളവയോളം ഉറപ്പായി ബന്ധിക്കപ്പെട്ടിട്ടില്ല. അതുകൊണ്ടാണു് ഡബിൾബോണ്ടിൻെറ ഊർജം സിങ്കിൾബോണ്ടിൻെറ ഊർജത്തിൻെറ ഇരട്ടിയിലും കുറവായിരിക്കുന്നതു്. ഇക്കാരണത്താൽത്തന്നെ π ഇലക്ട്രോണുകൾ വളരെ പ്രവർത്തനക്ഷമങ്ങളാണു്. രണ്ടു കാർബൺ അണുക്കളുള്ള വിനയിൽ (കാർബൺ—കാർബൺ ഡബിൾബോണ്ടു്) ഗ്രൂപ്പിൻെറ ക്രിയാത്മകത രണ്ടാണു്. (a) സ്വതന്ത്രറാഡിക്കലുകൾ, (b) നെഗററീവ്ചാർജുള്ള ലൂയീസ് ബേസുകൾ, (c) പോസിററീവ്ചാർജുള്ള ലൂയീസ് ആസിഡുകൾ എന്നീ മൂന്നു വർഗത്തിൽപെട്ട റാഡിക്കലുമായുള്ള വിനയിൽ ഗ്രൂപ്പിൻെറ പ്രവർത്തനങ്ങൾ പോളിമറീകരണത്തെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം വളരെ പ്രാധാന്യമർഹിക്കുന്നവയാണു്.

(a)
(b)
(c)



(2—19)

ഒരു ജോടി ഇലക്ട്രോണുകൾ മാത്രമുള്ള രാസബോണ്ടുകളുടെ വിദളനം മൂലം ഇത്തരം റാഡിക്കലുകളുണ്ടാകുന്നു. A, B എന്ന രണ്ടണുക്കൾ തമ്മിലുള്ള ബോണ്ട്, രണ്ടിനും ഓരോ ഇലക്ട്രോൺ വീതം നൽകിക്കൊണ്ട് പിളരുമ്പോൾ രണ്ടു സ്വതന്ത്ര റാഡിക്കലുകളുണ്ടാകുന്നു. ഇതിന് *സമാംശവിഖണ്ഡനവിദളനം* എന്ന് പറയുന്നു. ഏതെങ്കിലും ഒരണുവിന്—ഉദാഹരണമായി B–ക്ക്—രണ്ട് ഇലക്ട്രോണുകളും നൽകിക്കൊണ്ട് പിളരുമ്പോൾ രണ്ട് അയോണുകളുണ്ടാകുന്നു. ഇതിന് *വിഷമാംശവിദണ്ഡനവിദളനം* എന്നു പറയും. അപ്പോൾ B^- ഒരു ല്യൂയീസ് ബേസും A^+ ഒരു ല്യൂയീസ് ആസിഡുമുണ്ടാകുന്നു.

സമാംശവിഖണ്ഡവിദളനം: $A:B \rightarrow A^{\cdot} + B^{\cdot}$
(ഹോമോളിററിക്ക് ക്ലീവേജ്)

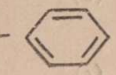
വിഷാംശവിണ്ഡനവിദളനം: $A:B \rightarrow A^+ + B^-$
(ഹീട്രോളിററിക്ക് ക്ലീവേജ്) (2—20)

വിനയിൽ പോളിമറീകരണത്തെ സ്വതന്ത്രറാഡിക്കൽ പോളിമറീകരണമെന്നും അയോണിക പോളിമറീകരണമെന്നും രണ്ടായി തരം തിരിക്കാം. അയോണിക പോളിമറീകരണങ്ങളെപ്പററി അഞ്ചാം അധ്യായത്തിൽ വിവരിക്കുന്നുണ്ട്.

വിനയിൽ സ്വതന്ത്രറാഡിക്കൽ പോളിമറീകരണം

ചില വിനയിൽ മോണോമറുകളുടെ പേരും ഘടനയും പട്ടിക 2—1-ൽ കൊടുത്തിട്ടുണ്ട്. സ്വതന്ത്രറാഡിക്കലുകളുടെ പോളിമറീകരണം വഴി ഉണ്ടാക്കിയിട്ടുള്ള പോളിമറുകൾ ഏവർക്കും സുപരിചയമാണ്. പോളിഎഥിലീനും പോളിസ്റ്റൈറീനുമാണ് ഉല്പാദനത്തിൽ ഏററം മുൻപന്തിയിൽ നിൽക്കുന്നത്.

പട്ടിക 2—1 ചില വിനയിൽ മോണോമറുകളുടെ ഘടന

എഥിലീൻ	$H_2C = CH_2$
പ്രൊപ്പിലീൻ	$H_2C = CHCH_3$
സ്റ്റൈറീൻ	$H_2C = CH -$ 
മെഥിൽമെഥാക്രിലേറ്റ്	$H_2C = \overset{\overset{H_3C}{\vert}}{C} - \overset{\overset{O}{\Vert}}{C}OCH_3$
ബ്യൂട്ടാഡൈയീൻ	$H_2C = CHCH = CH_2$
ഐസോപ്രീൻ	$H_2C = \overset{\overset{CH_3}{\vert}}{C}H = CH_2$
വിനയിൽ ക്ലോറൈഡ്	$H_2C = CHCl$
വിനയിൽ അസെറേറ്റ്	$H_2C = CHO\overset{\overset{O}{\Vert}}{C}CH_3$
അക്രിലോനൈട്രൈൽ	$H_2C = CHC \equiv N$
ടെട്രാഫ്ളൂറോഎഥിലീൻ	$F_2C = CF_2$

'പ്ലെക്സിഗ്ലാസ്'' അഥവാ 'ലൂസൈററ്'' എന്ന പേരിൽ പോളിമെഥിൽ മെഥാക്രിലേററ് പരക്കെ അറിയപ്പെടുന്നു. കൃത്രിമ റബ്ബറുകളുണ്ടാക്കുന്നതിന് ബ്യൂട്ടാഡൈയീൻ ഉപയോഗിക്കുന്നുണ്ട്. പൈപ്പുകൾ, മഴക്കോട്ടുകൾ മുതലായവയുടെ നിർമാണത്തിൽ പോളിവിനയിൽ ക്ലോറൈഡിന് നല്ല സ്ഥാനമുണ്ട്. ഇപ്പോഴുള്ളവയിൽ ഏററം നിഷ്ക്രിയമായ പോളിമർ 'ടെഫ്ളോൺ' എന്ന പേരിലറിയപ്പെടുന്ന പോളിടെട്രാഫ്ളൂറോ എഥിലീനാണ്. ക്ഷാരകശക്തിയുള്ള ദ്രവങ്ങൾക്ക വേണ്ടിയുള്ള വാൽവുകളുടെ നിർമാണം തുടങ്ങി പല പ്രത്യേക ആവശ്യങ്ങൾക്കും ടെഫ്ളോൺ ഉപയോഗിക്കുന്നു.

എല്ലാ സ്വതന്ത്രറാഡിക്കൽ വിനയിൽ പോളിമറീകരണങ്ങൾക്കും പൊതുവായുള്ള ഒരു പ്രതിപ്രവർത്തനാനുക്രമമാണ് 2—21-ൽ കൊടുത്തിട്ടുള്ളത്. ഒരു സ്വതന്ത്രറാഡിക്കലിന്റെ ഉല്പാദനത്തോടെയാണ് ഇതാരംഭിക്കുക. ഈ സ്വതന്ത്ര റാഡിക്കൽ ഒരു മോണോമറുമായി കൂടിച്ചേർന്ന് ഒരു ശൃംഖലക്ക പ്രാരംഭമിടും. ഇതേത്തുടർന്ന് ഒന്നിനു പിറകെ ഒന്നായി മോണോമർ തന്മാത്രകൾ ഈ ശൃംഖലയുമായി സങ്കലനത്തിലേർപ്പെടുന്നു. വളർന്നുകൊണ്ടിരിക്കുന്ന രണ്ടു ശൃംഖലകൾ പരസ്പരം സങ്കലനം നടത്തുമ്പോൾ സ്വതന്ത്രറാഡിക്കൽ ഇല്ലാതാവുകയും അങ്ങിനെ ശൃംഖലാവളർച്ച അവസാനിക്കുകയും ചെയ്യുന്നതും സാധാരണമാണ്.

(*a*) പ്രാരംഭം

$$R-R \rightarrow 2R\cdot$$

$$R\cdot + CH_2{=}CHX \rightarrow RCH_2\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle X}{C}}\cdot$$

(*b*) ശൃംഖലാസഞ്ചരണം (ശൃംഖലാവളർച്ച)

$$RCH_2\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle X}{C}}\cdot + CH_2{=}CHX \rightarrow RCH_2CHXCH_2\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle X}{C}}\cdot$$

$$R{-}({-}CH_2CHX{-})_{\overline{n}}\ CH_2\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle X}{C}}\cdot \rightarrow R{-}({-}CH_2CHX{-})_{\overline{n}+1}\ CH_2\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle X}{C}}\cdot$$

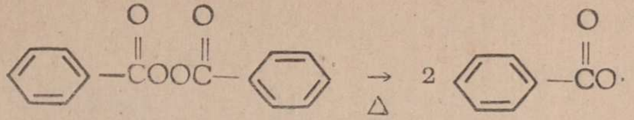
(*c*) അന്ത്യം

$$R{-}({-}CH_2CHX{-})_{\overline{n}}\ CH_2\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle X}{C}}\cdot + \cdot\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle X}{C}}CH_2{-}({-}CHXCH_2{-})_{\overline{m}}R \rightarrow$$

$$R(CH_2CHX)_{n+1}(CHXCH_2)_{m+1}R \qquad (2-21)$$

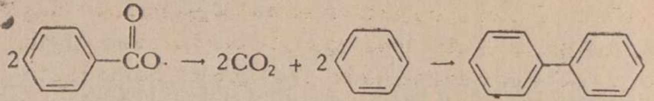
പോളിമറീകരണത്തിൻെറ തുടക്കം

പെറോക്സൈഡ് ബോണ്ടുകളിൽ നിന്നാണ് ഇതിനാവശ്യമായ സ്വതന്ത്ര റാഡിക്കലുകൾ ലഭിക്കുന്നത്. ബെൻസോയിൽ പെറോക്സൈഡ് പോലെയുള്ള യൗഗികങ്ങൾ ചൂടാക്കുമ്പോൾ സമാംശവിഘടനവിദളനം വഴിയായി സ്വതന്ത്ര റാഡിക്കലുകൾ ഉണ്ടാകുന്നു (2—22). ഇവ മോണോമറുകളുമായി അതിവേഗം പ്രവർത്തിച്ച് ശൃംഖലകൾക്ക് തുടക്കമിടും.

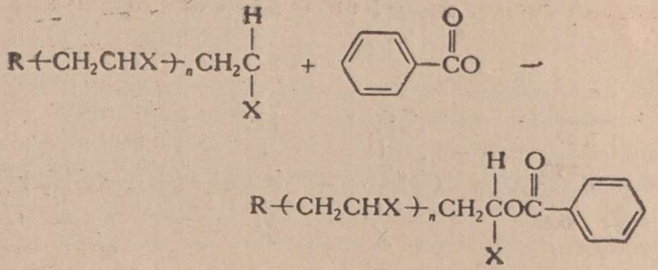


(2—22)

എന്നാൽ ഈ തുടക്കപ്രക്രിയയെ പ്രതികൂലമായി ബാധിക്കത്തക്കവിധത്തിൽ സ്വതന്ത്രറാഡിക്കലുകൾ മററു പല രാസപ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളിലും ഏർപ്പെടാൻ കഴിയും. ഉദാഹരണമായി ബെൻസോവേററ് റാഡിക്കലുകൾ ആദ്യം കാർബൺ ഡൈഓക്സൈഡ് പുറപ്പെടുവിച്ചശേഷം തമ്മിൽച്ചേർന്ന് ബൈഫെനിൽ ആയിത്തീരാം (2—23). അല്ലെങ്കിൽ ഇവയ്ക്കു സംചരണ ശൃംഖലകളുമായി ച്ചേർന്ന് അവയുടെ വളർച്ച അവസാനിപ്പിക്കാൻ സാധിക്കും (2—24). ഈ വിധത്തിലുള്ള പ്രവർത്തനങ്ങൾ കണക്കിലെടുത്തുകൊണ്ടു വേണം പ്രാരംഭകങ്ങളുടെ ക്ഷമത നിർണയിക്കാൻ.



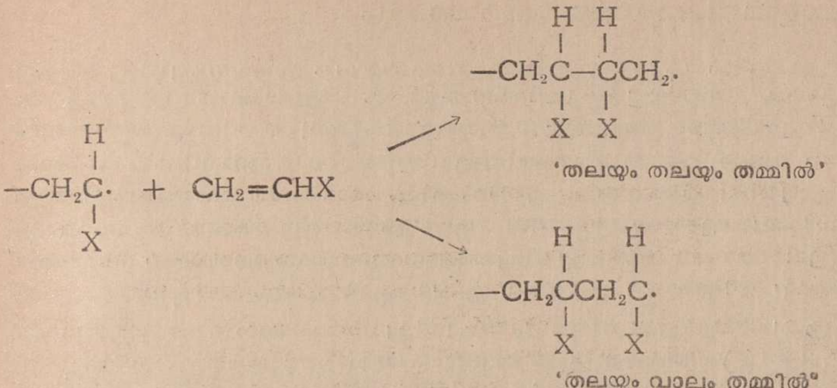
(2-23)



(2-24)

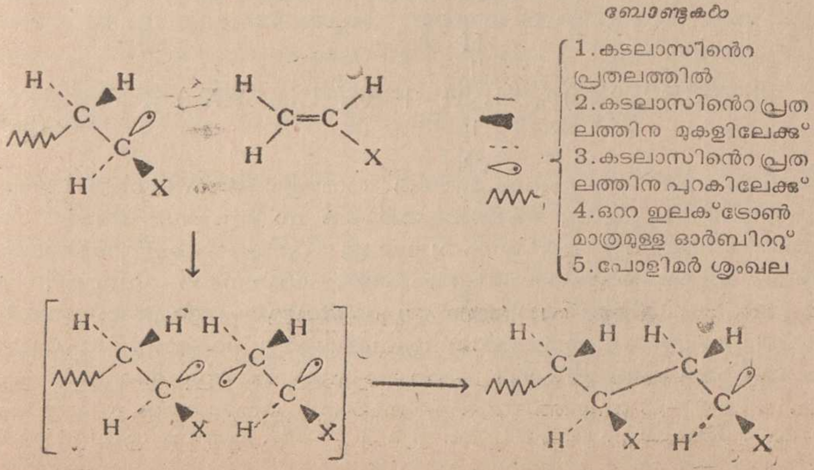
പോളിമറീകരണത്തിന്റെ സംചരണം

ഈ ഘട്ടത്തിൽ ആയിരക്കണക്കിനു മോണോമർ തന്മാത്രകൾ ഒന്നിനു പുറകെ ഒന്നായി പോളിമർ ശൃംഖലയിൽ ചേരുന്നു. ഈ തന്മാത്രകളെ രണ്ടു രീതിയിൽ കൂട്ടിയിണക്കാം. 'തലയും വാലും' തമ്മിൽ അല്ലെങ്കിൽ 'തലയും തലയും' തമ്മിൽ എന്ന രീതിയിൽ. സ്വതന്ത്രറാഡിക്കൽ പോളിമറീകരണങ്ങളിൽ ശൃംഖലാവളർച്ചയുടെ മിക്ക ഘട്ടങ്ങളിലും 'തലയും വാലും' തമ്മിൽ എന്ന രീതിയിലുള്ള സങ്കലനമാണ് നടക്കുന്നതെന്നു തെളിയിച്ചിട്ടുണ്ട്.



(2—25)

ഈ സ്വതന്ത്രറാഡിക്കലുകൾ മോണോമറിനെ 'ആക്രമി'ക്കുന്നതു് കാർബൺ—കാർബൺ ഡബിൾബോണ്ടിൻെറ അക്ഷത്തിൽക്കൂടിയാണെന്നുള്ളതിനും തെളിവുകളുണ്ടു്. ചിത്രം 2—2 ൽ നിന്നും ഈ ശൃംഖലാസംചരണപ്രക്രിയ കുറെക്കൂടെ വ്യക്തമാവും. കാർബൺ അണുവിൻെറ സമചതുർഷ്ഫലകീയവിന്യാസം മൂലം ത്രിമാനസ്വഭാവമുള്ള ശൃംഖലാസംചരണമാണു് നടക്കുന്നതെന്നുള്ളതും പ്രസ്താവ്യമാണു്. ഇതേപ്പററി അഞ്ചാം അധ്യായത്തിൽ കൂടുതലായി വിവരിക്കുന്നുണ്ടു്.



ചിത്രം 2.2. സ്വതന്ത്ര റാഡിക്കലുമായുള്ള വിനൈൽ മോണോമറിൻെറ സങ്കലനം

പോളിമറീകരണത്തിന്റെ അന്ത്യം

പോളിമർ ശൃംഖലയുടെ ആത്യന്തികദൈർഘ്യം സങ്കലന പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളുടെയും സാന്തപ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളുടെയും ആപേക്ഷികനിരക്കുകളെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. മോണൊമറും സ്വതന്ത്രറാഡിക്കലും തമ്മിലുള്ള സങ്കലനത്തെക്കാൾ വളരെ കൂടുതൽ വേഗത്തിലുള്ളവയാണ് സ്വതന്ത്രറാഡിക്കലുകൾ തമ്മിലുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങൾ. എന്നിരിക്കിലും മോണൊമർ തന്മാത്രകൾ സ്വതന്ത്രറാഡിക്കലുകളെക്കാൾ എണ്ണത്തിൽ വളരെ കൂടുതലായതു കൊണ്ട് സംപരണ പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങൾ സാന്തപ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളെക്കാൾ കൂടുതലായി നടക്കുകയും അങ്ങനെ നീളമേറിയ പോളിമർ ശൃംഖലകളുണ്ടാവുകയും ചെയ്യുന്നു.

ശൃംഖലാവളർച്ചക്കു വിരാമമിടുന്ന പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങൾ താഴെപ്പറയുന്നവയാണ്. 2–21(c)യിൽക്കാണിച്ചിരിക്കുന്നതു പോലെ രണ്ടു സ്വതന്ത്രറാഡിക്കലുകൾ തമ്മിൽ സംയോജിച്ചാൽ വളർച്ച അവസാനിക്കും. ഒരു ശൃംഖല മറ്റൊന്നിൽ നിന്നും ഒരു ഹൈഡ്രജൻ അണുവിനെ അപഹരിച്ചെടുക്കുന്നതു മൂലവും വളർച്ച നിന്നുപോകാറുണ്ട് (2–26). ഇത്തരം പ്രവർത്തനങ്ങൾ വളരെ ചുരുക്കമായേ നടക്കാറുള്ളു എന്നാണ് ഇതുവരെയുള്ള പഠനങ്ങൾ തെളിയിക്കുന്നത്.

$$R\text{–}(\text{–}CH_2CHX\text{–})\text{–}_nCH_2\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle X}{C}}\cdot + R\text{–}(\text{–}CH_2CHX\text{–})\text{–}_mCH_2\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle X}{C}}\cdot \rightarrow$$

$$R\text{–}(\text{–}CH_2CHX\text{–})\text{–}_nCH_2\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle X}{C}}H + R\text{–}(\text{–}CH_2CHX\text{–})\text{–}_mCH{=}CHX \qquad (2\text{–}26)$$

ചിലപ്പോൾ ഒരു ശൃംഖല മറ്റൊരു തന്മാത്രയിൽ നിന്നും ഒരു അണുവിനെ സ്വീകരിച്ചുകൊണ്ട് ആ തന്മാത്രയെ ഒരു സ്വതന്ത്രറാഡിക്കലാക്കി മാറ്റുകയും അങ്ങനെ ഒരു പുതിയ ശൃംഖലക്കു പ്രാരംഭമിടുകയും ചെയ്യുന്നതോടൊപ്പം സ്വയം വളർച്ചയെ അവസാനിപ്പിക്കാറുണ്ട്. മോണൊമർ, ലായകം, ഉൽപ്രേരകം, പോളിമർ, പ്രവർത്തന വ്യൂഹത്തിലുള്ള അപദ്രവ്യങ്ങൾ ഇവയിലേതെങ്കിലുമൊന്നുമായി ഇത്തരത്തിൽ ശൃംഖലാവളർച്ച കൈമാററം ചെയ്യാവുന്നതാണ്. ഉദാഹരണമായി RH എന്ന അപദ്രവ്യവുമായുള്ള കൈമാററ പ്രവർത്തനം 2–27–ൽ കൊടുത്തിട്ടുണ്ട്. ഈ അപദ്രവ്യം തന്മാത്രാഭാരം നിയന്ത്രിക്കുന്നതിനു വേണ്ടി മനഃപൂർവം ചേർത്തിട്ടുള്ള ഒന്നാകാം. കാരണം ശൃംഖലാ കൈമാററത്താൽ കുറഞ്ഞ തന്മാത്രഭാരമുള്ള പോളിമറാണ് ഉണ്ടാവുക. മോണൊമറോ ലായകമോ പോലെ തന്നെ പ്രവർത്തനവ്യൂഹത്തിലുള്ള ഒരു അവശ്യഘടകമായിരിക്കും ചിലപ്പോൾ RH.

6641
MUNAVVIRUL ISLAM HIGH SCHOOL
COCHIN-11.
ERNAKULAM

$$R(CH_2CHX)_nCH_2\underset{X}{\overset{H}{C}}\cdot + RH \rightarrow R(CH_2CHX)_nCH_2\underset{X}{\overset{H}{C}}H + R\cdot$$

$$R\cdot + CH_2{=}CHX \rightarrow RCH_2\underset{X}{\overset{H}{C}}\cdot \qquad (2\text{–}27)$$

ബാക് പോളിമറീകരണമോ (ഇവിടെ ലായകമില്ലാതെ മോണൊമറും പ്രാരംഭകങ്ങളും തമ്മിൽ നേരിട്ട പ്രവർത്തിപ്പിക്കുന്നു) ലായനിയിലുള്ള പോളിമറീകരണമോ വഴിയായി വിനയിൽ പോളിമറുകൾ ഉണ്ടാക്കാവുന്നതാണ്. മിക്ക പോളിമറുകളും അവയുടെ മോണൊമറുകളിൽ ലയിക്കും. തന്മൂലം ബാക് പോളിമറീകരണം മുമ്പോട്ട പോകുന്നതിനനുസരിച്ച് ഈ ലായനിയുടെ ശ്യാനത കൂടിക്കൂടി വരും. നീളമേറിയ ശൃംഖലകൾ പരസ്പരം അടുക്കുന്നതിനും അങ്ങനെ ശൃംഖലാ വളർച്ചക്ക വിരാമമിടുന്ന തരത്തിലുള്ള പ്രവർത്തനങ്ങൾ നടക്കുന്നതിനുമുള്ള സാധ്യതയെ ഈ ശ്യാനമായ പ്രവർത്തന മാധ്യമം തടസ്സപ്പെടുത്തുന്നു. ഇങ്ങനെ പ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്ക് കൂടുന്നതനുസരിച്ച ശൃംഖലാഗ്രങ്ങളുടെ സാന്ദ്രണം വർധിക്കുന്നുണ്ട്. അന്ത്യമാകമ്പോഴേക്കും പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്ക് ആരംഭത്തിലേതിലും വളരെ വർധിക്കും. സ്വയംത്വരണം എന്നാണ് ഇതിനു പറയുന്നത്. ഇതോടൊപ്പം വളരെയധികം താപവും ഉത്പാദിപ്പിക്കപ്പെടുന്നുണ്ട്.

മോണൊമറിനെയും പോളിമറിനെയും ലയിപ്പിക്കാൻ കഴിവുള്ള ഒരു ലായകത്തിൽ വച്ചാണ് പോളിമറീകരണം നടത്തുന്നതെങ്കിൽ, സ്വയംത്വരണത്തിന് സാധ്യത ഇല്ലാത്തതിനാൽ പ്രവർത്തനം വളരെ ശാന്തമായിരിക്കും. എന്നാൽ ലായക തന്മാത്രകളുമായുള്ള ശൃംഖലാകൈമാററം വഴി പോളിമറിന്റെ തന്മാത്രാഭാരം കുറഞ്ഞുപോകുന്നതിനുള്ള സാധ്യതയുണ്ട്.

ദ്വികല വ്യൂഹങ്ങളിലും പോളിമറീകരണം നടക്കാറുണ്ട്. ഉദാഹരണമായി എമൾഷൻ പോളിമറീകരണത്തിൽ, എണ്ണസദൃശമായ മോണൊമർ സോപ്പുപയോഗിച്ച് വെള്ളത്തിൽ എമൾസീകരിക്കും. വെള്ളത്തിൽ ലയിക്കുന്ന പ്രാരംഭകങ്ങൾ വിഘടിച്ച്, എമൾസീകരിക്കപ്പെട്ട മോണൊമർ കണികകളിലേക്ക് വിസരണം നടത്തുന്നു. തത്വത്തിൽ ഇതൊരു ബൾക് പോളിമറീകരണം തന്നെയാണ്. പല കൃത്രിമ റബ്ബറുകളും ഇങ്ങനെയാണുണ്ടാക്കുന്നത്.

സഹപോളിമറീകരണം

ആവർത്തനഘടനയുള്ളവയും ഒരു മൂല മോണൊമർ യൂണിററു മാത്രമുള്ളതുമായ പോളിമറുകളെപ്പററിയാണ് നാമിതുവരെ പഠിച്ചതു്. രണ്ടോ അതിലധികമോ വ്യത്യസ്ത മോണൊമർ യൂണിററുകൾ ഉൾക്കൊള്ളുന്ന പോളിമർ ശൃംഖലകൾ അടുത്തതായി പരിഗണിക്കാം. ഇവ സഹപോളിമറുകൾ എന്ന പേരിലാണറിയപ്പെടുന്നതു്. സാധാരണയായി സഹപോളിമറുകൾ താഴെപ്പറയുന്നവയിൽ ഏതെങ്കിലുമൊരു വർഗത്തിൽപെട്ടവയായിരിക്കും. (A, B, C ഇവ മൂന്നു വ്യത്യസ്ത മോണൊമറുകളാണ്)

ഏകാന്തര
സഹപോളിമർ: —ABABABABAB—

അനിയമിത
സഹപോളിമർ: —ABBBAABAAAABBABABBAB—

ഖണ്ഡ
സഹപോളിമർ: —AAAAAAAAAAABBBBBBBBBBBBBBB—

ഗ്രഫ്ററ്
സഹപോളിമർ; —AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA—

```
                 B                    B
                 B                    B
                 B                    B
                 B                    B
                 |                    |
```

ചതുർപോളിമർ: —ABBACCBACBABCA—

ഇത്തരത്തിലുള്ള കെട്ടുപിണഞ്ഞ ഘടനയോടനുബന്ധിച്ചുള്ള അസാധാരണ ഗുണധർമങ്ങൾ നാലാം അധ്യായത്തിൽ വിവരിക്കുന്നതാണ്. സഹപോളിമറുകളുടെ സംശ്ലേഷണത്തിനുപയോഗിക്കുന്ന പല തന്ത്രങ്ങളും രസതന്ത്രജ്ഞൻെറ കല്പനാവൈദഗ്ധ്യം വ്യക്തമായി കാണിക്കുന്നു. സഹപോളിമറീകരണം വഴി ഒരു തയ്യൽക്കാരൻെറ സൂക്ഷ്മതയോടെ ഇഷ്ടമുള്ള രീതിയിൽ തന്മാത്രകൾ കോർത്തിണക്കിയെടുക്കുവാൻ രസതന്ത്രജ്ഞന് കഴിയും. ഈ സാമർഥ്യത്തിൻെറ സാങ്കേതികമേന്മയെപ്പററി എത്ര പറഞ്ഞാലും അധികമാവുകയില്ല.

മിശ്ര മോണൊമറുകളുടെ പോളിമറീകരണം

രണ്ടു് വിനയിൽ മോണൊമറുകളുടെ ഒരു മിശ്രത്തിലേക്കു് കുറെ സ്വതന്ത്ര റാഡിക്കലുകൾ കടത്തിവിട്ടാൽ നാലു തരത്തിലുള്ള പോളിമറീകരണങ്ങളാണ് നടക്കുക—ഒരു ശൃംഖലാഗ്രത്തുള്ള A മോണൊമറിനു് മറെറാരു A തന്മാത്രയുമായോ B മോണൊമറിൻെറ ഒരു തന്മാത്രയുമായോ സങ്കലനം നടത്താം. അതുപോലെ

ഒരു ശൃംഖലാഗ്രമുള്ള B മോണൊമറിന് മററൊരു B തന്മാത്രയുമായോ, A മോണൊമറിൻെറ ഒരു തന്മാത്രയുമായോ സങ്കലനത്തിലേർപ്പെടാം.

(*a*) (സഹപോളിമർ)—A. + A → (സഹപോളിമർ)–AA.
(*b*) (സഹപോളിമർ)—A. + B → (സഹപോളിമർ)–AB.
(*c*) (സഹപോളിമർ)— B. + B → (സഹപോളിമർ)–BB .
(*d*) (സഹപോളിമർ)— B. + A → (സഹപോളിമർ)–BA . (2–28)

r_1, r_2 എന്ന രണ്ടു പ്രതിക്രിയാക്ഷമതാനുപാതങ്ങളുപയോഗിച്ച് മേൽ പറഞ്ഞ നാലു പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളെയും പരിമാണാത്മകമായി വിശദീകരിക്കാം. r_1, r_2 ഇവ (a), (b) എന്നീ പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങൾ തമ്മിലും (c) (d) എന്നീ പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങൾ തമ്മിലുമുള്ള ആപേക്ഷിക നിരക്കുകളെ ക്രമാനുസരണം പ്രതിനിധീകരിക്കുന്നു. ഈ രണ്ടനുപാതങ്ങളുടെയും മൂല്യം ഒന്നിനു സമമാണെങ്കിൽ നാലു പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങൾക്കും സംഭാവ്യത ഏതാണ്ടൊരുപോലായിരിക്കും. തൽഫലമായുണ്ടാകുന്ന സഹപോളിമറാകട്ടെ പൂർണമായും അനിയമിതമായ ഘടനയോടു കൂടിയതായിരിക്കും. രണ്ടനുപാതങ്ങളുടെയും മൂല്യം പൂജ്യമോ അതിനോടടുത്തോ ആണെങ്കിൽ (*b*), (*d*) എന്നീ പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങൾ മുന്നിട്ടു നിൽക്കും. ഇങ്ങനെയുണ്ടാകുന്ന പോളിമറിന് ഒരു കൃത്യമായ ഏകാന്തര ഘടനയാണുള്ളത്. സ്റ്റൈറീനും മലേയിക് അൻഹൈഡ്രൈഡും തമ്മിലുള്ള സഹപോളിമറീകരണം ഒടുവിൽ പറഞ്ഞതിനൊരുദാഹരണമാണ്. മലേയിക' അൻഹൈഡ്രൈഡ്സ്വതന്ത്രറാഡിക്കലും മററൊരു മലേയിക്അൻഹൈഡ്രൈഡ് തന്മാത്രയും തമ്മിലുള്ള സങ്കലനം വളരെ സാവധാനത്തിൽ മാത്രം നടക്കുന്ന ഒരു പ്രതിപ്രവർത്തനമാണ്. അതുകൊണ്ട് ഈ പ്രതിക്രിയാക്ഷമതാനുപാതത്തിൻെറ ഹാര്യം വളരെ ചെറിയ സംഖ്യയായിരിക്കും. അതേസമയം സ്റ്റൈറീൻ സ്വതന്ത്രറാഡിക്കലും മലേയികഅൻഹൈഡ്രൈഡും തമ്മിലുള്ള സങ്കലനം വളരെ വേഗത്തിലുള്ള ഒന്നായതു കൊണ്ട് മറേറ അനുപാതത്തിൻെറ ഹാരകം വളരെ വലിയ ഒരു സംഖ്യയായിരിക്കും. ഇങ്ങനെ രണ്ടനുപാതങ്ങളുടെയും മൂല്യം പൂജ്യത്തോടടുത്തിരിക്കും.

കൂടുതൽ മോണൊമർ ജോടികളും പൂർണമായ ഏകാന്തരഘടന അല്ലെങ്കിൽ പൂർണമായ അനിയമിത ഘടന എന്നീ രണ്ട് അവസ്ഥകൾക്കും ഇടയ്ക്കുള്ള ഒരു രീതിയായിരിക്കും സ്വീകരിക്കുക. 2–2 പട്ടിക പരിശോധിച്ചാൽ ഇതു വ്യക്തമാകും.

പട്ടിക 2–2. പ്രതിപ്രവർത്തനക്ഷമതാനുപാതങ്ങൾ

മോണൊമർ 1	മോണൊമർ 2	r_1	r_2
സ്റ്റൈറീൻ	ബ്യൂട്ടാഡൈയീൻ	0.78	1.39
സ്റ്റൈറീൻ	മെഥിൽമെഥാക്രിലേററ്	0.52	0.46
സ്റ്റൈറീൻ	മലേയിക് അൻഹൈഡ്രൈഡ്	0 02	0
വിനയിൽ അസറേററ്	മെഥിൽമെഥാക്രിലേററ്	0.015	20
ഐസോപ്രീൻ	അക്രിലോനൈട്രൈൽ	0.45	0.03

മുകളിൽ കൊടുത്തിട്ടുള്ള അനുപാതങ്ങളെല്ലാം പരീക്ഷണങ്ങളിൽ നിന്നും ലഭിച്ചിട്ടുള്ളവയാണ്. ഏതെങ്കിലും ഒരു മോണോമറുമായുള്ള സഹപോളിമറീകരണത്തെ ആധാരമാക്കിക്കൊണ്ട് ഒരു നിശ്ചിത മോണോമറിനു് മറ്റെല്ലാ മോണോമറുകളുമായുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനക്ഷമത പ്രവചിക്കാനുതകുന്ന ഒരു അർധ–എംപിറീകരീതിയുണ്ട്. പരീക്ഷണങ്ങളിൽ നിന്നു കണ്ടുപിടിക്കുന്ന പ്രതിപ്രവർത്തനക്ഷമതാനുപാതങ്ങളും താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സമീകരണങ്ങളുമുപയോഗിച്ച് Q, e എന്ന രണ്ടു എംപിറീകപരാമീറ്ററുകൾ കണക്കുകൂട്ടി എടുക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു.

$$
\begin{aligned}
r_1 &= (Q_1/Q_2) \exp[-e(e_1-e_2)] \\
r_2 &= (Q_2/Q_1) \exp[-e_2(e_2-e_1)]
\end{aligned}
\qquad 2\text{–}29
$$

ഏതെങ്കിലുമൊരു സ്വതന്ത്രറാഡിക്കലുമായുള്ള സങ്കലനത്തെ ആധാരമാക്കിയുള്ള മോണോമറിന്റെ പ്രതിപ്രവർത്തനക്ഷമതയാണ് Q. വിനയിൽ ഘടകത്തിന്റെ ധ്രുവതയാണ് e. ഒരു നിശ്ചിത മോണോമറിനെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം Q, e എന്നിവ സൈദ്ധാന്തികമായി സ്ഥിരാങ്കങ്ങളാണ്. അതുകൊണ്ട് മറ്റു മോണോമറുകളുടെ പ്രവർത്തനങ്ങളിൽ നിന്നും ഇവയുടെ മൂല്യം അറിയാമെങ്കിൽ പരീക്ഷണങ്ങളുടെ സഹായം കൂടാതെ തന്നെ പ്രതിപ്രവർത്തനക്ഷമത കണക്കുകൂട്ടിയെടുക്കാം. 100 വിനയിൽ മോണോമറുകൾ എടുത്താൽ അവയ്ക്കു് 4950–ഓളം വ്യത്യസ്ത സഹപോളിമറീകരണങ്ങൾ നടത്താൻ കഴിയുമെന്നുള്ള വസ്തുത കണക്കിലെടുക്കുമ്പോൾ ഇത്തരം കണക്കുകൂട്ടലുകളുടെ പ്രാധാന്യം മനസ്സിലാക്കാവുന്നതാണ്.

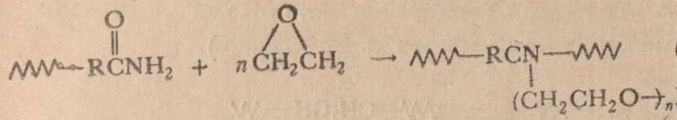
രണ്ടിലധികം മോണോമറുകൾ ചേർന്നുള്ള മിശ്രണങ്ങളുടെ പോളിമറീകരണങ്ങൾ പഠിക്കുന്നതു് ഇതിലും വിഷമമേറിയതാണ്. മിശ്രത്തിൽ n മോണോമറുകളുണ്ടെങ്കിൽ $n(n-1)$ പ്രതിപ്രവർത്തനക്ഷമതാനുപാതങ്ങൾ ആവശ്യമാണ്. മൂന്നു മോണോമറുകൾക്കു ആറു് അനുപാതങ്ങളും നാലിനു പന്ത്രണ്ട് അനുപാതങ്ങളും എന്നകണക്കിൽ പോകുന്നു ഇതു്. ഇത്രയധികം സ്വതന്ത്രപരാമീറ്ററുകളുള്ള ഒരു പ്രവർത്തന വ്യൂഹത്തിന്റെ പരിമാണാത്മക വിവരണം വളരെ വിഷമകരമാണെങ്കിലും അസാധ്യമെന്നു പറഞ്ഞുകൂടാ.

ഗ്രാഫ്റ്റ് സഹപോളിമറീകരണം

താഴെപ്പറയുന്ന രണ്ടു പൊതു രീതികളിലേതെങ്കിലുമൊന്നുപയോഗിച്ച് ഗ്രാഫ്റ്റ് സഹപോളിമറുകളുണ്ടാക്കാവുന്നതാണ്. (1) A മോണോമറിന്റെ ഒരു പോളിമർ തന്മാത്രയിൽ B മോണോമറിന്റെ ഒരു ശൃംഖലകൂട്ടിച്ചേർക്കുക. (2) B പോളിമറിന്റെ ശൃംഖലവളർച്ച A മോണോമറിന്റെ ഒരു പോളിമർ തന്മാത്രയുപയോഗിച്ച് അവസാനിപ്പിക്കുക. A പോളിമറിന്റെ ശൃംഖലാഗ്രങ്ങൾക്കിടയിലുള്ള ഒരു പ്രതിപ്രവർത്തന ബിന്ദു കേന്ദ്രമാക്കിയാണ് ഈ രണ്ട് പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളും നടക്കുന്നതു്.

ഇതിൽ ആദ്യത്തേതിൽ പ്രതിപ്രവർത്തന ബിന്ദു ഒന്നുകിൽ ശൃംഖലയിൽ

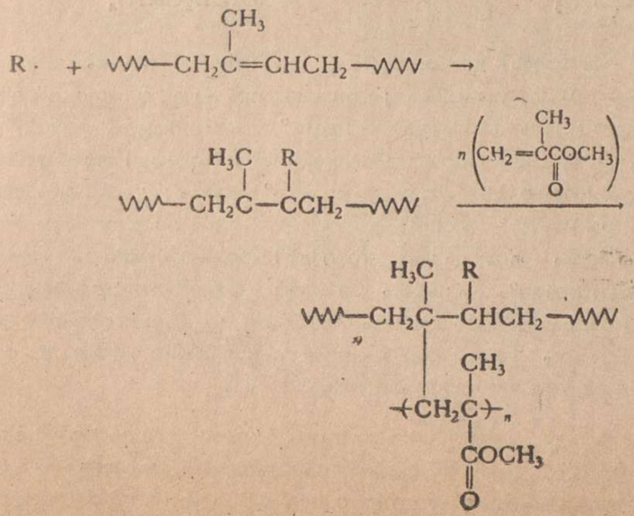
ഉണ്ടായിരിക്കാം. അതല്ലെങ്കിൽ രസതന്ത്രപ്രതിപ്രവർത്തനം വഴിയോ തീവ്ര ഊർജവികിരണം വഴിയോ ഉണ്ടാക്കിയെടുക്കുന്ന ഒന്നായിരിക്കാം. ഒരു പോളി അമൈഡും എഥിലീൻ ഓക്സൈഡും തമ്മിൽ പ്രവർത്തിക്കുമ്പോൾ, അമൈഡിലുള്ള നൈട്രജൻ ഇപോക്സൈഡു വലയം ഭേദിക്കുകയും അങ്ങനെ ഗ്രാഫ്റ്റ് സഹപോളിമറീകരണം നടക്കുകയും ചെയ്യുന്നു (2–30).



(2-30)

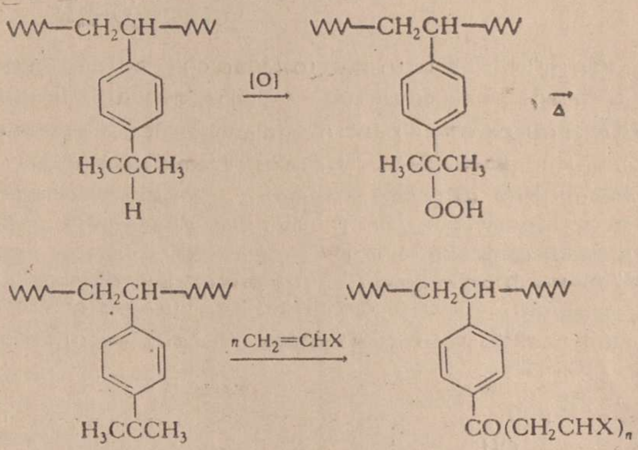
പോളിഐസോപ്രീനും മെഥിൽമെഥാക്രിലേററു പോലെയുള്ള ഒരു വിനയിൽ മോണോമറും ബെൻസോയിൽ പെറോക്സൈഡും ചേർന്നുള്ള ഒരു മിശ്രം ചൂടാക്കുമ്പോൾ ഒരു ഗ്രാഫ്റ്റ് സഹപോളിമറും കുറെ പോളി മെഥിൽമെഥാക്രിലേററുമുണ്ടാകും. 2–31 സമീകരണമനുസരിച്ചാണ് ഈ പ്രതിപ്രവർത്തനം നടക്കുന്നതെന്നു വിശ്വസിക്കപ്പെടുന്നു. എന്നാൽ ഇത്തരത്തിലുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനം വഴി ശുദ്ധമായ ഗ്രാഫ്റ്റ് സഹപോളിമറുണ്ടാക്കാൻ കഴിയുകയില്ല. എങ്കിലും സഹപോളിമറിന്റെ പ്രത്യേക ലയനസ്വഭാവങ്ങൾ കണക്കിലെടുത്തു കൊണ്ട് ലായകനിഷ്കർഷണം വഴി ഇതിനെ ഹോമോപോളിമറിൽ നിന്നും വേർതിരിച്ചെടുക്കാം. ലായനിയിൽ നിന്നും ഒരു ഘടകത്തിന്റെ വരണാത്മക അവക്ഷേപണം വഴിയും സഹപോളിമറിനെ വേർതിരിക്കാവുന്നതാണ്.

$$R{-}R \rightarrow 2R\cdot$$



(2-31)

പ്രാരംഭകത്തെ പോളിമർ ശൃംഖലയിൽ തന്നെ ഉൾക്കൊള്ളിച്ചുകൊണ്ടു ശുദ്ധമായ ഗ്രാഫററ് പോളിമറുകളുണ്ടാക്കാവുന്നതാണ്. ഉദാഹരണമായി *p*. ഐസോപ്രൊപൈൽ സ്റ്റൈറീനും സ്റ്റൈറീനും ചേർന്നുള്ള ഒരു അനിയമിത സഹപോളിമറിലുള്ള ഐസോപ്രൊപൈൽ ഘടകത്തെ ഹൈഡ്രോപെറോക്സൈഡായി ഓക്സീകരിക്കുകയാണെങ്കിൽ, ഈ ഹൈഡ്രോപെറോക്സൈഡിന്റെ ഭീമതന്മാത്രക്ക് മറെറാരു വിനയിൽ മോണോമറുമായി പ്രവർത്തിച്ച് ഒരു ഗ്രാഫററ് ശൃംഖലക്ക് തുടക്കമിടാൻ കഴിയും(സമീ.2–32).

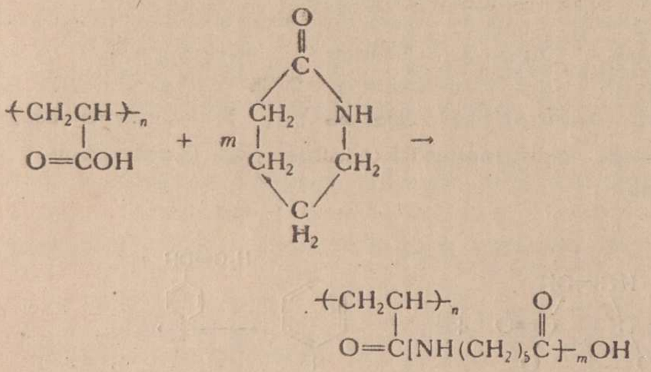


(2-32)

വികിരണം വഴിയായി ഒരു പോളിമർ ശൃംഖലയിൽ നിന്നും ലഭിക്കുന്ന അയോണുകൾക്കോ സ്വതന്ത്രറാഡിക്കലുകൾക്കോ, ഒരു പുതിയ ഗ്രാഫ്ററ് ശൃംഖലയുടെ വളർച്ചക്ക് പ്രാരംഭമിടാനുള്ള കഴിവുണ്ട്. ഫിലിമുകൾ പ്രിൻറ് ചെയ്യുന്നതിനും തന്തുക്കളുടെ സ്ഥിരവൈദ്യുതി കുറയ്ക്കുന്നതിനും വേണ്ടി അവയുടെ ഉപരിതലസ്വഭാവം രൂപാന്തരപ്പെടുത്തിയെടുക്കുന്നതിന് ഇത്തരം പ്രക്രിയകൾ സഹായിക്കുന്നു. ഉദാഹരണമായി പോളിഎഥിലീൻ ടെറിഥാലേററിനെ അക്രിലോനൈട്രൈലിന്റെയും ഒരു പ്രകാശസുഗ്രാഹീകാരകത്തിന്റെയും സാന്നിധ്യത്തിൽ അൾട്രാവയലററ് പ്രകാശം കൊണ്ടു വികിരണനമേൽപിച്ചാൽ ഒരു ഗ്രാഫ്ററ് സഹപോളിമർ ലഭിക്കും. ഇവിടെ പ്രകാശസുഗ്രാഹീകാരകം വികിരണങ്ങളിൽ നിന്നും ഊർജം വലിച്ചെടുത്തു പോളിമറിനു നൽകുന്നു. നേരിട്ട് ഊർജം വലിച്ചെടുക്കുവാൻ പോളിമറിനു കഴിവില്ല.

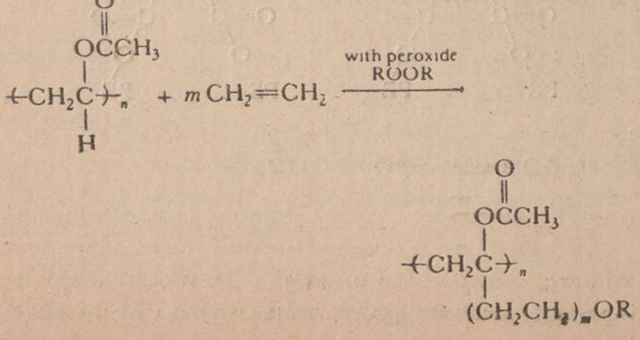
ഇവയിൽ രണ്ടാമതു പറഞ്ഞ രീതിയിലുള്ള ഗ്രാഫ്ററ് പോളിമറുകൾക്ക പല പരിമിതികളുമുണ്ട്. ഇവിടെ എല്ലായ്പോഴും ഗണ്യമായ അളവിൽ ഹോമോ പോളിമറുമുണ്ടാകുന്നുണ്ട്. സംഘനന പോളിമറീകരണങ്ങളിൽ നട്ടെല്ലായി

വർത്തിക്കുന്നതു് ഒരു ക്രീയാത്മക ഗ്രൂപ്പ് മാത്രമുള്ള ഒരു ഭീമൻ തന്മാത്രയാണ് (സമീകരണം 2–33 നോക്കുക). ഇവിടെ പ്രധാന ശൃംഖലക്കു് അതിലുള്ള ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പുകളുടെ എണ്ണമനുസരിച്ചു് ഒന്നോ അതിലധികമോ ശൃംഖലകളുടെ വളർച്ച അവ സാനിപ്പിക്കുവാൻ കഴിയും. സ്വതന്ത്രറാഡിക്കൽ പോളിമറീകരണങ്ങളിൽ പ്രധാന ശൃംഖല ഒരു ശൃംഖലാ കൈമാററ ഏജൻറായി പ്രവർത്തിക്കുന്നു.



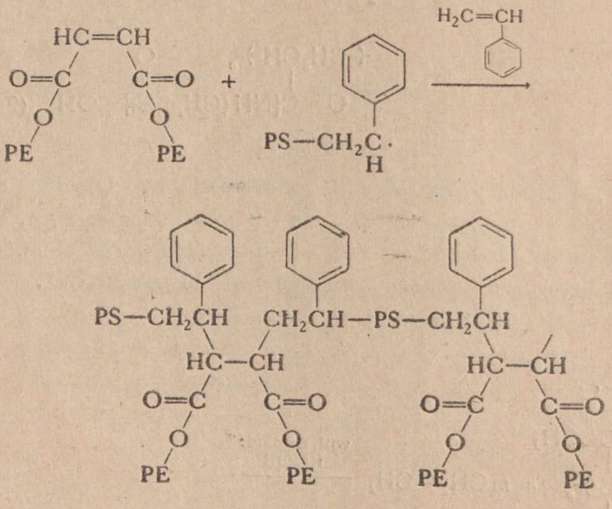
(2-33)

ഗ്രാഫ്ററ് സഹപോളിമറീകരണം നടക്കണമെങ്കിൽ ശൃംഖലാ കൈമാററത്തിലേർപ്പെടാൻ കഴിവുള്ള, തൃതീയക ഹൈഡ്രജൻ പോലെയുള്ള, ഒരു ലബയിൽ അണു ഉണ്ടായിരിക്കണം (2–34). ഹലൈഡുകളും മെർക്യാപ്ററനുകളുമൊക്കെ ഇങ്ങനെ ശൃംഖല കൈമാററം നടത്താൻ കഴിവുള്ളവയാണ്.



(2-34)

ലാമിനേററഡ് ഗ്ലാസ് തന്തുക്കളുടെ നിർമാണത്തിൽ ഒരു പ്രത്യേക തരത്തിലുള്ള ഗ്രാഫററ് സഹപോളിമറീകരണം ഉപയോഗപ്പെടുത്താറുണ്ട്. ഒരു പോളിഎസ്റ്ററിൽ മലേയിക അമ്ലം സംയോജിപ്പിച്ചെടുത്ത ശേഷം അതിനെ സ്റ്റൈറീൻ മോണോമറും ഒരു സ്വതന്ത്രറാഡിക്കൽ പ്രാരംഭകവുമായി പ്രവർത്തിപ്പിക്കുന്നു. പോളിമറീകരണം നടക്കുമ്പോൾ സ്റ്റൈറീൻ മലേയികഅമ്ലത്തിന്റെ ഡബിൾ ബോണ്ടുമായി അതിവേഗം പ്രതിപ്രവർത്തനം നടത്തുകയും അതേത്തുടർന്ന് മേൽ വിവരിച്ച വിധത്തിൽ മറെറാരു സ്റ്റൈറീൻ തന്മാത്രയുമായി ശീഘ്രസങ്കലനം നടത്തുകയും ചെയ്യുന്നു. മലേയിക അമ്ലമുൾക്കൊള്ളുന്ന പോളിസ്റ്റൈറീൻ ശൃംഖലകളാൽ സങ്കരബന്ധിതമായ പോളിഎസ്റ്റർ ശൃംഖലകളുടെ ഒരു ജാലമാണ് ഇവിടെയുണ്ടാകുന്നത്. 2-35 സമീകരണത്തിൽ ഈ പ്രതിപ്രവർത്തനം കാണിച്ചിട്ടുണ്ട്. ഇവിടെ PE, PS എന്നിവ പോളിഎസ്റ്റർ ശൃംഖലകളെയും പോളിസ്റ്റൈറീൻ ശൃംഖലകളെയും ക്രമാനുസരണം പ്രതിനിധീകരിക്കുന്നു.



(2-35)

ബ്ലോക് സഹപോളിമറീകരണം

താത്വികമായി പറഞ്ഞാൽ താഴെപ്പറയുന്ന ഏതെങ്കിലുമൊരു രീതി ഉപയോഗിച്ച് ബ്ലോക് സഹപോളിമറീകരണം നടത്താവുന്നതാണ്. ഒന്നുകിൽ രണ്ടു വ്യത്യസ്ത പോളിമർ ശൃംഖലകളുടെ പ്രതിപ്രവർത്തന അഗ്രങ്ങൾ തമ്മിൽ പ്രവർത്തിപ്പിക്കുക, അല്ലെങ്കിൽ ഒരു പോളിമർ ശൃംഖലയുടെ പ്രതിപ്രവർത്തന അഗ്രം മൂലം മറെറാരു മോണോമറുമായുള്ള പോളിമറീകരണത്തിനു തുട

ക്കയിട്ടുക. രണ്ടാമതു പറഞ്ഞ രീതിയാണ് പ്രായോഗികമായി കൂടുതൽ അഭികാമ്യമായിട്ടുള്ളത്. കാരണം പോളിമർ സാമ്പിളുകളിലുള്ള ശൃംഖലാഗ്രങ്ങളുടെ സാന്ദ്രണം വളരെ കുറവായതിനാൽ രണ്ടു ശൃംഖലാഗ്രങ്ങളുടെ കൂട്ടിമുട്ടലിനെ ആശ്രയിച്ചുള്ള പ്രവർത്തനം വളരെ സാവധാനത്തിലേ നടക്കുകയുള്ളൂ.

ഗ്രാഫ്റ്റ് സഹപോളിമറുകളുടെ കാര്യത്തിലെന്ന പോലെ ബ്ലോക് സഹപോളിമറുകളുണ്ടാക്കുന്നതിന് അനേകം തന്ത്രങ്ങൾ നിലവിലുണ്ട്. ഇവയെ നാലായി തരംതിരിക്കാം. (1) പ്രതിപ്രവർത്തന അഗ്ര ഗ്രൂപ്പുകളെ ഉത്തേജിപ്പിക്കുക (2) അഗ്ര ഗ്രൂപ്പുകളെ പ്രതിപ്രവർത്തന ശീലമുള്ളവയാക്കിയെടുക്കുക (3) പ്രതിപ്രവർത്തനശീലമുള്ള അഗ്ര ഗ്രൂപ്പുകളുണ്ടാകത്തക്ക വിധത്തിൽ ശൃംഖലയെ മുറിക്കുക (4) പ്രതിപ്രവർത്തനശീലമുള്ള ഗ്രൂപ്പുകളെ മറ്റൊരു മാധ്യമത്തിലേക്കു കടത്തി വിടുക.

അഗ്ര ഹൈഡ്രോക്സിലുള്ള പോളിപ്രൊപിലീൻ ഓക്സൈഡ് ശൃംഖലകളുപയോഗിച്ച് എഥിലീൻ ഓക്സൈഡിൻെറ പോളിമറീകരണത്തിന് ആരംഭമിടുന്നതു് ആദ്യം പറഞ്ഞ രീതിയ്ക്കുള്ള ഉദാഹരണമാണ് സമീ (2–36).

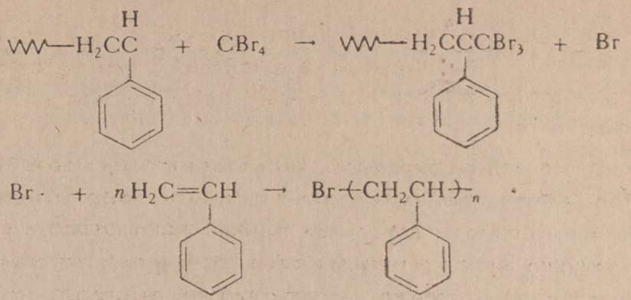
$$\left(CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HO \right)_n CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HOH \;+\; m\,\overbrace{CH_2CH_2}^{O} \;\rightarrow$$

$$\left(CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HO \right)_{n+1} \left(CH_2CH_2O \right)_m H \qquad (2\text{-}36)$$

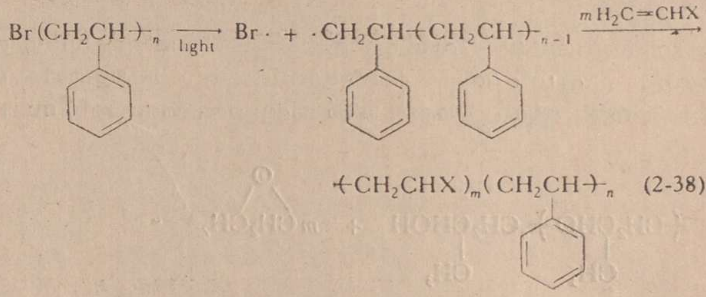
വിശദമായ ഘടനയെ ആസ്പദമാക്കി ഈ ബ്ലോക് സഹപോളിമറുകളെ പ്ലൂറോണിക്കുകൾ എന്നും ടെട്രോണിക്കുകൾ എന്നും പറയാറുണ്ട്. അവയിലുള്ള എഥിലീൻ ഓക്സൈഡു ബ്ലോക്കുകളുടെ അളവിനനുസരണമായി ഇവ ജലവുമായി മിശ്രിതമായിരിക്കും. 2–11 സമീകരണം പോലെയുള്ള പ്രവർത്തനങ്ങൾ വഴിയായി ഈ ബ്ലോക് സഹപോളിമറുകളെ ഡൈഐസോസയനേററുകളുമായി സഹപോളിമറീകരണം നടത്തിയാൽ യൂറിഥേൻ ഇനത്തിൽപെട്ട പോളിമറുകൾ ലഭിക്കും.

ആദ്യം വിവരിച്ച രീതിക്കുള്ള മറ്റൊരുദാഹരണമാണ് വിനയിൽ മോണോമറുകളുടെ ആനയോണിക പോളിമറീകരണം. ഇതേപ്പററി അഞ്ചാം അധ്യായത്തിൽ പ്രതിപാദിക്കുന്നുണ്ട്.

സ്റ്റൈറീൻെറ സ്വതന്ത്രറാഡിക്കൽ പോളിമറീകരണത്തിൽ കാർബൺ ടെട്രാബ്രോമൈഡുപയോഗിച്ച് ശൃംഖലാകൈമാററം നടത്തുന്നതു് രണ്ടാമത്തെ രീതിക്കുള്ള ഒരുദാഹരണമാണ് (2–37). ഇങ്ങനെയുണ്ടാകുന്ന പോളിമറിനെ ഒരു



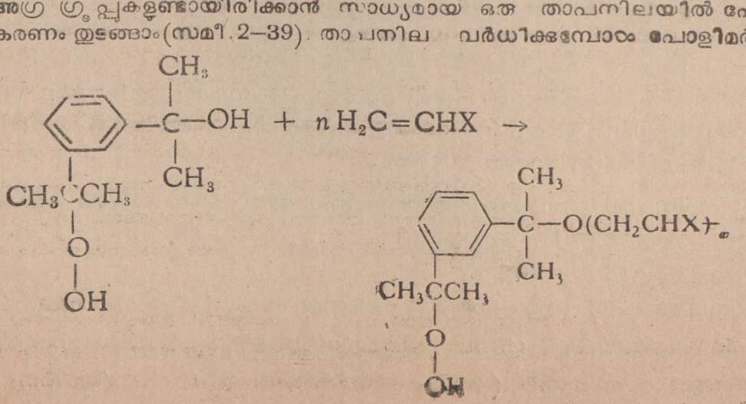
(2-37)



(2-38)

മാക്രോറാഡിക്കൽ തന്മാത്രയായി കരുതാവുന്നതാണ്. മറ്റൊരു മോണോമറും ചേർത്തു അൾട്രാവയലറ്റ് പ്രകാശകിരണനം നടത്തിയാൽ ഇതു് ആ മോണോമറിന്റെ പോളിമറീകരണത്തിനു തുടക്കമിടും (2–38).

ഡൈഹൈഡ്രോപെറോക്സൈഡുപയോഗിച്ചും ഇത്തരം പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങൾ നടത്താവുന്നതാണ്. വളരെ അധികം ശൃംഖലകൾക്ക ഹൈഡ്രോപെറോക്സിക അഗ്ര ഗ്രൂപ്പുകളുണ്ടായിരിക്കാൻ സാധ്യമായ ഒരു താപനിലയിൽ പോളിമറീകരണം തുടങ്ങാം (സമീ. 2–39). താപനില വർധിക്കുമ്പോൾ പോളിമർ ശൃംഖല



(2-39)

യിലുള്ള പെറോക്സി ഗ്രൂപ്പ് പിളരുകയും അങ്ങനെയുണ്ടാകുന്ന രണ്ടു സ്വതന്ത്രറാഡിക്കലുകളും മറ്റുരണ്ടു മോണോമറുകളുമായിച്ചേർന്ന് പോളിമറീകരണം തുടരുകയുംചെയ്യും. ഇവയിൽ ഒന്ന് ബ്ലോക് സഹ പോളിമറും മററത് സമപോളിമറുമായിരിക്കും.

മെഥിൽമെഥാക്രിലേററ പോലെയുള്ള ചില മോണോമറുകൾ ഓക്സിജന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ സ്വതന്ത്രറാഡിക്കൽ പോളിമറീകരണം നടത്തുമ്പോൾ അല്പം ഓക്സിജൻ കൂടെ പോളിമറുമായി സംയോജിക്കുന്നതിനും അങ്ങനെ അതിഭീമമായ ഒരു പെറോക്സൈഡ് തന്മാത്രയുണ്ടാകുന്നതിനും സാധ്യതയുണ്ട്. ചൂടാക്കുമ്പോൾ ഈ പോളിമർ സമാംശവിഘടനവിദളനം നടത്തുകയും അങ്ങനെ രണ്ടു വലിയ സ്വതന്ത്രറാഡിക്കലുകളുണ്ടാവുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇവയിലോരോന്നും മറെറാരു മോണോമറുമായി പോളിമറീകരണം നടത്താൻ കഴിവുള്ളവയാണ്. ഇതാണ് ബ്ലോക് സഹപോളിമറുകളുണ്ടാക്കുന്നതിനുള്ള മൂന്നാമത്തെ രീതി.

$$R\cdot + CH_2{=}CHX + O_2 \rightarrow$$

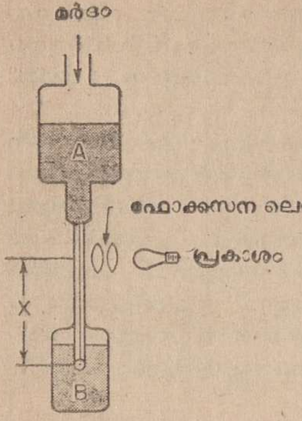
$$\sim\!\sim\!\sim CH_2CHXO{-}OCH_2CHX \sim\!\sim\!\sim \xrightarrow[\Delta]{}$$

$$\sim\!\sim\!\sim CH_2CHXO\cdot \qquad (2\text{-}40)$$

പോളിമറിൽ ശ്രുംഖലാവിദളനം നടത്തുന്നതിന് ഇങ്ങനെയുള്ള ഒരു ദുർബല ശ്രുംഖല കൂടിയേ തീരൂ എന്നില്ല. ഉദാഹരണമായി മില്ലിലിട്ടു മററും ചെയ്യുന്നതു പോലെ യാന്ത്രിക ബലമുപയോഗിച്ച് റബ്ബറിന്റെ (പോളിഐസോപ്രീൻ) വിദളനം നടത്താവുന്നതാണ്. മെഥിൽമെഥാക്രിലേററ പോലെയുള്ള ഒരു മോണോമറും കൂടെ ചേർക്കുകയാണെങ്കിൽ ഇവിടെ ബ്ലോക് സഹപോളിമറീകരണം നടക്കും. താപം, ധ്വനിക കമ്പനങ്ങൾ, അൾട്രാവയലററ് പ്രകാശം എന്നിവയും ശ്രുംഖലകളെ സമാംശവിഘടനവിദളനം ചെയ്യാൻ കഴിവുള്ളവയാണ്.

ഇനി നാലാമത്തെ രീതിയെടുക്കാം. ഇവിടെ പ്രവർത്തനക്ഷമമായ അഗ്രഗ്രൂപ്പുകളെ മറെറാരു മാധ്യമത്തിലേക്കു കടത്തിവിടുകയാണ് ചെയ്യുന്നത്. സംഘനന പോളിമറീകരണങ്ങളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം, ഇതും ആദ്യത്തെ രീതിയും തമ്മിൽ തിരിച്ചറിയാൻ വിഷമമാണ്. എന്നാൽ വിനയിൽ സ്വതന്ത്രറാഡിക്കൽ പോളിമറീകരണങ്ങളിൽ, സ്വതന്ത്രറാഡിക്കലുകളുടെ തീവ്രമായ പ്രവർത്തനക്ഷമതയും തന്മൂലമുള്ള അവയുടെ ഹ്രസ്വകാലനിലനിൽപ്പും കണക്കിലെടുക്കുമ്പോൾ ഈ രീതി അദ്വിതീയമാണെന്നു പറയാതെ തരമില്ല.

ചിത്രം 2–3 ൽ ഇതിനുള്ള ഒരു മാർഗം വിവരിക്കുന്നു. മുകളിലത്തെ പാത്രത്തിലുള്ള A മോണമർ താഴത്തെ പാത്രത്തിലുള്ള B മോണമറിലേക്ക് ഒരു കാപ്പിലറിക്കുഴൽ വഴി ഒഴുകിവരുന്നു പ്രകാശരസതന്ത്രപ്രക്രമം വഴി കാപ്പി



ചിത്രം 2-3

ലരികുഴലിലുള്ള ഒരു ബിന്ദുവിൽകൂടി പോളിമറീകരണം ആരംഭിക്കുന്നു. B മോണോമറുകളുമായി സംയോജിക്കുന്നതിനു മുമ്പ് താഴോട്ടുള്ള ഒഴുക്കിൽ A മോണോമർശൃംഖലകളുടെ വളർച്ച നിലക്കാത്ത വിധം X-ന്റെ (പടം നോക്കുക) അകലം ക്രമീകരിക്കണം. ഈ അവസ്ഥയിൽ B മോണോമർ A-യെക്കാൾ വളരെയധികമുള്ളതു കൊണ്ടു ബ്ലോക് സഹപോളിമറീകരണം നടക്കുന്നു. താഴത്തെ പാത്രത്തിലെത്തുന്നതിനു മുമ്പു തന്നെ A-യുടെ ചില ശൃംഖലകളുടെ വളർച്ച അവസാനിക്കാൻ സാധ്യതയുള്ളതു കൊണ്ട് A യുടെ കുറച്ചു ഹോമൊപോളിമറും ഉണ്ടായേക്കാം. X-ന്റെ അകലവും A-യുടെ ഒഴുക്കു നിരക്കും ക്രമീകരിക്കുന്നതു വഴി ഇതു നിയന്ത്രിക്കാവുന്നതാണ്.

ദ്വികലാ വ്യൂഹങ്ങളുപയോഗിച്ചും ഇത്തരം പ്രവർത്തനങ്ങൾ നടത്താം. ഉദാഹരണമായി ഒന്നൊരു എണ്ണ പ്രാവസ്ഥയും മററത്ത് ജല പ്രാവസ്ഥയുമാവട്ടെ. എണ്ണയിൽ ലയിക്കുന്ന സ്റ്റൈറീൻ പോലെയുള്ള ഒരു മോണോമറും 'ജല'ത്തിൽ ലയിക്കുന്ന അക്രിലിക് ആസിഡ് പോലെയുള്ള ഒരു മോണോമറും തമ്മിൽ എണ്ണയിൽ ലയിക്കുന്ന സ്വതന്ത്രറാഡിക്കൽ പ്രാരംഭകമുപയോഗിച്ചു പോളിമറീകരിച്ചാൽ ഒരു ബ്ലോക് സഹപോളിമറുണ്ടാകും. എണ്ണപ്രാവസ്ഥയിലായിരിക്കും പോളിമറീകരണം ആരംഭിക്കുക. രണ്ടു പ്രാവസ്ഥകളും തമ്മിൽ ആദ്യം തന്നെ കൂട്ടിയോജിപ്പിക്കുമ്പോൾ എണ്ണപ്രാവസ്ഥയിൽ തുടങ്ങിയ പോളിമറീകരണം ജലപ്രാവസ്ഥയിൽ അവസാനിക്കുകയും അങ്ങനെ ബ്ലോക്ക് സഹപോളിമറീകരണം നടക്കുകകയും ചെയ്യുന്നു.

റാഡിക്കലുകളെ മററു മാധ്യമങ്ങളിലേക്കു കടത്തിവിടാൻ ഒരു അസാധാരണ പ്രതിഭാസമുണ്ട്. മിക്ക വിനയിൽ മോണോമറുകളും അവയുടെ പോളിമറുകൾക്കുള്ള നല്ല ലായകം കൂടിയാണ്. എന്നാൽ അക്രിലോനൈട്രൈൽ ഇതിനൊരപവാദമാണ്. അക്രിലോനൈട്രൈലിന്റെ ബൾക് പോളിമറീകരണം നടക്കുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന പോളിമർ ഒരു അവക്ഷേപമായി മാറുന്നു. ഈ പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന്റെ അസാധാരണമായ ഗതികപഠനത്തിന്റെ ഫലമായി, സ്വതന്ത്രറാഡിക്കലുകളുടെ ശൃംഖലാഗ്രങ്ങൾ പ്രവർത്തനഫലമായുണ്ടാകുന്ന മൈക്രോജെല്ലിന്റെ കെണിയിൽ പെട്ടു പോകുന്നു എന്ന നിഗമനത്തിൽ എത്തിച്ചേർന്നിട്ടുണ്ട്. പോളി അക്രിലോനൈട്രൈലിനെ ലയിപ്പിക്കാൻ കഴിവുള്ള ഒരു ലായകത്തിൽ ഈ മൈക്രോജെല്ലും മറെറാരു വിനയിൽ മോണോമറും കൂടി ലയിപ്പിച്ചെടുക്കുകയാണെങ്കിൽ ബ്ലോക് സഹപോളിമറീകരണം നടക്കുമെന്നുള്ളതു മേല്പറഞ്ഞ നിഗമനത്തിനു ബലം കൊടുക്കുന്നു.

3

അകാർബണിക പോളിമറീകരണങ്ങൾ

പോളിമറീകരണം സംബന്ധിച്ച മൗലികസിദ്ധാന്തങ്ങളെക്കുറിച്ചും കാർബണിക തന്മാത്രകളിൽ അവയുടെ പ്രയോഗങ്ങളെക്കുറിച്ചും കഴിഞ്ഞ അധ്യായങ്ങളിൽ വിവരിച്ചു കഴിഞ്ഞു. അകാർബണിക പ്രവർത്തന വ്യൂഹങ്ങളിലും കാർബണിക–അകാർബണിക മിശ്ര വ്യൂഹങ്ങളിലും ഇതേ സിദ്ധാന്തങ്ങൾ തന്നെയാണു പ്രവർത്തിക്കുന്നത്. സംഘനന പോളിമറീകരണങ്ങളും സങ്കലന പോളിമറീകരണങ്ങളും അകാർബണിക തന്മാത്രകളിലും നടക്കുന്നുണ്ട്. കോ–ഓർഡിനേഷൻ പോളിമറീകരണം (ഉപസഹസംയോജന പോളിമറീകരണം) എന്നറിയപ്പെടുന്ന മറെറാരു പോളിമറീകരണത്തെപ്പററി ഇനി പഠിക്കാം.

പലകാരണങ്ങളാൽ ഇത്തരം പോളിമറുകൾ അകാർബണിക പോളിമറുകളെപ്പോലെ സാധാരണമല്ല. ഒന്നാമതായി മിക്ക അകാർബണിക പോളിമറുകളും വലിയ തോതിൽ സങ്കരബന്ധിതവും പ്രകൃത്യാ നിയന്ത്രണാതീതവും ആകയാൽ അവയുടെ സാങ്കേതിക മൂല്യം തുലോം പരിമിതമാണ്. രണ്ടാമതായി ആവർത്തന പട്ടികയിലുള്ള എല്ലാ മൂലകങ്ങളെയും കൈകാര്യം ചെയ്യേണ്ടവരാണ് അകാർബണിക രസതന്ത്രജ്ഞർ. നൂറിലധികം വരുന്ന ഈ മൂലകങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള വിവിധ രസതന്ത്രബന്ധങ്ങളെപ്പററിയുള്ള അവരുടെ ജ്ഞാനം പരിപൂർണമല്ല. അതിനാൽ അകാർബണിക പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളിൽ നിന്നും പ്രയോജനകരമായ പോളിമറുകളാണോ അല്ലാത്തവയാണോ ലഭിക്കുന്നതെന്നു മുൻകൂട്ടി പറയുക വിഷമമാണ്.

അകാർബണിക നട്ടെല്ലോടു കൂടിയ പോളിമറുകളെപ്പററി പഠിക്കണമെങ്കിൽ ചില എംപിറിക നിരീക്ഷണങ്ങൾ ആവശ്യമാണ്. ഉദാഹരണമായി *ക്യാററിനേഷൻ* എന്ന പ്രതിഭാസമെടുക്കുക. ഒരു നിശ്ചിത മൂലകത്തിന്റെ അണുക്കൾ തമ്മിൽ ബോണ്ടുകൾ ഉണ്ടാക്കുന്നതിനുള്ള കഴിവാണിത്. കാർബൺ എന്ന മൂലകത്തിനാണ് ഈ കഴിവ് ഏററവുമധികം. സിലിക്കൺ, നൈട്രജൻ, സൾഫർ

എന്നിവയും ആവർത്തന പട്ടികയിൽ ഇവയ്ക്കുടിയിലായി കൊടുത്തിട്ടുള്ള മൂലകങ്ങൾക്കും ഒരു പരിധിവരെ ഈ കഴിവുണ്ടു്. ഓക്സിജൻ, ഹലജനകം, ഗ്രൂപ്പ് IIIb യിലുള്ള മൂലകങ്ങൾ എന്നിവയെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം *ക്യാററിനേഷൻ* ഒന്നോ രണ്ടോ കോവേലൻറ് ബോണ്ടുകളിൽ ഒതുങ്ങിനിൽക്കുന്നു. അകാർബണിക പോളിമറുകൾക്ക് ഏതെങ്കിലും തരത്തിലുള്ള ഏകാന്തരാനുക്രമത്തിൽ വിന്യസിക്കപ്പെട്ടിട്ടുള്ള രണ്ടോ അതിലധികമോ, മൂലകങ്ങളുടെ ഒരു നട്ടെല്ലായിരിക്കും ഉണ്ടായിരിക്കുക എന്നനുമാനിക്കാം. ഇവയിലേതു് അനുക്രമങ്ങളാണു് സ്ഥായിയായ പോളിമർ തന്മാത്രകൾ പുറപ്പെടുവിക്കുന്നതെന്നു് കണ്ടുപിടിക്കേണ്ടതു് അകാർബണിക രസതന്ത്രജ്ഞന്റെ ചുമതലയാണു്. ഇതിനു് രസതന്ത്ര ബോണ്ടുകളുടെ സ്വഭാവത്തെപ്പററി പൂർണമായി അറിഞ്ഞിരിക്കണം. കാർബണിക പോളിമറുകളുടെ താപപരിമിതികൾക്കപ്പുറം മുന്നേറിക്കൊണ്ടിരിക്കുന്ന ഈ ബഹിരാകാശയുഗത്തിൽ രസതന്ത്രജ്ഞന്റെ ഈ ചുമതല പ്രത്യേകം അനുസ്മരണീയമാണു്,

അകാർബണിക സംഘനന പോളിമറീകരണങ്ങൾ

അകാർബണിക പോളിമറീകരണങ്ങൾ ഉത്പാദിപ്പിക്കുന്ന ചില പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങൾ പരിശോധിക്കാം. സിലിക്കണു് ക്യാററിനേഷൻ നടത്താൻ സാധിക്കും. ഉദാഹരണമായി $H(SiH_2)_nH$ പോലുള്ള യൗഗികങ്ങളിൽ $n=6$ വരെയുള്ളതായറിയാം. ഇതൊരു വൻപോളിമറല്ലെങ്കിലും സിലോക്സേനുകൾ $-(-R_2SiO-)-_n$ ഉപയോഗിച്ചു് ദശലക്ഷങ്ങളോളം തന്മാത്രാഭാരമുള്ള പോളിമറുകളുണ്ടാക്കാൻ കഴിയും. സ്ഥായിയായ അകാർബണിക പോളിമറുകളിൽ ഏകാന്തരാനുക്രമമുണ്ടായിരിക്കുമെന്നതിനു് ഒരു തെളിവുകൂടെയാണിതു്.

സിലനോളുകളുടെ സംഘനനം വഴി സിലോക്സേനുകളുടെ ഈ ദീർഘശൃംഖലകളുണ്ടാക്കാം. ഹലൊസിലേനുകളുടെ ജലവിശ്ലേഷണത്തിൽ നിന്നു് സിലനോളുകൾ ലഭിക്കുന്നു (സമീ.3–1.)

$$n\mathrm{Cl}\underset{\substack{|\\ R}}{\overset{\substack{R\\ |}}{\mathrm{Si}}}\mathrm{Cl} + 2n\mathrm{H_2O} \rightarrow n\mathrm{HO}\underset{\substack{|\\ R}}{\overset{\substack{R\\ |}}{\mathrm{Si}}}\mathrm{OH} + 2n\mathrm{HCl} \qquad (3\text{–}1)$$

$$\downarrow$$

$$\mathrm{HO}(\underset{\substack{|\\ R}}{\overset{\substack{R\\ |}}{\mathrm{Si}}}\mathrm{O})_n\mathrm{H} \quad + (n\text{-}1)\mathrm{H_2O}$$

1–12 സമീകരണത്തിൽ പറഞ്ഞതുപോലെ പോളിമറീകരണ ഡിഗ്രി ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നത് പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന്റെ സീമയെയാണ്. സങ്കരബന്ധിത പോളിമറാണ് വേണ്ടതെങ്കിൽ കൂടുതൽ ക്രിയാത്മകതയുള്ള കുറച്ചു സിലനോളുകൾ കൂടി മോണോമറിൽ ഉൾക്കൊള്ളിക്കണം. അതല്ലെങ്കിൽ ദ്വിക്രിയാത്മകമായ സിലട്രനോളുകളിൽ നിന്നും നിർമിക്കുന്ന രേഖീയ പോളിമർ തന്മാത്രകളെ R പ്രതിസ്ഥാപിത ഗ്രൂപ്പുകൾ ഉപയോഗിച്ച് സങ്കരബന്ധം നടത്താം.

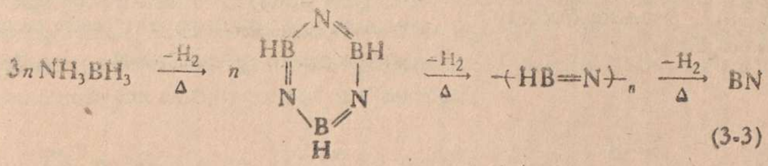
ഫോസ്ഫറസ് പെന്റാക്ലോറൈഡിന്റെ ഭാഗിക ജലവിശ്ലേഷണം വഴി ഉണ്ടാകുന്ന ഡൈക്ലോറോഫോസ്ഫോറിക് ആസിഡ് ചൂടാക്കുമ്പോൾ HCl നഷ്ടപ്പെട്ട് ഒരു ചെറിയ പോളിമർ തന്മാത്രയായി മാറുന്നു(3–2).

$$nPCl_5 + 2nH_2O \rightarrow nHO\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{P}}Cl + 3nHCl$$

$$\downarrow \Delta \qquad (3\text{–}2)$$

$$H\text{–}(\text{–}O\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{P}}\text{–})\text{–}_n Cl + (n-1)HCl$$

ഡൈബോറേയിനോട് അമോണിയ (അല്ലെങ്കിൽ ഒരു അമീൻ) ചേർക്കുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന ഉത്പാദം ചൂടാക്കുമ്പോൾ പോളിമറീകരണം നടക്കുന്നു. ആദ്യമുണ്ടാകുന്ന തൃതീയബോറാസിൻ, ബൻസീനുമായി സമഇലക്ട്രോണികവും സ്ഥിരതയുള്ളതുമാണ്. തുടർന്നു ചൂടാക്കിയാൽ പോളിമറും ബോറോൺ നൈട്രൈഡുമുണ്ടാവുന്നു സമീ.(3–3).



(3-3)

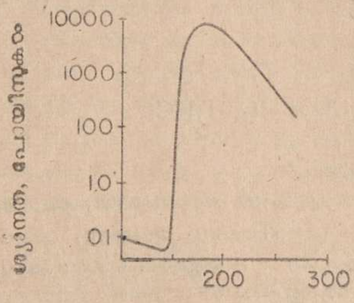
അമീനുകളും പ്രതിസ്ഥാപിത ഡൈബോറേനുകളും ചേർന്നുണ്ടാകുന്ന പ്രതിസ്ഥാപിതബോറാസീൻ (ഇമിനോബോറെയിൻ ത്രിതയം എന്നാണിതിന്റെ പേര്) വളരെ സ്ഥിരതയുള്ളതാകയാൽ ഇതിനെ ഒരു രേഖീയ പോളിമറാക്കാൻ സാധിക്കുകയില്ല. അകാർബണീക പോളിമറുകളുടെ ഉത്പാദനം സംബന്ധിച്ച ഒരു കുഴഞ്ഞ പ്രശ്നത്തിലേക്കു ഇതു വിരൽ ചൂണ്ടുന്നു—അതായത് മോണോമറു

കാം നിർമിക്കുന്നതിനുള്ള വിഷമം, ദ്വിതയങ്ങളും ത്രിതയങ്ങളുമായ ചെറിയ പോളിമറുകളുടെ ഗാഢമായ സ്ഥിരത എന്നിവ.

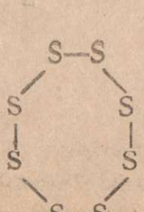
ജലീയലായനികളിൽ കാണപ്പെടുന്ന ആനയോണുകളുടെയും കാററയോണുകളുടെയും സമുച്ചയങ്ങളെ പോളിമറീകരണ പ്രക്രിയകളുടെ ഉത്പാദങ്ങളായി കണക്കാക്കാം. ക്ഷാരീയ ലായനികളിൽ നിന്നും $Fe(OH)_3$ പോലുള്ള ലോഹ ഹൈഡ്രോക്സൈഡുകളുടെ അവക്ഷേപണം വളരെ സങ്കീർണമായ ഒരു പ്രക്രിയയാണ്. ജലവിശ്ലേഷണസന്തുലനാവസ്ഥയുടെ ശിഥിലീകരണവും ലോഹ—ഓക്സിജൻ ബോണ്ടുകളുടെ നിർമാണവും ഇതിൽ ഉൾക്കൊള്ളുന്നു. ഇത്തരം പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ ശരിയായ മെക്കനിസം ഇനിയും വ്യക്തമല്ല.

അകാർബണിക സങ്കലന പോളിമറീകരണങ്ങൾ

സാധാരണ താപനിലകളിൽ സൾഫർ എന്ന മൂലകം S_8 എന്ന ചക്രീയ തന്മാത്രകളായിട്ടാണ് സ്ഥിതിചെയ്യുന്നത്. ചൂടാക്കുമ്പോൾ ഇതുരുകി കുറഞ്ഞ ശ്യാനതയുള്ള ഒരു ദ്രാവകമാകുന്നു. എന്നാൽ താപനില 160°C—ൽ അധികമാവുമ്പോൾ ഈ ദ്രാവകത്തിന്റെ ശ്യാനതയും വർധിക്കും (ദ്രാവകങ്ങളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം വളരെ അസാധാരണമായ ഒരു പ്രതിഭാസമാണ് ഇത്). ചിത്രം 2—1 ൽ ഈ ശ്യാനതാ വർധനവ് കാണിച്ചിട്ടുണ്ട്. 187°Cക്ക് അടുത്താണ് ഏററവുമധികം ശ്യാനതയുള്ളത്. വളരെയധികം ഭൗതികമാപനങ്ങളിൽ നിന്നും കണക്കുകൂട്ടുകളിൽ നിന്നും സൾഫറിന്റെ ഈ പ്രത്യേക സ്വഭാവത്തെ ഇങ്ങനെ വിവരിക്കാം. S_8വലയത്തിന്റെ സമാംശവിഖണ്ഡന പിളർപ്പു വഴി ഒരു ദ്വിറാഡിക്കലുണ്ടാകയും ഇതു് സ്വതന്ത്രറാഡിക്കൽ പോളിമറീകരണത്തിനു തുടക്കമിടുകയും ചെയ്യുന്നു.



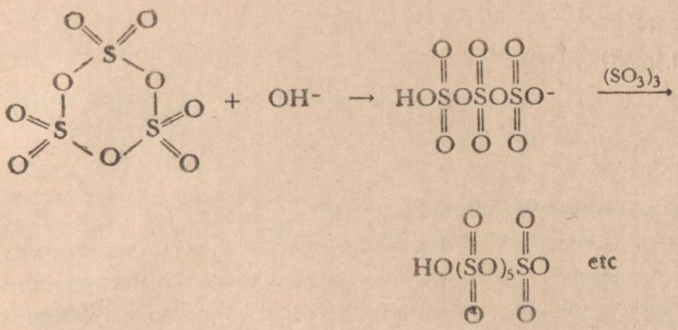
ചിത്രം 3-1. ഉരുകിയ സൽഫറിന്റെ ശ്യാനത



$$\rightleftharpoons \cdot SS_6S\cdot \overset{S_8}{\rightleftharpoons} \cdot SS_{14}\cdot \quad \text{etc.} \qquad (3\text{—}4)$$

ശൃംഖലകൾ കെട്ടുപിണഞ്ഞു കിടക്കുന്നതുകൊണ്ട്, ഉരുകിയ രൂപത്തിൽ ലഭിക്കുന്ന ഈ പോളിമറിന്റെ ശ്യാനത വളരെയധികമാണ്. ഗുണാത്മകമായി ഇവയെ സന്തുലന പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളായി (ഒന്നാം അധ്യായത്തിൽ പറഞ്ഞതു പോലെ) പരിഗണിക്കുന്നതാണ് ഏറ്റവും നന്ന്. ശൃംഖലാ വളർച്ചയോടനുബന്ധിച്ചുള്ള ΔH, ΔS എന്നിവയുടെ മൂല്യങ്ങൾ ക്രമാനുസരണം +3.3 കി. കാലറി/മോളും +7.35 കാലറി/ഡിഗ്രി/മോളും ആണ്. ഒരു പ്രതലതാപനിലയുടെ അസ്തിത്വം ചിത്രം 3—1 ൽ നിന്ന് വ്യക്തമാണല്ലോ. സെലീനിയവും, സെലീനിയവും സൽഫറും കൂടിയുള്ള സഹപോളിമറുകളും ഇത്തരത്തിൽ പരിഗണിക്കാവുന്നതാണ്.

സൽഫർ ട്രൈഓക്സൈഡ് പല രൂപാന്തരങ്ങളിലും ഉൽപാദിപ്പിക്കാം. ഇവയിൽ ത്രിതയരൂപാന്തരണത്തെ അല്പം ജലമുപയോഗിച്ച് പോളിമറീകരിക്കാവുന്നതാണ്.



(3-5)

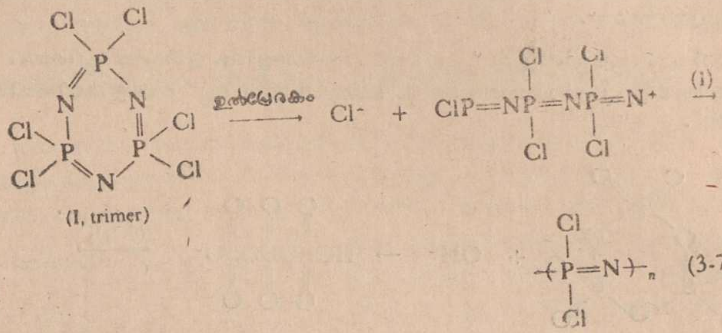
3—5 ൽ കൊടുത്തിട്ടുള്ളതായിരിക്കണം ഇതിന്റെ മെക്കനിസം.

PCl_5 ന്റെ നിയന്ത്രിത ജലവിശ്ലേഷണം വഴി ഡൈക്ലോറോഫോസ്ഫോറിക് ആസിഡുണ്ടാകുന്ന വിധവും അത് സംഘനന പോളിമറീകരണം നടത്തുന്ന രീതിയും 3—2 സമീകരണത്തിൽ വിവരിച്ചിട്ടുണ്ട്. PCl_5 ഉം അമോണിയം ക്ലോറൈഡും തമ്മിൽ പ്രവർത്തിപ്പിക്കുമ്പോൾ ഫോസ്ഫോ നൈട്രിലിക് ഹാലൈഡുകളുടെ ഒരു മിശ്രമാണ് ലഭിക്കുന്നത്.

$$PCl_5 + NH_4Cl \rightarrow \underset{(I)}{(PNCl_2)_n} + \underset{(II)}{(PNCl)_m PCl_5} \qquad (3-6)$$

ഉത്പാദനങ്ങളുടെ യഥാർഥ സ്വഭാവം പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന്റെ പരിതസ്ഥിതികളെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. യൗഗികം (I) പ്രധാനമായി ചക്രീയട്രൈമറും ടെട്രമറും ആയിരിക്കും. യൗഗികം (II) ന്റെ ഘടന ഇനിയും മനസ്സിലാക്കിയിട്ടില്ല. ഈ യൗഗികം I ന്റെ തന്മാത്രകൾ ചൂടാക്കുമ്പോൾ റബ്ബർ പോലെയുള്ള ഒരു പോളി

മർ ലഭിക്കുന്നു. ടിൻ, സോഡിയം എന്നീ ലോഹങ്ങളും ആൽക്കഹോളും, ആസിഡുകളും ഈ പോളിമറീകരണത്തിനു യോജിച്ച ഉൽപ്രേരകങ്ങളാണ്. 3—7 സമീകരണ നിർദ്ദേശമനുസരിച്ചായിരിക്കണം ഈ പ്രതിപ്രവർത്തനം നടക്കുന്നത്. ഇതനുസരിച്ച് പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ബലഗതികത്തിനനുസൃതമായി ചക്രീയ മോണോമറിൽ നിന്നും ഒരു ക്ലോറിൻ അണു നീക്കം ചെയ്യപ്പെടുകയും അങ്ങനെ വലയഭേദനം നടക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. തുടർന്നു് സംഘനന പോളിമറീകരണം നടത്താൻ കഴിവുള്ളതാണ് ഇങ്ങനെയുണ്ടാകുന്ന അയോണിക സ്പീഷീസ്.



(3-7)

ഈ ഉദാഹരണങ്ങളിൽ നിന്നും പോളിമർ ശൃംഖലകളിൽ വളരെ എളുപ്പത്തിൽ സൾഫർ ചേരുന്നുവെന്നു് വ്യക്തമായല്ലോ. പ്രൊപിലീൻ പോലെയുള്ള വിനയിൽ യൗഗികങ്ങൾ സൽഫർ ഡൈഓക്സൈഡുമായി ചേർന്നുണ്ടാകുന്ന സഹപോളിമറുകളാണു് മറെറാരുദാഹരണം. പ്രത്യക്ഷത്തിൽ ഇതൊരു സ്വതന്ത്ര റാഡിക്കൽ സങ്കലനമാണെങ്കിലും രണ്ടു മോണോമറുകൾ ചേർന്നുള്ള ഏകാന്തര ഘടനയോടു കൂടിയ ഒരു സഹപോളിമറാണു് ഇവിടെയുണ്ടാകുന്നതു്.

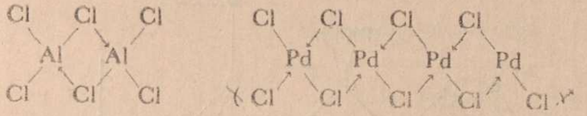
$$n\,CH_3CH{=}CH_2 + n\,SO_2 \xrightarrow{\text{ബൻസോയിൽ പെറോക്സൈഡ്}} \left(\!-C\,C\,\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{S}}-\!\right)_n \qquad (3\text{—}8)$$

കോ-ഓർഡിനേഷൻ പോളിമറുകൾ

പ്രത്യക്ഷത്തിൽ പൂരിതമായ തന്മാത്രകൾ തമ്മിൽ സങ്കലനം നടന്നു് ഒരുതരം യൗഗികങ്ങളുണ്ടാകുന്നു. കോ-ഓർഡിനേഷൻ യൗഗികങ്ങളെന്ന പേരിലറിയപ്പെടുന്ന ഈ സങ്കലന തന്മാത്രകൾക്കു് ഒരു പ്രത്യേകതരം ബോണ്ടു് ആണുള്ളതു്, അയോണുകൾ മൂലമോ കോവേലൻറു് മൂലമോ ഇതിന്റെ

പ്രകൃതത്തെ വർണിക്കുവാൻ പ്രയാസമാണ്. ഈ ശതകത്തിന്റെ ആരംഭത്തിൽ എ. വെർണർ (A. Werner) എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞനാണ് ഇവയുടെ രസതന്ത്രം ആദ്യമായി വിശദീകരിച്ചതു്. പോളിംഗിന്റെ (Pauling) വാലൻസ് ബോണ്ട് സിദ്ധാന്തമുപയോഗിച്ചും ഇതു് വിശദീകരിക്കാം. ഈയിടെയായി തന്മാത്രാ ഓർബിററൽ സിദ്ധാന്തവും ലിഗൻഡ് ഫീൽഡ് (Ligand field) സിദ്ധാന്തവുമുപയോഗിച്ച് ഇവയെ വിശദീകരിച്ചിട്ടുണ്ട്.

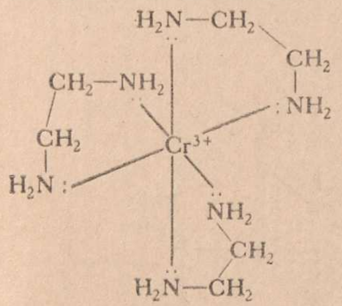
രേഖീയ പോളിമറായി സ്ഥിതിചെയ്യുന്ന പലേഡിയം ക്ലോറൈഡ്, വാതകാവസ്ഥയിൽ ദ്വിതയരൂപത്തിൽ സ്ഥിതിചെയ്യുന്ന അലൂമിനിയം ക്ലോറൈഡ്, എന്നിവ ഏററവും ലഘുവായ സങ്കലന തന്മാത്രകളാണ്.



(3-9)

അലൂമിനിയം ക്ലോറൈഡ് പലേഡിയം ക്ലോറൈഡ്

ഒരു കേന്ദ്രീയ ലോഹ അയോണുമായി (സാധാരണഗതിയിൽ ഇതൊരു സംക്രമണ ലോഹമായിരിക്കും) ബന്ധിക്കപ്പെട്ടിട്ടുള്ള എഥിലീൻ ഡൈഅമീൻ പോലെയുള്ള ദ്വിക്രിയാത്മക യൗഗികങ്ങളുംകൊള്ളുന്ന കോ-ഓർഡിനേഷൻ യൗഗികങ്ങൾ ഇതിലും സങ്കീർണങ്ങളാണ്. ഇതിനൊരുദാഹരണമാണ് ട്രിസ് (എഥിലീൻ ഡൈഅമീൻ) ക്രോമിയം (III) എന്ന അയോൺ (3—10).



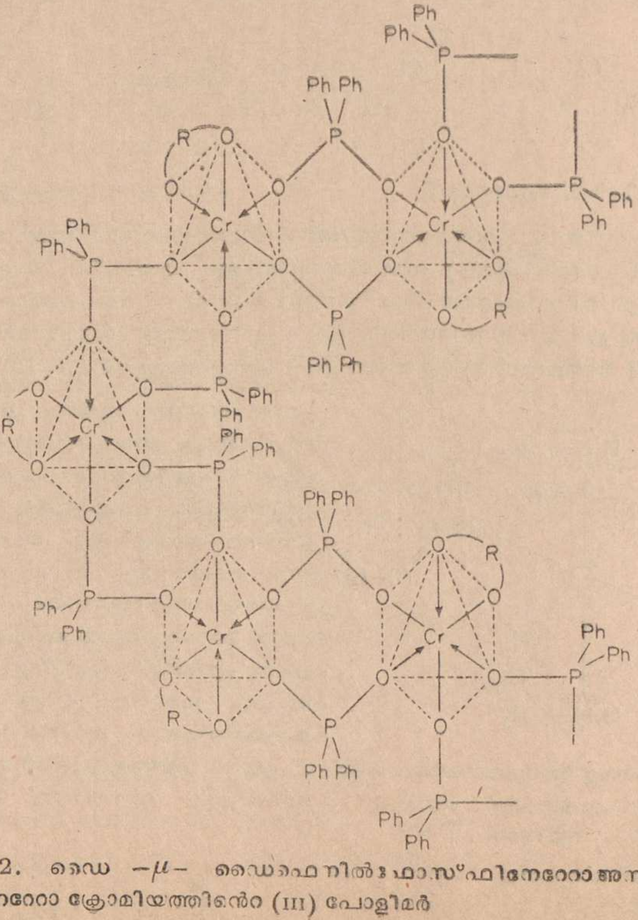
(3—10)

സാധാരണ ഇത്തരം സങ്കീർണ യൗഗികങ്ങൾ അഷ്ടഫലകീയങ്ങളോ, ചതുഷ്ഫലകീയങ്ങളോ, സമചതുരതലീയങ്ങളോ ആയിരിക്കും. ബഹുക്രിയാത്മകതയുള്ളിടത്തു് പോളിമറീകരണം നടക്കാനുള്ള സാധ്യതയുമുണ്ട്. ഉദാഹരണമായി ക്രോമിയം (III) അസറൈറൽ അസററണേറും ഡൈഫെനിൽ ഫോസ്ഫിനിക് ആസിഡും ചേർന്നുണ്ടാകുന്ന പോളിമർ ചിത്രം 3—2 ൽ കൊട്ടത്തിരിക്കുന്നു. ഇവിടെ ക്രോമിയം കേന്ദ്രമാക്കിയുള്ള അഷ്ടഫലകങ്ങൾ ഫോസ്ഫറസ് അണുക്കൾ വഴി കോർത്തിണക്കപ്പെട്ടിരിക്കുകയാണ്. ബോണ്ട് ജ്യാമിതി മൂലം ഇതിനൊരു സർപ്പില ഘടന (Spiral) ലഭിക്കുന്നു.

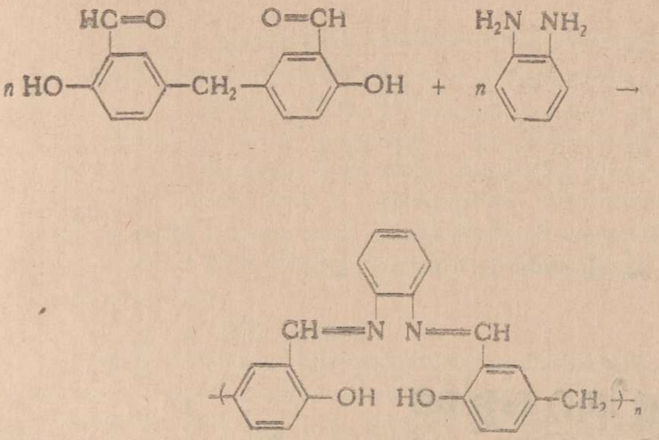
മുകളിൽ പറഞ്ഞതു പോലെ പല പോളിമറുകളും സംശ്ലേഷണം ചെയ്തിട്ടുണ്ട്. മിക്കപ്പോഴും ഇവ സങ്കരബന്ധിതങ്ങളും അവിലേയങ്ങളുമായിരിക്കും.

തന്മൂലം ഇവയുടെ ഘടനയും സ്വഭാവവും പഠിക്കുവാൻ വളരെ വിഷമമാണ്. ഈ പോളിമറുകളുടെ സംശ്ലേഷണത്തിനു ഇതെല്ലാം തടസ്സമാകുന്നു.

മുൻകൂട്ടി തയ്യാറാക്കിയ ഒരു പോളിമർ ലോഹ അയോണുമായി സംഘനനം നടത്തിയാലും ഇമ്മാതിരിയുള്ള പോളിമറുകൾ ലഭിക്കും. ഉദാഹരണമായി ഒരു ബിസ് (സാലിസിൽ ആൽഡിഹൈഡ്) ഉം o–ഫെനിലീൻ ഡൈഅമീനും തമ്മിലുള്ള സംഘനനം വഴി ഒരു പോളിമറുണ്ടാകുന്നുണ്ട് സമി. (3—11). ഇവിടെ ഓരോ പോളിമറിനും കോപ്പർ അയോണുകളുമായോ സിൻക് അയോണുകളുമായോ സങ്കരബന്ധത്തിലേർപ്പെടാൻ കഴിവുള്ള നാലു ക്രിയാത്മകഗ്രൂപ്പുകൾ വീതമുണ്ട്.''



ചിത്രം 3—2. ഡൈ –μ– ഡൈഫെനിൽഫോസ്ഫിനേറ്റോ അസറ്റൈൽ അസറ്റണേറ്റോ ക്രോമിയത്തിന്റെ (III) പോളിമർ



(3—11)

ഗവേഷണ രസതന്ത്രജ്ഞൻ ഒരു പ്രവാചകനല്ല. എങ്കിലും അകാർബണിക പോളിമറുകളെപ്പററി ഇപ്പോഴുള്ള തുച്ഛമായ അറിവു വച്ചുകൊണ്ടു തന്നെ ഈ മണ്ഡലത്തിന്റെ ഭാവി ശോഭനമായിരിക്കുമെന്നു് ഒരു ഗവേഷണ രസതന്ത്രജ്ഞനു് പ്രവചിക്കാൻ കഴിയും. കാരണം, സാങ്കേതിക മൂല്യമുള്ള അകാർബണിക പോളിമറുകൾക്കു വേണ്ടിയുള്ള അന്വേഷണങ്ങൾ വഴി പ്രതിപ്രവർത്തനക്ഷമതയും ഘടനയും തമ്മിലുള്ള ബന്ധത്തെപ്പററി കൂടുതലായി അറിയുവാൻ സാധിക്കുമെന്നതു് തർക്കമററ സംഗതിയാണു്.

6641

4

പോളിമറുകളുടെ ഭൗതിക ഗുണധർമങ്ങൾ

ചെറിയ തന്മാത്രാഭാരമുള്ള വസ്തുക്കളെ മാത്രം പരിഗണിക്കുകയാണെങ്കിൽ, പദാർത്ഥത്തെ ക്രിസ്റ്റലീയ ഖരവസ്തു, ദ്രവം, വാതകം എന്നീ മൂന്നു വിഭാഗങ്ങളായി തരംതിരിക്കാം (ഗ്ലാസ്-സദൃശ അവസ്ഥയിലുള്ള വളരെ കുറഞ്ഞ തന്മാത്രാഭാരമുള്ള യൗഗികങ്ങളെ അതിശീതിത (supercooled) ദ്രവങ്ങളായി കണക്കാക്കിയാൽ മതിയാകും), പോളിമറുകളെയും ചിലപ്പോൾ ഇതിലേതെങ്കിലുമൊരു വിഭാഗത്തിലുൾപ്പെടുത്താൻ സാധിക്കുമെങ്കിലും, അവയുടെ ദീർഘശൃംഖലാഘടനയോടനുബന്ധിച്ചുള്ള പ്രത്യേക സ്വഭാവവിശേഷങ്ങൾ കണക്കിലെടുക്കുമ്പോൾ ഇവയ്ക്ക് പ്രത്യേക പരിഗണന നൽകേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. എളുപ്പത്തിനു വേണ്ടി ശുദ്ധമായ പോളിമറുകളുടെയും, അല്പം മായം ചേർത്ത പോളിമറുകളുടെയും, ലായനികളിൽ ലയിപ്പിച്ചവയുടെയും സ്വഭാവം വെവ്വേറെ പരിഗണിക്കാം. പോളിമറുകളുടെ തന്മാത്രാസവിശേഷതകൾ മനസ്സിലാക്കണമെങ്കിൽ പോളിമർ ലായനികളെപ്പററി പഠിക്കേണ്ടതായിട്ടുണ്ട്. ബൾക്ക് പോളിമറുകളുടെ പെരുമാററ രീതി പ്രാധാന്യമർഹിക്കുന്നു. കാരണം ഈ രൂപത്തിലാണ് മിക്ക പോളിമറുകളും സാങ്കേതികമായി ഉപയോഗിക്കപ്പെടുന്നത്.

ലായനീഗുണധർമങ്ങൾ—തന്മാത്രാഭാരനിർണയം

പോളിമറുകളുടെ ഏററവും പ്രധാനപ്പെട്ട പ്രത്യേകത അവയുടെ തന്മാത്രാഭാരം സാധാരണ തന്മാത്രകളുടേതിനേക്കാൾ വളരെയേറെ മടങ്ങു വലുതാണെന്നുള്ളതാണ്. അതുകൊണ്ട് പോളിമറുകളുടെ തന്മാത്രാഭാരനിർണയം വളരെ പ്രാധാ

ന്യമർഹിക്കുന്നു; അതോടൊപ്പം പ്രായോഗികമായി വളരെ വിഷമകരമായതുമാണ്.

സാധാരണയായി തന്മാത്രാ ഭാരനിർണയത്തിനുപയോഗിക്കുന്നതു് മൂന്നു തരം തന്മാത്രസംഖ്യാ (Colligative) ഗുണധർമങ്ങളാണ്—ഹിമാങ്കപതനം (freezing point depression), ΔT; ബാഷ്പമർദപതനം (vapour pressure lowering), ΔP; ഓസ്മോസികമർദം (osmotic pressure), π. ഒരു നിശ്ചിതവ്യാപ്തം ലായനിയിലുള്ള ലീനതന്മാത്രകളുടെ നമ്പർ മാത്രം ആശ്രയിച്ചു നിൽക്കുന്നവയാണ് ഈ തന്മാത്രസംഖ്യാഗുണധർമങ്ങൾ. താപഗതിക സിദ്ധാന്തങ്ങളുപയോഗിച്ച് ഈ ഗുണധർമങ്ങളെ ലീനത്തിന്റെ *പ്രവർത്തനക്ഷമത*യുമായി ബന്ധിപ്പിക്കാൻ സാധിക്കും. നേർത്ത ലായനികളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം ഈ സമീകരണങ്ങൾ വളരെ ലളിതമാണ്:

$$\Delta T = (RT^2/\Delta H^\circ)a \qquad (4\text{—}1)$$

ഇവിടെ T = ശുദ്ധമായ ലായകത്തിന്റെ തിളനില അഥവാ ഹിമാങ്കം, R = ഗ്യാസ് സ്ഥിരാങ്കം, ΔH° = ലായകത്തിന്റെ പ്രമാണബാഷ്പനതാപം; അഥവാ പ്രമാണദ്രവീകരണതാപം, a = ലീനത്തിന്റെ പ്രവർത്തനക്ഷമത.

$$\Delta P = Pa \qquad (4\text{—}2)$$

ഇവിടെ P ലായകത്തിന്റെ ബാഷ്പമർദമാണ്;

$$\pi = (RT/V)a \qquad (4\text{—}3)$$

ഇവിടെ π ലായനിയുടെ ഓസ്മോസികമർദവും V ലായകത്തിന്റെ മോളാർ വ്യാപ്തവുമാണ്. ആദർശലായനികളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം പ്രവർത്തനക്ഷമതക്കു് പകരം മോൾഫ്രാക്‌ഷൻ ഉപയോഗിച്ചാലും മതി. അപ്പോൾ

$$a = \frac{\text{ലായകത്തിന്റെ തന്മാത്രാഭാരം}}{\text{ലായകത്തിന്റെ ഭാരം}} \times \frac{\text{ലീനത്തിന്റെ ഭാരം}}{\text{ലീനത്തിന്റെ തന്മാത്രാഭാരം}} \qquad (4\text{—}4)$$

മുമ്പു പറഞ്ഞ സമീകരണങ്ങളിൽ ഇതു് കൂട്ടിച്ചേർക്കുമ്പോൾ ലീനത്തിന്റെ തന്മാത്രാഭാരം ഓരോ സമീകരണത്തിലും ഹാരകമായി വരുന്നു. ചുരുക്കത്തിൽ ലീനത്തിന്റെ തന്മാത്രാഭാരം കൂടുമ്പോൾ ഹിമാങ്കത്തിലും ബാഷ്പമർദത്തിലും ഓസ്മോസികമർദത്തിലുമുള്ള വ്യതിയാനം കുറവായിരിക്കും. നൂറും ഒരു ലക്ഷവും വീതം തന്മാത്രാഭാരമുള്ള രണ്ടു യൗഗികങ്ങളുടെ 1% (ഭാരം അടിസ്ഥാനമാക്കി) ജലലായനികൾക്കുള്ള തന്മാത്രസാംഖ്യാ ഗുണധർമങ്ങൾ 4—1 പട്ടികയിൽ കൊടുത്തിട്ടുണ്ടു്. കുറഞ്ഞ തന്മാത്രാഭാരമുള്ള യൗഗികങ്ങളുടെ ഓസ്മോസിക മർദം കണക്കു കൂട്ടിയെടുക്കാമെങ്കിലും, വെറും നൂറു മാത്രം തന്മാത്രാഭാരമുള്ള ഒരു തന്മാത്രക്കു യോജിച്ച അർധപാർഗമ്യപടലം (Semi permeable membrane) ഉണ്ടാക്കിയെടുക്കുക പ്രായോഗികമായി മിക്കവാറും അസാധ്യമാണ്. ഇത്തരം യൗഗികങ്ങളുടെ തന്മാത്രാഭാരനിർണയത്തിനു് മറ്റുള്ള ഏതെങ്കിലുമൊരു രീതി ഉപയോഗിക്കുന്നതാണ് എളുപ്പം. ഭീമ തന്മാത്രാഭാരമുള്ള യൗഗികങ്ങളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം ആദ്യത്തെ മൂന്നു രീതികളും പ്രായോഗികമായി ഉപയോഗശൂന്യമത്രെ. അവയ്ക്കു് ഓസ്മോസിക മർദരീതി ഉപയോഗിക്കാം.

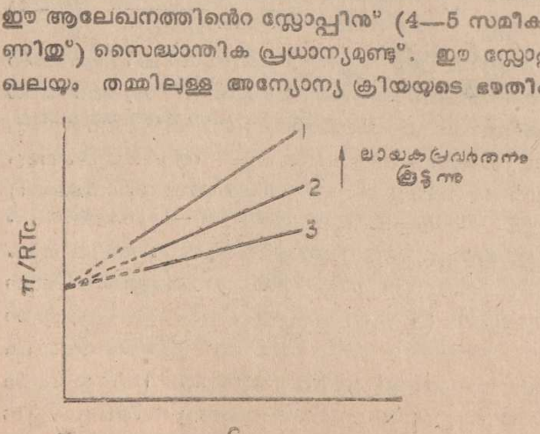
പട്ടിക (4—1). 1% ലായനിയുടെ തന്മാത്രസംഖ്യാ ഗുണധർമങ്ങളിൽ ലീന തന്മാത്രാഭാരത്തിന്റെ പ്രഭാവം

	തന്മാത്രാഭാരം	
	100	100,000
ഹിമാങ്കപതനം ($\triangle T$), °C	0.19	0.00019
തിളനില വർധനവ് ($\triangle T$), °C	0.05	0.00005
ആംശിക ബാഷ്പ മർദമാററം ($\triangle P/P$)	1.8×10^{-3}	1.8×10^{-6}
ഓസ്മോസികമർദം (π), സെ. മീ. ജലം	2550	2.55

ഇങ്ങനെ പോളിമർ ലായിനികളുടെ ഓസ്മോസിക മർദമുപയോഗിച്ചു കണക്കുകൂട്ടിയെടുക്കുന്ന തന്മാത്രാഭാരം ഒരു സംഖ്യാ ശരാശരിയായിരിക്കും. സമീകരണം 4—3 വഴി ലഭിക്കുന്ന തന്മാത്രാഭാരം ലായനിയുടെ സാന്ദ്രണത്തെക്കൂടി ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു എന്ന് എംപിറികമായി കാണിച്ചിട്ടുണ്ട്. ലീനത്തിന്റെ പ്രവർത്തനക്ഷമത സാന്ദ്രണവുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നതാണ് ഇതിനു കാരണം. താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സമീകരണം ഈ ദത്തങ്ങളെ പ്രതിനിധീകരിക്കുന്നു.

$$\pi = cRT/\overline{M}_n + Ac^2 \qquad (4\text{–}5)$$

ഇവിടെ c = ലീനത്തിന്റെ സാന്ദ്രണം (ഗ്രാം/ലിററർ), $\overline{M}_n$ = ലീനത്തിന്റെ സംഖ്യാശരാശരി തന്മാത്രാഭാരം. π/RTc-യ്ക്കെതിരെ c ആലേഖനം ചെയ്താൽ ചിത്രം 4—1 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന മാതിരി ഒരു നേർരേഖ ലഭിക്കും. ഇതിന്റെ അന്തഃഖണ്ഡം $1/\overline{M}_n$ ആയിരിക്കും. ലായനിയിലുള്ള പോളിമർ ശൃംഖലകളുടെ സാംഖ്യികീയ പരിഗണന വഴിയും 4—5 സമീകരണം വ്യുൽപ്പാദിപ്പിക്കാം. ഈ ആലേഖനത്തിന്റെ സ്ലോപ്പിനു (4—5 സമീകരണത്തിലെ A യ്ക്ക് തുല്യമാണിതു്) സൈദ്ധാന്തിക പ്രധാന്യമുണ്ട്. ഈ സ്ലോപ്പ് ലായകവും പോളിമർ ശൃംഖലയും തമ്മിലുള്ള അന്യോന്യ ക്രിയയുടെ ഭൗതികത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു.



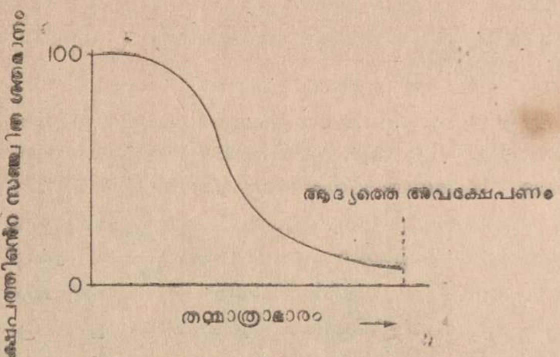
ചിത്രം 4—1. ഓസ്മോസിക മർദം

ലായകം പോളിമറിനെ നന്നായി ലയിപ്പിക്കാൻ ശക്തിയുള്ളതാണെങ്കിൽ ഇവ രണ്ടും തമ്മിലുള്ള അന്യോന്യക്രിയയും വളരെ ശക്തമായിരിക്കും. ഇവിടെ ആലേഖനത്തിന്റെ സ്ലോപ്പ് വളരെ കുത്തനെയുള്ളതായിരിക്കുന്ന (നേർരേഖ 1) തുകൊണ്ട് അനന്ത-തനുത

(infinite dilution)യിലേക്കുള്ള ബാഹ്യഗണനം കൂടുതൽ വിഷമകരമായിരിക്കും. ഇക്കാരണത്താൽ ലായകശക്തി വളരെക്കുറവുള്ള ലായകം (നേർരേഖ 3) ഉപയോഗിക്കുന്നതാണ് അഭിലഷണീയം.

കുറഞ്ഞ ലായകശക്തിയുള്ള ലായകത്തിന്റെ ഉപയോഗം പ്രത്യക്ഷത്തിൽ ഒരു വിരോധാഭാസമായിത്തോന്നാനിടയുണ്ട്. വാസ്തവത്തിൽ ഇതു 4—5 സമീകരണത്തിന്റെ പിന്നിലുള്ള സിദ്ധാന്തങ്ങൾക്കനുസൃതമായിട്ടുള്ളതാണ്. ഈ സിദ്ധാന്തത്തിന്റെ ഏറ്റം ലളിതമായ വ്യാഖ്യാനപ്രകാരം ഒരു ജാലിക ഘടന (latticework)യിലുള്ള, രാസബന്ധങ്ങൾകളാൽ കോർത്തിണക്കപ്പെട്ട, ബിന്ദുക്കളുടെ സമുച്ചയമാണ് പോളിമർ ശൃംഖല. ജാലിക ഘടനയിൽ സാംഖ്യികീയമായി സാധ്യമായിട്ടുള്ള അസംഖ്യം വിന്യാസങ്ങളിലേതെങ്കിലുമൊന്ന് പോളിമർ ശൃംഖലകൾ സ്വീകരിക്കാം. എന്നാൽ ശൃംഖലകൾ തമ്മിലുള്ള അന്യോന്യക്രിയ ഇവിടെ കണക്കിലെടുത്തിട്ടില്ല. അതുകൊണ്ട് ഈ സിദ്ധാന്തം അനന്തതനുത ലായനികൾക്കാണ് കൂടുതൽ അനുയോജ്യമായിട്ടുള്ളത്. വളരെ നേർത്ത ലായനികളിൽ നടത്തുന്ന മാപനങ്ങൾ ശരിയായിരിക്കുകയില്ലതാനും. അതുകൊണ്ട് സാമാന്യം സാന്ദ്രണമുള്ള ലായനികളിലെ മാപനങ്ങളെ അനന്തതനുതയിലേക്കു ബാഹ്യഗണനം നടത്തേണ്ടതു് ആവശ്യമായിത്തീരുന്നു. സാമാന്യം സാന്ദ്രണമുള്ള ലായനികളിൽ പോളിമർ ശൃംഖലകൾ കെട്ടുപിണഞ്ഞു കിടക്കുന്നതു കൊണ്ട് ശൃംഖലകൾ തമ്മിലുള്ള അന്യോന്യക്രിയ അവഗണിക്കാനും പാടില്ല. ഈ കഴഞ്ഞ പ്രശ്നങ്ങൾക്ക് തൃപ്തികരമായ ഉത്തരം കണ്ടുപിടിക്കുക എന്നതു് വിപുല സാധ്യതകളുള്ള ഒരു ഗവേഷണമണ്ഡലമാണ്.

അംശീകരണം: വളരെ കുറഞ്ഞ ലായകശക്തിയുള്ള ലായകമാണുപയോഗിക്കുന്നതെങ്കിൽ പോളിമർ ഒട്ടും തന്നെ ലയിക്കുകയില്ല. അതായതു്, ശക്തമായ ലായകത്തിൽ ലയിപ്പിച്ച ഒരു പോളിമറിലേക്ക് തീരെ ലായകശക്തിയില്ലാത്തതോ അഥവാ അലായകം തന്നെയോ ചേർക്കുകയാണെങ്കിൽ കുറച്ചു പോളിമർ അവക്ഷേപമായി പുറത്തുവരും. അങ്ങിനെ ആദ്യം പുറത്തു വരുന്ന പോളിമറിന്റെ തന്മാത്രാഭാരം പ്രാരംഭത്തിൽ ഉണ്ടായിരുന്ന പോളിമറിന്റെ സംഖ്യാശരാശരി തന്മാത്രാഭാരത്തേക്കാൾ കൂടുതലായിരിക്കുമെന്ന് തെളിയിച്ചിട്ടുണ്ട്. ഈ തത്വമുപയോഗിച്ച് പോളിമർ സാമ്പിളിനെ അംശീകരിക്കുവാനു സാധിക്കുന്നു. അങ്ങനെ തന്മാത്രാഭാരവിതരണത്തിൽ നേരിയ അന്തരമെങ്കിലുമുള്ള ഉപസാമ്പിളുകളെ അംശീകരിച്ചെടുക്കാൻ കഴിയും. ഈ ഉപസാമ്പിളുകളുപയോഗിച്ച് തന്മാത്രാഭാരത്തിന്റെ ഒരു സമാകല വിതരണവക്രം ഉണ്ടാക്കാം (ചിത്രം 4—2). ഈ സമാകല വിതരണവക്രത്തിൽ നിന്നും ചിത്രം 1—2 ൽ കൊടുത്തിട്ടുള്ള വിഭേദക വിതരണവക്രം (*differential* distribution curve) നിർമിക്കുന്നു.

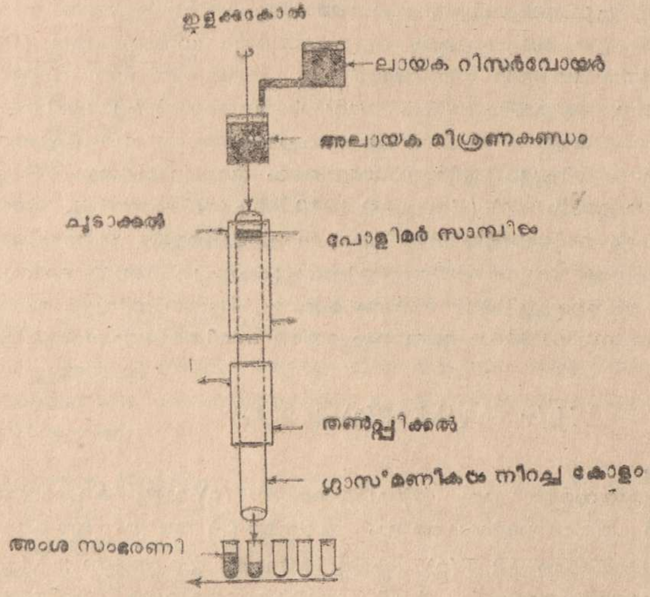


ചിത്രം 4-2 ആംശിക അവക്ഷേപണം

തുടർച്ചയായോ, വിവിധ ഘട്ടങ്ങളിലായോ, അംശീകരണം നടത്താം. ഒരുനല്ല ലായകത്തിലുള്ള പോളിമറിന്റെ ലായനിയിലേക്ക് ഒരു നിശ്ചിത താപനിലയിൽ ഏതെങ്കിലുമൊരു അലായകം അഥവാ തീർത്തും ദുർബലമായ ലായകം കുറേശ്ശയായി ചേർക്കുമ്പോൾ പല ഘട്ടങ്ങളിലായി അംശീകരണം നടക്കുന്നു. ലായനി കലങ്ങിയതായി കാണപ്പെടുമ്പോൾ ലായകമൊഴിക്കുന്നതു് നിർത്തിയിട്ട് രണ്ടു പ്രാവസ്ഥകളെയും വേർതിരിക്കുന്നു. ഇവയിലൊരു പ്രാവസ്ഥ പോളിമർ—സമ്പുഷ്ടമായിരിക്കും. ഇതാണു് അവക്ഷേപിത പ്രാവസ്ഥ. ഇതിൽ ലായകം, അലായകം, ലായനിയിൽ ഉള്ളതിനേക്കാൾ അധികം ഭാരമുള്ള പോളിമർ തന്മാത്രകൾ, എന്നിവ അടങ്ങിയിട്ടുണ്ടു്. ഇങ്ങനെ അവക്ഷേപിക്കപ്പെടുന്ന പോളിമർ ഉണക്കി അതിന്റെ തൂക്കം കാണുന്നു. അലായകം വീണ്ടും ചേർക്കുമ്പോൾ അല്പം കൂടെ കുറഞ്ഞ തന്മാത്രാഭാരമുള്ള ഉപസാമ്പിളുകൾ അവക്ഷേപിക്കപ്പെടും. തൂക്കം കണ്ട ശേഷം ഓരോ ഉപ സാമ്പിളും തന്മാത്രാഭാരനിർണയത്തിനു് വിധേയമാകുന്നു. ഇങ്ങനെ കിട്ടുന്ന മൂല്യങ്ങളുപയോഗിച്ച് ചിത്രം 4—2 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതു പോലെ ഒരു വിതരണവക്രം ഉണ്ടാക്കിയെടുക്കാം.

ഈ രീതിയിൽ പല പ്രായോഗിക വൈഷമ്യങ്ങളുമുണ്ടു്, എന്നിരുന്നാലും ഏതാണ്ടിതേ തത്വങ്ങളുപയോഗിച്ച് വളരെ സുഗമമായി തുടർച്ചയായ അംശീകരണം നടത്താം. ഉദാഹരണമായി ചിത്രം 4—3 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന പ്രകാരം ഗ്ലാസ് മണികളുടെ ഒരു കോളത്തിനു് ഏറ്റവും മുകളിൽ ഖരപോളിമർ എടുക്കുക. കോളത്തിന്റെ മുകൾ ഭാഗം ചൂടാക്കുകയും താഴ്ഭാഗം തണുപ്പിക്കുകയും ചെയ്യുക. ആദ്യമായി പോളിമർ സാമ്പിളിൽ കൂടി അലായകം കടത്തിവിടുന്നു. ക്രമേണ ഈ അലായകത്തിൽ ഒരു ലായകം കൂടെ കുറേശ്ശയായി ചേർക്കുന്നു. ഏറ്റവും കുറഞ്ഞ തന്മാത്രാഭാരമുള്ള പോളിമർ ആദ്യം ലയിക്കുന്നു. ഉയർന്ന താപനിലയിലാണു് ഈ ലയനം നടക്കുന്നതു്. ഈ ഭാഗം കോളത്തിന്റെ തണുത്ത ഭാഗത്തു് എത്തുമ്പോൾ പോളിമർ അവിടെ വീണ്ടും അവക്ഷേപിക്കപ്പെടുന്നു. കൂടുതൽ ശക്തമായ ലായകം എത്തിച്ചേരുന്നതു വരെ പോളിമർ അവിടെ തങ്ങിനിൽക്കും. ഈ വിധത്തിൽ തുടർച്ചയായി ലയിച്ചും വീണ്ടും അവക്ഷേപി

ക്കപ്പെട്ടും താഴേക്ക വരുന്ന ഓരോ അംശവും പ്രത്യേകമായി ശേഖരിക്കാം. ഇങ്ങനെ തുടർച്ചയായ ലയനവും പുന:അവക്ഷേപണവും വഴി പോളിമറിനെ തന്മാത്രാഭാര വ്യത്യാസമനുസരിച്ച് പല അംശങ്ങളായി വേർതിരിക്കാം. അവക്ഷേപണ വർണരേഖനം (Precipitation chromatography) എന്നാണിതിനു പറയുന്നത്. കോളത്തിന്റെ അടിയിൽ ഓട്ടോമാററിക്കായി ശേഖരിക്കപ്പെടുന്ന പോളിമർ സാമ്പിളുകൾ വേർതിരിച്ചെടുത്ത് അവയുടെ തൂക്കവും തന്മാത്രാഭാരവും നിർണയിക്കുന്നു.



ചിത്രം 4-8. അംശീകരണ കോളം

മേൽ വിവരിച്ച പ്രകാരമുള്ള തന്മാത്രാഭാര വിതരണവക്രങ്ങളുപയോഗിച്ച് പോളിമറീകരണ പ്രവർത്തനങ്ങളുടെ ബലഗതികം പഠിക്കാം. ഈ പഠനങ്ങളിൽ നിന്നും ഇത്തരം പ്രക്രിയയുടെ മെക്കനിസവും രസതന്ത്രവും മനസ്സിലാക്കി അവയെ ആവശ്യാനുസരണം നിയന്ത്രണ വിധേയമാക്കുവാൻ സാധിക്കുന്നു. ഇതിനു് പല മാർഗങ്ങളും നിർദേശിച്ചിട്ടുണ്ട്. സംഖ്യാശരാശരിയും ഭാരശരാശരിയും അറിഞ്ഞാൽ അതിൽ നിന്നും തന്മാത്രാഭാരവിതരണ വക്രങ്ങളെ സംബന്ധിച്ച പല വിവരങ്ങളും ഗ്രഹിക്കാം. ഇതിന്ന് പൂർണമായ വിതരണ വക്രത്തിന്റെ ആവശ്യവുമില്ല. തന്മാത്രസംഖ്യാ ഗുണധർമങ്ങളിൽ നിന്നും സംഖ്യാ ശരാശരി തന്മാത്രാ

ഭാരം ലഭിക്കും. സാമ്പിളിന്റെ ഭാരശരാശരി തന്മാത്രാഭാരത്തെ ആശ്രയിച്ചുള്ള മററു മാർഗങ്ങളും നിർദേശിച്ചിട്ടുണ്ട്.

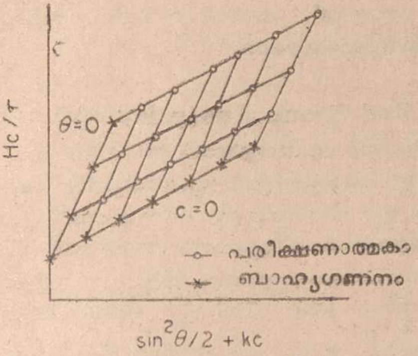
പ്രകാശപ്രകീർണനം: പോളിമറുകളുടെ ഭാരശരാശരി തന്മാത്രാഭാരം കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനു് ഏററവുമധികമുപയോഗിക്കുന്ന മാർഗം പ്രകാശപ്രകീർണനമാണു്. 19–ാം ശതകത്തിൽ റെയിലിപ്രഭു (Lord Rayleigh) നടത്തിയ പഠനങ്ങളെ ആധാരമാക്കിയാണു് ഈ രീതി ആവിഷ്കരിച്ചിരിക്കുന്നതു്. ആദർശപരമായ വാതകങ്ങൾ പൂർണമായും സുതാര്യങ്ങളല്ലെന്നും അവയ്ക്കു് കുറെയൊക്കെ കലക്കം അതായതു് പ്രകാശപ്രകീർണനം നടത്താനുള്ള കഴിവു് ഉണ്ടെന്നും അദ്ദേഹം മനസ്സിലാക്കി. ഈ കലക്കമാകട്ടെ വാതകത്തിന്റെ ധ്രുവണക്ഷമത (Polarizability), പ്രകാശത്തിന്റെ തരംഗദൈർഘ്യം, വാതകത്തിന്റെ സാന്ദ്രണം എന്നീ ഘടകങ്ങളെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കും. ദ്രവപദാർഥങ്ങളിൽ പ്രകാശീയ–ഏകാത്മകതക്കു് ഭംഗം വരുത്തുന്ന താപീയ ഏററക്കുറച്ചിലുകളെ സംബന്ധിച്ച പഠനങ്ങളിൽ നിന്നും റെയിലിപ്രഭുവിന്റെ സിദ്ധാന്തങ്ങൾ ദ്രവപദാർഥങ്ങൾക്കും ബാധകമാണെന്നു് ഐൻസ്റ്റയിൻ (Einstein) 1910–ൽ ചൂണ്ടിക്കാണിച്ചു. ലായനികളുടെ കാര്യത്തിൽ സാന്ദ്രണത്തിലുള്ള ഏററക്കുറച്ചിലുകളെയും കണക്കിലെടുക്കണം, ഇങ്ങനെ നോക്കുമ്പോൾ ലായനികളിലെ പ്രകാശപ്രകീർണനം ഓസ്മോസിക മർദവുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നുവെന്നു കാണാം, ലായനിയിലുള്ള മഹാപോളിമറുകളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം താഴെപ്പറയുന്ന സമീകരണമുപയോഗിച്ചാൽ മതി:

$$Hc/\tau = 1/\overline{M}_w P(\theta) + 2\,Ac \qquad (4\text{—}6)$$

പതനകിരണവുമായി ഒരു നിശ്ചിത കോണി (θ) ലുള്ള കലക്കമാണു് τ; ഒരു നിശ്ചിത തരംഗദൈർഘ്യത്തിലും സാന്ദ്രണ (c) ത്തിലും ഈ വ്യൂഹത്തിനുള്ള ഒരു സ്ഥിരാങ്കമാണു് H; $P(\theta)$, കോണിന്റെ ഒരു ഫലനമാണു്; $\overline{M}_w$ ഭാരശരാശരി തന്മാത്രാഭാരമാണു്. 4—5 സമീകരണത്തിലുള്ള സ്ഥിരാങ്കം തന്നെയാണു് A.

പോളിമർ ലായനികളുടെ പ്രകാശപ്രകീർണനത്തിന്റെ മാപനം പരീക്ഷണപരമായി ഒരു വലിയ പ്രശ്നം ആകുന്നതിനുള്ള കാരണം പശ്ചാത്തല പ്രകീർണനമാണു്. ആകയാൽ അതു് പരമാവധി കുറക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. ആദർശപരമായി പറഞ്ഞാൽ ശുദ്ധമായ ലായകത്തിന്റെ പ്രകീർണനത്തിൽ നിന്നും വ്യത്യാസമില്ലാത്ത രീതിയിൽ ഇതിനെ ക്രമീകരിക്കണം.ധൂളീകണങ്ങളെല്ലാം മാററുന്ന ഒരു ഫിൽട്ടരണം വഴി ഇതു് സാധിക്കാവുന്നതാണു്. 4—6 സമീകരണം നേർത്ത ലായനികൾക്കു മാത്രമേ ബാധകമാകുന്നുള്ളു. ഇതിലുള്ള $P(\theta)$ എന്ന പദം ലായനിയിലുള്ള തന്മാത്രകളുടെ ആകൃതിയെക്കൂടെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ഈ രണ്ടു വൈഷമ്യങ്ങളും തരണം ചെയ്യേണ്ടതായിട്ടുണ്ടു്. അതായതു് ഓസ്മോസിക മർദ

ത്തിലെപ്പോലെ അനന്തതന്തയിലേക്കും ശൂന്യകോണിലേക്കുമുള്ള (ഇവിടെ $P_\theta = 1$ ആയിരിക്കും) ഒരു ഇരട്ട ബാഹ്യഗണനം ആവശ്യമായി വരുന്നു. ചിത്രം 4-4 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന പ്രകാരം ഒരു 'സിം ആലേഖ' (Zimm plot) ഉപയോഗിച്ച് ഈ ഇരട്ടവര ബാഹ്യഗണനം സാധിക്കാം. ഇവിടെ k ഒരു സേച്ഛ സ്ഥിരാങ്കമാണ്.



ചിത്രം 4-4. പ്രകാശപ്രകീർണനം

ഈ പൂജ്യകോണ—പൂജ്യസാന്ദ്രണ അന്തഃഖണ്ഡത്തിൽ (intercept) നിന്നും ഭാരശരാശരി തന്മാത്രാഭാരം കണ്ടുപിടിക്കാം. പൂജ്യകോണരേഖയുടെ ചരുവിൽ നിന്നും 4-6 സമീകരണത്തിലുള്ള A യുടെ മൂല്യം ലഭിക്കുന്നു. പോളിമറും ലായകവും തമ്മിലുള്ള അന്യോന്യക്രിയയുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്ന ഈ പരിമാണം ലായനിയുടെ താപഗതികപഠനത്തിന് വളരെ സഹായകമാണ്. പൂജ്യസാന്ദ്രണരേഖയുടെ ചരുവിൽ നിന്നും ലായനിയിലുള്ള പോളിമർ ശൃംഖലകളുടെ (radius of gyration) ഗിറേഷൻ ത്രിജ്യ നിർണയിക്കാം. അങ്ങനെ ഈ മാർഗം വളരെ സങ്കീർണമായിത്തോന്നാമെങ്കിലും, ഇതിൽനിന്ന് വിലപ്പെട്ട പല വിവരങ്ങളും ലഭിക്കുന്നുണ്ട്.

നിജ ശ്യാനത (Intrinsic Viscosity): തന്മാത്രാഭാര നിർണയത്തിനുള്ള മററു രീതികളെക്കുറിച്ച് വളരെ വിശദമായി ഉയർന്ന നിലവാരത്തിലുള്ള പുസ്തകങ്ങൾ പ്രതിപാദിക്കുന്നുണ്ട്. എന്നാൽ ഏതൊരു പ്രാരംഭ ചർച്ചയിലും എടുത്തുപറയാവുന്ന ഒരു ലളിതമായ രീതിയെക്കുറിച്ച് ഇവിടെ ചർച്ച ചെയ്യാം. അനന്തമായി നേർത്ത ലായനിയിലുള്ള പോളിമറിന്റെ നിജശ്യാനതയും $[\eta]$, സംഖ്യാശരാശരി തന്മാത്രാഭാരവും തമ്മിൽ താഴെക്കാണിച്ചിരിക്കുന്ന പ്രകാരം ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു.

$$[\eta] = K(\overline{M}_n)^a \qquad (4\text{–}7)$$

ഒരു നിശ്ചിത പോളിമർ ലായകവ്യൂഹത്തെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം ഒരു നിശ്ചിത താപനിലയിൽ K യും a യും സ്ഥിരാങ്കങ്ങളാണ്. ശ്യാനതാമാപിയുപയോഗിച്ച് 4–8 സമീകരണത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന പ്രകാരം ലായനിയുടെ വിശിഷ്ട ശ്യാനത (specific viscosity) η_{sp}, അളക്കുവാൻ സാധിക്കും.

$$\eta_{sp} = t/t' - 1 \qquad (4\text{–}8)$$

ഇവിടെ t എന്നതു് c സാന്ദ്രണമുള്ള ലായനിയുടെയും t' ശുദ്ധമായ ലായകത്തിന്റെയും പ്രവാഹസമയങ്ങളാണു്. η_{sp}/c ക്കെതിരെ c ആലേഖനം ചെയ്താൽ കിട്ടുന്ന നേർരേഖയുടെ അന്തഃഖണ്ഡം $[\eta]$ ആണു്. ഓസ്മോമർദരീതിയോ മററോ ഉപയോഗിച്ചു് കുറെയധികം സാമ്പിളുകളുടെ സംഖ്യാശരാശരി തന്മാത്രാഭാരവും ഓരോന്നിന്റെയും തനതു് ശ്യാനതയും നിർണയിക്കാമെങ്കിൽ 4–7 ഒരു അംശാങ്കന (calibration) സമീകരണമായി ഉപയോഗിക്കാം. തന്മാത്രാഭാരനിർണയത്തിനുള്ള വളരെ ലളിതമായ ഒരു രീതിയാണിതു്. കൺട്രോൾ ലാബറട്ടറികളിലുള്ള നിത്യേന ജോലികൾക്കു് ഇതു് വളരെ സഹായകമാണു്.

അഗ്രഗ്രൂപ്പ് വിശ്ലേഷണം (End Group Analysis): മേൽ വിവരിച്ച രീതികളുപയോഗിച്ചാൽ പോളിമറിന്റെ തന്മാത്രാഭാരം നിർണയിക്കാമെന്നതിനു് പുറമെ പോളിമറുകളുടെ ലയനസിദ്ധാന്തങ്ങളുടെ പ്രാധാന്യമർഹിക്കുന്ന പല വിവരങ്ങളും ലഭിക്കും. എന്നാൽ ഈ രീതികൾക്കു് സൈദ്ധാന്തികമായ പല പോരായ്മകളുമുണ്ടു്. വിശ്ലേഷണപരമായി ഇതൊട്ടും തന്നെ അഭിലഷണീയമല്ല. അതുകൊണ്ടു് അഗ്രഗ്രൂപ്പ് വിശ്ലേഷണത്തെ അടിസ്ഥാനമാക്കി തന്മാത്രാഭാരനിർണയത്തിനുള്ള പല നിരപേക്ഷ രീതികളും കണ്ടുപിടിച്ചിട്ടുണ്ടു്.

സംഘനന പോളിമറുകളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം തന്മാത്രാഭാരം പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിൽ സംബന്ധിക്കാത്ത ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പുകളുടെ എണ്ണത്തിനാനുപാതികമായിരിക്കുമെന്നു് നാം കണ്ടുകഴിഞ്ഞു. സങ്കലന പോളിമറുകളിൽ ഓരോ ശൃംഖലയിലും ഒരു പ്രാരംഭക അംശങ്ങൾ വീതമുണ്ടായിരിക്കും (ശൃംഖലാ കൈമാററം വഴിയുള്ള പോളിമറീകരണങ്ങൾക്കിതു് ബാധകമല്ല). രണ്ടു ശൃംഖലകളുടെ സംയോജനം വഴിയാണു് ശൃംഖലാവളർച്ച അവസാനിക്കുന്നതെങ്കിൽ ഓരോ ശൃംഖലയിലും രണ്ടു പ്രാരംഭ അംശങ്ങൾ വീതം കാണും. അങ്ങനെ നോക്കുമ്പോൾ സങ്കലന പോളിമറുകളിലെ പ്രാരംഭക അംശങ്ങളുടെയോ സംഘനന പോളിമറുകളിലെ പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിൽ പങ്കെടുക്കാത്ത ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പുകളുടെയോ സാന്ദ്രണത്തിൽ നിന്നും ശൃംഖലാഗ്രങ്ങളുടെ മോൾ–അംശം കണ്ടുപിടിക്കാമെങ്കിൽ അതുപയോഗിച്ചു് നിരപേക്ഷമായി തന്മാത്രാഭാരം നിർണയിക്കാൻ സാധിക്കും. തത്വത്തിൽ വളരെ ലളിതമായിത്തോന്നാമെങ്കിലും ഈ രീതി പ്രാവർത്തികമാക്കാൻ പല വിഷമങ്ങളുമുണ്ടു്. അവ താഴെ പറയുന്നവയാണു്.

1. 1000 പോം. ഡിഗ്രിയുള്ള ഒരു മഹാപോളിമറിനു് രണ്ടു് അഗ്രഗ്രൂപ്പുകളാണുള്ളതു്. 5 ശതമാനം സാന്ദ്രണമുള്ള ലായനിയുണ്ടാക്കിയാൽ തന്നെയും അഗ്രഗ്രൂപ്പുകളുടെ സാന്ദ്രണം പതിനായിരത്തിനു് ഒന്നു് എന്ന തോതിൽ മാത്രമായിരിക്കും. ഇത്ര കുറഞ്ഞ സാന്ദ്രണത്തിൽ പരീക്ഷണങ്ങൾ നടത്തണമെങ്കിൽ അതിസൂക്ഷ്മമായ വിശ്ലേഷണമുറകൾ ആവശ്യമാണു്.

2. ലായനിയുണ്ടാക്കുമ്പോൾ പോളിമർ ശൃംഖലകൾ മുറിഞ്ഞു പോകാതെയും, ഏററവും ചെറിയവയും ഏററവും വലിയവയുമായ ശൃംഖലകൾ നഷ്ടപ്പെടാതെയും പ്രത്യേകം സൂക്ഷിക്കണം.

3. ഓരോ ശൃംഖലയിലുമുള്ള പ്രാരംഭക അംശങ്ങളുടെ അഥവാ, ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പുകളുടെ എണ്ണം മുൻകൂട്ടി അറിയേണ്ടതായിട്ടുണ്ട്. ഉയർന്ന തോതിൽ ശൃംഖല ശാഖ ഉത്പാദനമോ, ശൃംഖലാ കൈമാററമോ, ശൃംഖല അവസാനിക്കുത്തക്ക പ്രവർത്തനങ്ങളോ നടന്നിട്ടുണ്ടെങ്കിൽ കൃത്യമായ തന്മാത്രാഭാരം നിർണയിക്കാൻ സാധ്യമല്ല. ഇത്തരം സാഹചര്യങ്ങളിൽ ഭൗതിക രീതികളുപയോഗിച്ചുള്ള തന്മാത്രാഭാരനിർണയമായിരിക്കും കൂടുതൽ അഭിലഷണീയം.

ഇങ്ങനെ പല വൈഷമ്യങ്ങളുമുണ്ടെങ്കിലും അഗ്രഗ്രൂപ്പ് വിശ്ലേഷണം വഴി പല പോളിമറുകളുടെയും ശരിയായ തന്മാത്രാഭാരം നിർണയിച്ചിട്ടുണ്ട്. ഉദാഹരണമായി പോളിഅമൈഡിലുള്ള ഉപയോഗിക്കപ്പെടാത്ത അമിനോ അഗ്രഗ്രൂപ്പുകളുടെ സാന്ദ്രണം വളരെ സൂക്ഷ്മമായ പൊട്ടൻഷ്യോമീററർ ഉപയോഗിച്ച് കണ്ടുപിടിക്കാം. മെററാ–ക്രെസോളിൽ ലയിപ്പിച്ച പോളിമറും മെഥനോളിൽ ലയിപ്പിച്ച പെർക്ലോറിക് ആസിഡും തമ്മിലുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിൻെറ അന്ത്യ പോയിൻറ് (end point) പൊട്ടൻഷ്യോമീററർ ഉപയോഗിച്ച് കാണുന്നതു് നന്നായിരിക്കും.

റേഡിയോ ആക്ടീവതയുള്ള C^{14} ഉൾക്കൊള്ളുന്ന ബെൻസോയിൽ പെറോക്സൈഡ് പ്രാരംഭകമായുപയോഗിച്ച് സ്റ്റൈറീൻെറ പോളിമറീകരണം നടത്താവുന്നതാണ്. ശൃംഖലകൾ തമ്മിലുള്ള സംയോജനങ്ങൾ മാത്രമേ ഇവിടെ ശൃംഖലാ വളർച്ചയ്ക്ക് വിരാമമിടാനുള്ളു. ഈ പോളിമർ വേർതിരിച്ചെടുത്തു് (ചെറിയ തന്മാത്രകൾ നഷ്ടപ്പെടാതെ പ്രത്യേകം സൂക്ഷിക്കണം) അതിൻെറ റേഡിയോ ആക്ടീവത അളക്കുക. ആരംഭത്തിലുപയോഗിച്ച ബെൻസോയിൽ പെറോക്സൈഡിൻെറ അവശിഷ്ട ആക്ടീവത അറിയാമെങ്കിൽ അതുപയോഗിച്ച് പോളിമറിലുള്ള പ്രാരംഭക അംശങ്ങളുടെ സാന്ദ്രണം നിർണയിക്കാം. അങ്ങനെ എളുപ്പത്തിൽ തന്മാത്രാഭാരം കണക്കുകൂട്ടാം.

പോളിമർ ലായനികളുടെ താപഗതികം: ഇതുവരെയുള്ള വിവരണങ്ങളിൽ നിന്നും പോളിമറുകളുടെ ലായനീഗുണധർമങ്ങളെപ്പററി ചില നിഗമനങ്ങളിൽ എത്തിച്ചേരാൻ കഴിയും. നേർത്ത പോളിമർ ലായനികൾപോലും വളരെ ശ്യാനമായിരിക്കും എന്നുള്ളതാണ് ഇവയ്ക്കുള്ള ഒരു സവിശേഷത. ശ്യാനതയുടെ പരിമാണാത്മകപഠനങ്ങളിൽ നിന്നും പോളിമർ ശൃംഖലകൾ വളരെ നമ്യമാണെന്ന് (flexible) അറിയുന്നു. സാന്ദ്രമായ ലായനികളിൽ നീളമേറിയ ഈ നമ്യ ശൃംഖലകൾ കൂടിക്കുഴഞ്ഞു കെട്ടുപിണഞ്ഞു കിടക്കുകയാണ്. ഈ കെട്ടുപിണയൽ കാരണമാണ് ലായനിയുടെ ശ്യാനത വളരെ കൂടിയിരിക്കുന്നതു്.

മിക്ക ലായകങ്ങളിലും പോളിമറുകളുടെ ലയനതാപം വളരെക്കുറവാണെന്നുള്ളതാണ് മറെറാരു വസ്തുത. എന്നിരിക്കിലും ലായകവും പോളിമറും തമ്മിലു

ഉയർന്ന തോതിൽ അന്യോന്യക്രിയ നടക്കാറുണ്ട്. (4–5, 4–6 സമീകരണങ്ങളിലുള്ള A പരാമീററർ ഈ അന്യോന്യക്രിയയുടെ അളവിനെ കുറിക്കുന്നു). നീളമേറിയ പോളിമർ ശൃംഖലകളും ചെറിയ ലായക തന്മാത്രകളും തമ്മിൽ ചേർക്കുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന എൻട്രോപി വ്യതിയാനങ്ങളോ ക്രമമാത്രയോ (ഡിഗ്രി ഓഫ് ഓർഡർ) ആണിതിനു് കാരണം. ഈ എൻട്രോപിയെ സംബന്ധിച്ചുള്ള സാംഖ്യികീയ പരിഗണനകളാണ് പോളിമറുകളുടെ ലയനസിദ്ധാന്തങ്ങളുടെ അടിസ്ഥാനം. പല 'ഏകദേശന'ങ്ങളുമുൾക്കൊള്ളുന്നതിനാൽ ഈ സിദ്ധാന്തങ്ങളൊന്നും തന്നെ പൂർണമല്ലെന്നു പറയേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. എങ്കിലും ഈ സിദ്ധാന്തങ്ങളുടെ സഹായത്തോടെ പോളിമറുകളുടെ ലായനീഗുണധർമങ്ങളെ ഏറെക്കുറെ വിശദീകരിക്കാം. ഉദാഹരണമായി മിക്ക പോളിമറുകളും ഉയർന്ന താപനിലകളിൽ ശക്തി കുറഞ്ഞ ലായകങ്ങളിലും നന്നായി ലയിക്കുന്നു. ലയനം എന്ന പ്രക്രിയ അതോടനുബന്ധിച്ചുള്ള സ്വതന്ത്ര ഊർജവ്യതിയാനത്തെ ($\triangle G$) ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. $\triangle G = \triangle H - T\triangle S$ എന്ന സമീകരണം നോക്കുകയാണെങ്കിൽ ഇതു കൂടുതൽ വ്യക്തമാകും. സാധാരണയായി താപത്തിന്റെ പ്രവർത്തനഫലം ($\triangle H$) അല്പമായി പോസിററീവ് ആയിരിക്കുന്നതുകൊണ്ട് എൻട്രോപി വ്യതിയാന ($\triangle S$) ങ്ങളാണ് ഈ പ്രക്രിയയെ യഥാർഥത്തിൽ നിയന്ത്രിക്കുന്നതു്. ഈ പ്രതിപ്രവർത്തനം താപഗതികമായി സാധ്യമാകണമെങ്കിൽ $\triangle G$ നെഗററീവ് ആയിരിക്കണം. അതായതു് $\triangle S$ പോസിററീവ് ആയിരിക്കണമെന്നു ചുരുക്കം. മുൻപ് പറഞ്ഞ സാംഖ്യികീയ പരിഗണനകളുപയോഗിച്ച് ഇതു് മുൻകൂട്ടി പറയാൻ സാധിക്കും. താപനില ഉയരുമ്പോൾ $T\triangle S$-ന്റെ മൂല്യം വർധിക്കുന്നു. അങ്ങനെ ലയനം താപഗതികമായി സുസാധ്യമായിത്തീരുന്നു.

ഒരു ശതമാനമോ അതിൽ കുറവോ സാന്ദ്രണമുള്ള ലായനികളെ മാത്രം അടിസ്ഥാനമാക്കിയാണ് മേല്പറഞ്ഞ വിവരണങ്ങൾ കൊടുത്തിട്ടുള്ളതു്. ലായനിയുടെ സാന്ദ്രണം കൂടുമ്പോൾ പോളിമറും ലായകവും തമ്മിലുള്ള അന്യോന്യക്രിയയുടെ പ്രാധാന്യം കുറയുകയും അതേ സമയം പോളിമർ തന്മാത്രകൾ തമ്മിലുള്ള അന്യോന്യക്രിയകളുടെ പ്രാധാന്യം വർധിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ബൾക്ക് പോളിമറുകളെ പററി പഠിക്കുമ്പോൾ ഇതു കൂടുതൽ വ്യക്തമാകും.

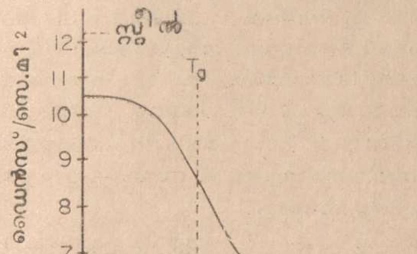
ബൾക്ക് ഗുണധർമങ്ങൾ

വിവിധ പ്ലാസ്റ്റിക് വസ്തുക്കളുടെ സ്വഭാവ വിശേഷങ്ങൾ ഏവർക്കും സുപരിചിതമാണല്ലോ. പോളിഎഥിലീൻ അർധദൃഢവും നമ്യവുമാണ്; പോളിസ്റ്റൈറീൻ ഒട്ടും തന്നെ വഴക്കമില്ലാത്തതും പൊട്ടിപ്പോകുന്നതുമാണ്; റബ്ബറാകട്ടെ വളരെ നമ്യവും അഭംഗുരവുമാണ്. സാധാരണ താപനിലകളിലുള്ള ഗുണധർമങ്ങളാണ് മേൽ വിവരിച്ചതു്. എന്നാൽ $-40°C$ അഥവാ $-50°C$ യിലുള്ള റബ്ബറിന്റെയും തിളയ്ക്കുന്ന വെള്ളത്തിലെ പോളിസ്റ്റൈറീന്റെയും ഗുണധർമങ്ങൾ തികച്ചും വിഭിന്നങ്ങളാണെന്നു കാണാവുന്നതാണ്. ഈ താപനിലകളിൽ ഇവയ്ക്കു് വേറെ വിശേഷണങ്ങൾ ഉപയോഗിക്കേണ്ടതായുണ്ട്. 'മോഡ്ലസ്' എന്ന പേരിലറി

യപ്പെടുന്ന ഒരു ബലകൃത ഗുണധർമത്തെ ആധാരമാക്കിയാണ് ഈ വിശേഷണങ്ങൾ തെരഞ്ഞെടുക്കുന്നത്. വലിവിലും അപരൂപണത്തിലും സമ്മർദനത്തിലുമുള്ള മോഡ്ഉലസ് യഥാക്രമം E, G, B എന്നീ ചിഹ്നങ്ങളാൽ അറിയപ്പെടുന്നു. പ്രയോഗിക്കുന്ന പ്രതിബലവും (applied stress) പരിണത വികൃതിയും (resultant strain) തമ്മിലുള്ള അനുപാതമാണ് മോഡ്ഉലസ്.

ഒരു ആദർശഎലാസ്റ്റിക വസ്തുവിന്റെ എലാസ്റ്റികമോഡ്ഉലസ് അളക്കുക വളരെ എളുപ്പമാണ്. സാമ്പിളിൽ ഒരു വലിവു പ്രതിബലം (tensile strength) പ്രയോഗിച്ചിട്ട് ദൈർഘ്യത്തിലുണ്ടാകുന്ന ആംശികവ്യതിയാനം (വികൃതി) അളക്കുക പോളിമറുകളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം ഇങ്ങനെ കിട്ടുന്ന മോഡ്ഉലസ് പരീക്ഷണത്തിനെടുക്കുന്ന സമയദൈർഘ്യത്തെയും സാമ്പിളിന്റെ താപനിലയേയും ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇതിൽ നിന്നും പോളിമറുകൾ ആദർശഎലാസ്റ്റിക വസ്തുക്കളല്ലെന്നു വ്യക്തമാകുന്നുണ്ടല്ലോ എന്നിരിക്കിലും മോഡ്ഉലസിനെപ്പററിയുള്ള സങ്കല്പം പലതരത്തിലും പ്രയോജനകരമാണ്. വളരെ സൂക്ഷിച്ചേ ഇതുപയോഗിക്കാവൂ എന്നു മാത്രം.

സാധാരണ പ്ലാസ്ററിക് വസ്തുക്കളുടെ യാന്ത്രിക സ്വഭാവത്തിന്റെ കാര്യം ചിത്രം 4–5 ൽ നിന്ന് വ്യക്തമാകും. താഴ്ന്ന താപനിലകളിൽ അവ വളരെ ദൃഢവും ഗ്ലാസ് സദൃശവുമാണ്. എലാസ്റ്റികമോഡ്ഉലസാകട്ടെ ഉരുക്കിന്റെ അത്രവരും.

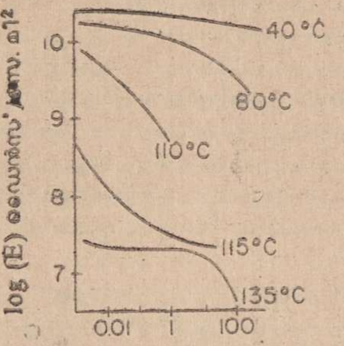


ചിത്രം 4–5. പോളിമർ എലാസ്റ്റികതയും താപനിലയും

താപനില ഉയരുമ്പോൾ മോഡ്ഉലസിന് പെട്ടെന്നു വ്യതിയാനമുണ്ടാകുന്നു. അതായതു് പോളിമർ ഉരുകൽസദൃശമായ ഒരു രൂപാന്തരഘട്ടത്തിലൂടെ കടന്നുപോകുന്നു. ഇതു ദൃഢവും അതേ സമയം സാമാന്യം വഴക്കമുള്ളതുമാണ്. ഗ്ലാസ് രൂപാന്തരഘട്ടം എന്നാണ് ഈ അവസ്ഥയ്ക്ക് പറയുന്നതു്. ഇതോടനുബന്ധിച്ചുള്ള താപനില T_g. എന്നുമറിയപ്പെടുന്നു. താപനില വീണ്ടുമുയരുമ്പോൾ പോളിമർ റബ്ബർസദൃശമായിത്തീരുന്നു. ഈ റബ്ബർസദൃശാവസ്ഥയിലുള്ള മോഡ്ഉലസ് E, ഉദ്ദേശം 10^7 ഡൈൻസ്/സെ മീ.^{2} ആണ്. റബ്ബർ അവസ്ഥക്കും അപ്പുറം ചൂടാക്കുമ്പോൾ പോളിമർ ഉരുകി അതിശ്യാനമായ ഒരു ദ്രവവസ്തു ഉണ്ടാകുന്നു.

ഈ നാലു് സ്വഭാവരീതികളും പരിമാണാത്മകമായി പഠിക്കണമെന്നുണ്ടെങ്കിൽ ഇവയ്ക്കുള്ള താപനില പരിസരം സാമാന്യം വിപുലമായിരിക്കണം.

മോഡ്‌ലസ്, താപനിലയേയും പരീക്ഷണത്തിനെടുക്കുന്ന സമയദൈർഘ്യത്തെയും ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നുവെന്നു നേരത്തെ ചൂണ്ടിക്കാണിക്കുകയുണ്ടായല്ലോ. ഈ വസ്തുതയുപയോഗിച്ച് എല്ലാ ഘട്ടങ്ങളെപ്പററിയും പഠിക്കുവാൻ സാധിക്കും. പോളിമെഥിൽ മെഥാക്രിലേററിന്റെ പല താപനിലകളിലുള്ള E യുടെ മൂല്യം സമയത്തിന്റെ ഫലനമായി ചിത്രം 4–6 ൽ ആലേഖിച്ചിട്ടുണ്ട്.



ചിത്രം 4–6. പോളിമെഥിൽ മെഥാക്രിലേററിന്റെ മോഡ്‌ലസിൽ താപനിലയുടെ പ്രഭാവം.

ഇവിടെ സമയം ലോഗരിതമികമായിട്ടാണ് ആലേഖിച്ചിരിക്കുന്നതെന്നുള്ളത് പ്രത്യേകം ശ്രദ്ധിക്കുക. സമയ അക്ഷത്തിന്റെ ലോഗരിതമികസ്വഭാവത്താൽ ഗവേഷകൻ വളരെയധികം സമയം അനാവശ്യമായി ചെലവഴിക്കേണ്ടി വരുന്നു. ഒരു സെക്കൻഡ്, പത്തു് സെക്കൻഡ്, നൂറു സെക്കൻഡ് എന്ന ക്രമത്തിൽ ആദ്യത്തെ മൂന്നു ദത്തങ്ങൾ (data) എടുക്കാമെന്നിരിക്കട്ടെ. നാലാമത്തേതു് ആയിരം സെക്കൻഡ് കഴിഞ്ഞേ എടുക്കാൻ പററു. അടുത്തതിനാകട്ടെ പതിനായിരം സെക്കൻഡ് കാത്തിരിക്കണം. ഇതിനിടക്ക് പരീക്ഷകന് വേണമെങ്കിൽ ഒന്നുറങ്ങാനുള്ള സമയം തന്നെയുണ്ട്! ലോഗരിതമികമായി സമയമെടുത്താൽ ഇങ്ങനെയൊരു പ്രശ്നമുണ്ട്. എന്നാൽ ഭാഗ്യമെന്നു പറയട്ടെ, സമയത്തിന്റെയും താപനിലയുടെയും പ്രവർത്തനഫലങ്ങൾ അധ്യാരോപണം ചെയ്യാൻ സാധിക്കും. അങ്ങനെ ഒരു നിശ്ചിത സമയാന്തരാളത്തിൽ സൗകര്യപ്രദമായ രീതിയിൽ ദത്തങ്ങളെടുത്തു പരീക്ഷണം പൂർത്തിയാക്കാം.

മേൽ വിവരിച്ചതരം പരീക്ഷണങ്ങൾക്ക് 'ക്രീപ്' അഥവാ പ്രതിബല വിശ്രാന്തിക (*Stress relaxation*) പരീക്ഷണങ്ങൾ എന്നു പറയുന്നു. ക്രീപ് പരീക്ഷണത്തിൽ സാമ്പിളിൽ ഒരു നിശ്ചിത ഭാരം പ്രയോഗിച്ചിട്ട് വികൃതിയിലുണ്ടാകുന്ന വ്യതിയാനം സമയത്തിന്റെ ഫലനമായി അളക്കുകയാണ് ചെയ്യുന്നതു്. പ്രതിബല വിശ്രാന്തിക പരീക്ഷണത്തിലാവട്ടെ, സാമ്പിൾ ഒരു നിശ്ചിത വികൃതിയിൽ വച്ചുകൊണ്ട് പ്രതിബലത്തിലുണ്ടാകുന്ന കുറവ് സമയത്തിന്റെ ഫലനമായി അളക്കുന്നു. പരുക്കൻ രീതിയിൽ ഇത്തരം പരീക്ഷണങ്ങൾ വളരെ എളുപ്പം ചെയ്യാൻ സാധിക്കും. കൂടുതൽ പ്രാധാന്യമേറിയ വിവരങ്ങളാവശ്യമുണ്ടെങ്കിൽ കുറെക്കൂടെ പരിഷ്ക്കരിച്ച തന്ത്രങ്ങളുപയോഗിക്കണമെന്നു മാത്രം. ഉദാഹരണമായി ഒരു സമയപരിവർത്തി ഭാരം സാമ്പിളിൽ പ്രയോഗിക്കുകയാണെങ്കിൽ ഈ ഭാരപ്രയോഗത്തിന്റെ ആവൃത്തിതന്നെ സമയ അക്ഷമായി എടുക്കാൻ സാധിക്കും.

മേൽ പ്രസ്താവിച്ച വിധത്തിലുള്ള പ്രതിഭാസങ്ങളുടെ പഠനത്തിന് 'റിയോളജി' (*rheology*) എന്നാണ് പറയുക. പ്രവാഹത്തെ സംബന്ധിച്ച പഠനം എന്നാണ് റിയോളജി എന്ന വാക്കിന്റെയർത്ഥം. പോളിമറിക വസ്തുക്കളുടെ സ്ഥൂലമായ പ്രവാഹം മാത്രമല്ല, തന്മാത്രകളുടെയിടയിലുള്ള സൂക്ഷ്മപ്രവാഹങ്ങളും ഈ പഠനത്തിലുൾപ്പെടുന്നുണ്ട്. ഗ്ലാസ് സദൃശാവസ്ഥയിൽ സമയത്തിനു മോഡ്യുലസിന്റെ മേൽ ഒട്ടും തന്നെ പ്രഭാവമില്ല. അതായത് ഈ അവസ്ഥയിൽ പ്രവാഹം തന്നെയില്ല. ഒന്നാംഅധ്യായത്തിൽ വിവരിച്ചിട്ടുള്ള ദ്വിധ്രുവ-അന്യോന്യ ക്രിയകൾ പോലെയുള്ള ലഘു പരിസരശക്തികളുടെ സഹായം കൊണ്ടാണ് തന്മാത്രകൾ ഒന്നിച്ചുചേർന്നു നിൽക്കുന്നത്. നിമ്ന തന്മാത്രാഭാരവസ്തുക്കളിൽ ഇത്തരം ശക്തികൾ വളരെ ദുർബലമായതു കൊണ്ടാണ് അവ സ്ഥൂലരൂപമില്ലാത്തത്. മഹാപോളിമറുകളിലാവട്ടെ ഇത്തരം ബന്ധങ്ങൾ വളരെ ശക്തങ്ങളാണ്. അങ്ങനെയാണ് ഗ്ലാസ് സദൃശാവസ്ഥ ഉണ്ടാകുന്നതു തന്നെ. താപനില കൂടുമ്പോൾ പോളിമർ തന്മാത്രകളുടെ ഗതികോർജവും വർധിക്കുന്നു. അങ്ങനെ അവ ലഘുപരിസരശക്തികളെ കുറെയൊക്കെ മറികടക്കുകയും ഒരു രൂപാന്തര ഘട്ടത്തിലെത്തിച്ചേരുകയും ചെയ്യുന്നു. ഈ അവസ്ഥയിലും ശൃംഖലാഖണ്ഡങ്ങൾക്ക ലഘു പരിസര ചലനങ്ങൾ നടത്താൻ കഴിയും. നല്ലപോലെ ചൂടാക്കിയാൽ എല്ലാ ലഘു പരിസരശക്തികളെയും മറികടക്കാൻ സാധിക്കും. അപ്പോൾ ശൃംഖലകളുടെ കെട്ടുപിണയൽ മാത്രമായിരിക്കും തന്മാത്രകളുടെ ഗതിക്ക് തടസ്സമുണ്ടാക്കുന്നത്. ശൃംഖലകളെ വളരെ സമയത്തേക്ക് കൂട്ടിയിണക്കി നിർത്താൻ കഴിവുള്ളതാണ് ഈ കെട്ടുപിണയൽ. ഈ കെട്ടുപിണയൽ മാറ്റിയെടുക്കാമെന്നുവച്ചാൽ, കുരുങ്ങിക്കിടക്കുന്ന ചൂണ്ടനൂലിന്റെ കുരുക്കഴിച്ചെടുക്കുന്നതു പോലെ അത്രയ്ക്കു വിഷമം പിടിച്ചതാണ്. ഏതായാലും കുറെയധികം സമയം പരിശ്രമിച്ചാൽ ഈ കെട്ടുപിണയൽ നീക്കിയെടുക്കാൻ സാധിക്കും. ഇത് ശൃംഖലകളുടെ ഒരു ഗതികപ്രശ്നമാണ്. കുറെ സമയം വച്ചുകൊണ്ടിരിക്കുകയോ, ചൂടാക്കി ഗതികോർജം വർധിപ്പിക്കുകയോ ചെയ്താൽ ഈ പ്രശ്നം പരിഹരിക്കാൻ സാധിക്കും. സമയത്തിന്റെയും താപനിലയുടെയും പ്രഭാവങ്ങൾ അധ്യാരോപണം ചെയ്യുന്നത് ഇങ്ങനെ വിശദീകരിക്കാൻ സാധിക്കും, ശൃംഖലകളുടെ കുരുക്കഴിഞ്ഞാൽപ്പിന്നെ പോളിമറിന്റെ പ്രവാഹം സാധാരണ ദ്രവങ്ങളുടേതുപോലെ തന്നെയാണ്. ശൃംഖലകൾ വളരെ നീളമുള്ളവയായതുകൊണ്ട് പ്രവാഹം ശ്യാനമായിരിക്കുമെന്നു മാത്രം.

ഈ ഗുണാത്മക തന്മാത്രീയ വ്യാഖ്യാനം പശ്ചാത്തലമാക്കിക്കൊണ്ട് ഈ പ്രശ്നത്തിന്റെ മറ്റു രണ്ടു വശങ്ങളെപ്പറ്റി ചിന്തിക്കാം: പോളിമറിന്റെ രാസസ്വഭാവം ആസ്പദമാക്കിയുള്ള ഒരു വിശദീകരണവും ഗണനീയ മാതൃകകളുപയോഗിച്ചുള്ള ഒരു പരിമാണാത്മക വിശദീകരണവും.

ഗണിതീയ വ്യാഖ്യാനം: പോളിമറുകളുടെ പ്രവാഹപ്രക്രിയ പഠിക്കാൻ വോയ്ട് മാതൃക (*Voight model*) യാണ് സാധാരണ ഉപയോഗിക്കുന്നത്. ഇവിടെ ഒരു ആദർശ ഇലാസ്റ്റിക സ്പ്രിംഗും ഒരു ഡാഷ്പോട്ടും (dashpot) സമാ

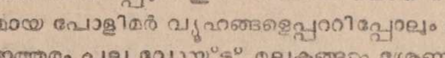
ന്തരമായി ബന്ധിച്ചിരിക്കുന്നു. ഒരു ന്യൂട്ടോണിയൻ ദ്രവംകൊണ്ടു നിറച്ച സിലണ്ടറും പിസ്റ്റണും ചേർന്നുള്ളതാണ് ഡാഷ്പോട്ട്. ചിത്രം 4–7 A യിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ ഈ വ്യൂഹത്തിൽ ഒരു സ്ട്രെസ് പ്രയോഗിക്കുമ്പോൾ സ്ട്രെയിൻ ഉളവാകുന്നു. സ്പ്രിങ്ങുമായി താരതമ്യപ്പെടുത്തുമ്പോൾ ഡാഷ്പോട്ടിന്റെ പ്രതികരണം വളരെ സാവധാനത്തിലായിരിക്കും. ഇതു് വ്യൂഹത്തിന്റെ മൊത്തത്തിലുള്ള പ്രതികരണത്തെത്തന്നെ മന്ദീഭവിപ്പിക്കുന്നു. താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സമീകരണമുപയോഗിച്ച് ഇതു് പരിമാണാത്മകമായി വിശദീകരിക്കാം.

$$\eta ds/dt + E \times s = f \qquad (4\text{–}9)$$

ഇവിടെ η = ഡാഷ്പോട്ടിന്റെ ശ്യാനത. E = സ്പ്രിംഗിന്റെ ഇലാസ്റ്റിക മോഡുലസ്. f = പ്രതിബലം (applied stress) ds/dt = വികൃതിയിലുണ്ടാകുന്ന വ്യതിയാനത്തിന്റെ നിരക്ക്. s = വികൃതി (strain) ഈ സമീകരണം സമാകലനം ചെയ്താൽ ഇങ്ങനെ കിട്ടും.

$$s = (f/E)\,[1 - \exp(-t/\tau)] \qquad (4\text{–}10)$$

ഇവിടെ $\tau = \eta/E$ എന്ന അനുപാതമാണ്. ഇതിന്റെ യൂണിറ്റ് സമയത്തിന്റേതു തന്നെ. τ വോയ്ട്, മൂലകത്തിന്റെ വിശ്രാന്തികാലം എന്ന നിലയിലാണറിയപ്പെടുന്നതു്. ഒരൊററ വോയ്ട് മൂലകം മാത്രമുപയോഗിച്ച് ലളിതമായ പോളിമർ വ്യൂഹങ്ങളെപ്പററിപ്പോലും പഠിക്കാൻ സാധിക്കുകയില്ല. എന്നാൽ ഇത്തരം പല വോയ്ട് മൂലകങ്ങൾ ശ്രേണിയായി ഘടിപ്പിച്ചിട്ടുള്ള ഒരു പൊതു മാതൃക എടുക്കുകയാണെങ്കിൽ പല പോളിമർ വ്യൂഹങ്ങളെയും വിവരിക്കാൻ സാധിക്കും. ഓരോ വോയ്ട് മൂലകത്തിനും അതിന്റേതായ സ്വന്തം വിശ്രാന്തികാലമുണ്ട്. അതിനാൽ ഈ പൊതുമാതൃകകൊണ്ടു് പ്രതിനിധീകരിക്കപ്പെടുന്ന പോളിമറിന് ഒരു വിശ്രാന്തി കാലസ്പെക്ട്രം തന്നെയുണ്ടെന്നു പറയാം.



A B

വോയ്ട് മോഡൽ. മാക്സ്‌വെൽ മോഡൽ.

ചിത്രം 4–7

ഇത്തരത്തിലുള്ള ഒരു യാന്ത്രിക മാതൃകയ്ക്ക് കെട്ടുപിണഞ്ഞു കിടക്കുന്ന ദീർഘമായ തന്മാത്രാ ശൃംഖലാവ്യൂഹങ്ങളെ പ്രതിനിധീകരിക്കുവാൻ കഴിയുമെന്നുള്ളതു് രസകരമായ ഒരു വസ്തുതയാണ്. എങ്കിലും പോളിമറിന്റെ സ്വഭാവത്തെപ്പററി പൂർണമായി വർണിക്കാൻ ഇതിനു സാധ്യമല്ല. ശ്യാന–ഇലാസ്റ്റികത, ക്രീപ്–പുനപ്രാപ്തി മുതലായ ഗുണധർമങ്ങളെ തൃപ്തികരമായി വർണിക്കാൻ കഴിയുമെങ്കിലും തത്ക്ഷണിക ഇലാസ്റ്റിക പ്രതികരണം, പ്രവാഹം തുടങ്ങിയവ ശരിയാ

6641
MUNAVIRUL ISLAM HIGH SCHOOL
COCHIN-11.
ERNAKULAM

ങി വർണിക്കാൻ ഈ മാതൃകയ്ക്ക് സാധിക്കുകയില്ല. എന്നാൽ ഒരു മാക്സ്‌വെൽ മൂലകവും ഒരു വോയ്ട് മൂലകവും ശ്രേണിയായി ബന്ധിപ്പിച്ചാൽ ആ മാതൃക യുപയോഗിച്ച് മേല്പറഞ്ഞ രണ്ട് ഗുണധർമങ്ങളും തൃപ്തികരമായി വർണിക്കാൻ കഴിയും. ഇത്തരം മാതൃകകൾക്ക് വിശ്രാന്തികാലത്തിന്റെ ഒരു പൂർണ സ്പെക്ട്രം തന്നെയുണ്ട്. ഇവയുടെ സഹായത്തോടെ ഗ്ലാസ് രൂപാന്തരഘട്ടത്തിന്റെ സമയ പരാസം അഥവാ താപനിലപരാസം തുടങ്ങി പോളിമറുകളുടെ പല സവിശേഷതകളും കൃത്യമായി വർണിക്കാൻ കഴിയും.

റിയോളജിക സ്വഭാവത്തിന്റെ രാസ വ്യാഖ്യാനം

പല പോളിമറുകളുടെയും വിശ്ലേഷണ മുറകൾ മുൻ അധ്യായങ്ങളിൽ വിവരിച്ചിട്ടുണ്ട്. ഇവയെല്ലാംതന്നെ റിയോളജിക പ്രതിഭാസം പ്രദർശിപ്പിക്കുന്നവയാണ്. എന്നാൽ ഒററയൊരു സമയ—താപനില മാത്രമേ പഠിക്കുന്നുള്ളുവെങ്കിൽ ഈ പ്രതിഭാസം കാണാൻ കഴിഞ്ഞില്ലെന്നു വരും. പരിസര താപനിലയിൽ പോളിഐസോപ്രീൻ റബ്ബർസദൃശമാണ്; 80°C–ന് താഴെ പോളിസ്റ്റൈറീൻ ഗ്ലാസ്‌സദൃശമാണ്; 130°C വരെ പോളിഎഥിലീൻ ക്രിസ്റ്റലീയമാണ്; 235°C–ൽ നൈലോൺ 66–ന് ഒരു ക്രിസ്റ്റലീയദ്രവണാങ്കമാണുള്ളത്.

ഒരു നിശ്ചിത താപനിലയിൽ പോളിമർ ഗ്ലാസ്‌സദൃശമോ, റബ്ബർസദൃശമോ ക്രിസ്റ്റലീയമോ ആയിരിക്കുന്നത് അതിന്റെ രാസഘടനയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കും. ഉദാഹരണമായി ഒരു ഹൈഡ്രോകാർബൺ പോളിമർ എടുക്കുക. ഒന്നാം അധ്യായത്തിൽ വിവരിച്ചതുപോലുള്ള പ്രകീർണന ശക്തികൾ ഇവിടെ വളരെ ദുർബലമായിരിക്കും. ക്രിസ്റ്റലീയ വസ്തുക്കളിലുള്ള ശരിയായ ക്രമീകരണം ഇവിടെയുണ്ടാകണമെങ്കിൽ ശൃംഖലകൾതന്നെ നിയമിതങ്ങളായിരിക്കണം. വലിയ പക്ഷഗ്രൂപ്പുകളോ ചെറിയ ശൃംഖലാശിഖരങ്ങളോ മററോ ഉണ്ടെങ്കിൽ നിയമിതമായ ക്രമീകരണം സാധ്യമായിരിക്കുകയില്ല—അതായത് ക്രിസ്റ്റലീകരണം നടക്കുകയില്ല. ശൃംഖലകളിൽ ധ്രുവീയ ഗ്രൂപ്പുകളുണ്ടെങ്കിൽ ഇവയുടെ ശക്തമായ അന്യോന്യക്രിയമൂലം ക്രിസ്റ്റലീകരണം നടക്കാം. എന്നാൽ ക്രിസ്റ്റലീകരണത്തിലുള്ള വലിയ നെഗററീവ് എൻട്രോപിവ്യതിയാനം ഇതിനെ തടസ്സപ്പെടുത്തുന്നുമുണ്ട്. തൽഫലമായി നൈലോൺപോലെയുള്ള പോളിമറുകൾ ക്രിസ്റ്റലീയങ്ങളും ഉയർന്ന ദ്രവണാങ്കങ്ങളുള്ളവയുമായിരിക്കുമ്പോൾ ധ്രുവീയവും സാമാന്യം വലിയ സൈസുമുള്ള ഫെനിൽ ഗ്രൂപ്പോടുകൂടിയതുമായ പോളിസ്റ്റൈറീൻ ചില പ്രത്യേക സാഹചര്യങ്ങളിൽ മാത്രമേ ക്രിസ്റ്റലീകരിക്കുന്നുള്ളു. സാധാരണ താപനിലയിൽ ഇത് ഗ്ലാസ് സദൃശമായി നിലകൊള്ളുന്നു.

ഇത്രയും പറഞ്ഞതിൽനിന്നും സോഡിയംക്ലോറൈഡിന്റെയോ, നാഫ്ഥലിന്റെയോ ക്രിസ്റ്റലീയതപോലെയുള്ള ഒന്നാണ് പോളിമറുകളുടെയും ക്രിസ്റ്റലീയത എന്ന് ധരിക്കരുത്. ഇനിയും ശരിക്കു മനസ്സിലാക്കാൻ സാധിച്ചിട്ടി

ല്ലാത്ത ഒരു പ്രതിഭാസമാണ് പോളിമറുകളിൽ കാണപ്പെടുന്ന ക്രിസ്റ്റലീയത. ഇതേപ്പററി ഒരു സാമാന്യവിവരം ലഭിക്കുന്നതിനു താഴെപ്പറയുന്ന ഉദാഹരണം പ്രയോജനപ്പെട്ടേക്കുമെന്നു കരുതുന്നു. അനിയമിത (അക്രിസ്റ്റലീയ) അവസ്ഥയിൽ പോളിമർ ശൃംഖലകൾ വേവിച്ച സേമിയാപോലെ കെട്ടുപിണഞ്ഞു കിടക്കും. ക്രിസ്റ്റലീയ അവസ്ഥയിലാവട്ടെ, ഈ ശൃംഖലകൾ ഒരുകെട്ടു വേവിക്കാത്ത സേമിയാ ക്രമമായി അടുക്കിവച്ചതുപോലെയിരിക്കും. ക്രിസ്റ്റലീയ അവസ്ഥയിൽനിന്നു മാറുന്നതിനും അതിലേക്കു തിരിച്ചു വരുന്നതിനും പോളിമറിനു കഴിവുണ്ട്. അങ്ങനെ ഈ 'അക്രിസ്റ്റലീയ ശൃംഖലകളെ' ക്രിസ്റ്റലീയാവസ്ഥയിലേക്കു കൊണ്ടുവരുന്ന പ്രക്രിയക്കാണിവിടെ ക്രിസ്റ്റലനം എന്നു പറയുന്നതു്. ഇതേപ്പററിയുള്ള കൂടുതൽ വിവരങ്ങൾക്കു ഭാവിഗവേഷണങ്ങളെ ആശ്രയിക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു.

ഗ്ലാസ്സ്ക്രമപാന്തര താപനിലയും പോളിമർ ശൃംഖലകളുടെ രാസഘടനയുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. എല്ലാ പോളിമറുകൾക്കും പൊതുവായി ഉള്ള ഒന്നാണു ഗ്ലാസ്സ്സദൃശാവസ്ഥ. ശൃംഖലകളുടെ ലഘുപരിസരചലനം നിയന്ത്രിക്കത്തക്കവണ്ണം താപനില കറയുമ്പോൾ എല്ലാ പോളിമറുകളും ഗ്ലാസ്സ്സദൃശമാവുന്നു. അങ്ങനെ ഈ താപനില ശൃംഖലകളുടെ ധ്രുവതയെയും ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. 4–2 പട്ടികയിൽ ചില പോളിമറുകളുടെ ഗ്ലാസ്സ്ക്രമപാന്തരതാപനിലയും ക്രിസ്റ്റലീയ ദ്രവണാങ്കവും കൊടുത്തിട്ടുണ്ട്.

പട്ടിക 4–2. ഗ്ലാസ്സ്ക്രമപാന്തര താപനില (T_g) യും ദ്രവണാങ്കവും (T_m)

പോളിമർ	T_g, °C	T_m, °C
പോളിഐസോപ്രീൻ	–73	11
പോളിമെഥിൽഅക്രിലേററ്	3	—
പോളിമെഥിൽമെഥാക്രിലേററ്	65	>200
പോളിസ്റ്റൈറീൻ	80	220
നൈലോൺ 66	47	235
പോളിവിനയിൽ ക്ലോറൈഡ്	70	140

ഈ പട്ടികയിൽ കൊടുത്തിട്ടുള്ള മൂല്യങ്ങളെ ഓരോ വസ്തുവിന്റെയും രാസഘടനയുടെ വെളിച്ചത്തിൽ പരിശോധിച്ചാൽ മേൽ വിവരിച്ചവ കൂടുതൽ വ്യക്തമാകും.

ശൃംഖലകൾ തമ്മിലുള്ള സങ്കരബന്ധങ്ങൾക്ക പോളിമറിന്റെ റിയോളജീക ഗുണധർമങ്ങളുടെ മേൽ വ്യക്തമായ പ്രഭാവമുണ്ട്. സങ്കരബന്ധംവഴി പല ശൃംഖലകൾ കൂടിച്ചേർന്നു് ഒരൊററ ശൃംഖലയായി മാറുന്നു. ശൃംഖലാംശങ്ങൾക്ക ചലിക്കാൻ കഴിയുമെങ്കിലും ശൃംഖലകൾക്ക തമ്മിൽത്തമ്മിൽ തെന്നി മറികടന്നു

പോകാൻ സാധ്യമല്ല. ഈ കെട്ടപിണയൽ ഒരിക്കലും മാററിയെടുക്കാനും സാധിക്കുകയില്ല. അതുകൊണ്ട് വളരെ വിശാലമായ താപനില പരാസത്തിൽ പോളിമർ റബ്ബർ സദൃശമായിരിക്കും. അതോടൊപ്പം പോളിമറിനു് ഇലാസ്തികതയും കൈവരുന്നു. സംഘനന പോളിമറീകരണങ്ങളിൽ മൂന്നു ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പുകളുള്ള കുറച്ചു മോണൊമറുപയോഗിച്ചും വിനയൽ പോളിമറീകരണങ്ങളിൽ ഡൈയീനുകളുപയോഗിച്ചും സങ്കരബന്ധം സാധിക്കാവുന്നതാണു്. സ്വാഭാവികറബ്ബർ രാസപരമായിപ്പറഞ്ഞാൽ പോളിഐസോപ്രീനാണ്. ശൃംഖലയിലുള്ള ഓരോ മോണൊമറിലെയും അവശിഷ്ട ഡബിൾബോണ്ടുപയോഗിച്ചു സങ്കരബന്ധം നടത്താൻ സാധിക്കും.

റബ്ബറിൻെറ ഇലാസ്തികതയെ സംബന്ധിച്ചുള്ള അടിസ്ഥാനസമീകരണമാണ് 4-11. ഇവിടെ, ഒരു റബ്ബർസാമ്പിളിൻെറ നീളം l_0-യിൽ നിന്നു് l ആക്കി വലിച്ചുനീട്ടുന്നതിനാവശ്യമായ ബലം (f) സങ്കരബന്ധവുമായി എങ്ങനെ ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു എന്നു കാണാം.

$$f = (dRT/M)[l/l_0 - 1/(l/l_0)^2] \qquad (4\text{–}11)$$

ഇവിടെ

d = റബ്ബറിൻെറ ഘനത്വം

R = ഗ്യാസ് സ്ഥിരാങ്കം

M = സങ്കരബന്ധങ്ങൾക്കിടയ്ക്കുള്ള തന്മാത്രാഭാരം.

സങ്കരബന്ധങ്ങളുടെ എണ്ണം കൂടുമ്പോൾ M—ൻെറ മൂല്യം കുറയുന്നു. അപ്പോൾ സാമ്പിൾ വലിച്ചു നീട്ടാൻ കൂടുതൽ ബലം ആവശ്യമായി വരുന്നു. സങ്കരബന്ധം ഒരു പരിധിയിലധികമാവുമ്പോൾ സാമ്പിളിൻെറ ഇലാസ്തികതതന്നെ നഷ്ടപ്പെടും. അതോടെ പോളിമർ *താപപ്ലാസ്തികാവസ്ഥയിൽനിന്നും താപദൃഢാവസ്ഥയി*ലേയ്ക്കു മാറുന്നു.

എല്ലാ ആദർശ ഭൗതിക—രാസഗുണധർമങ്ങളും ഒത്തിണങ്ങിയ ഒരു പോളിമർ കുറഞ്ഞ ചിലവിലുണ്ടാക്കിയെടുക്കുക അത്ര എളുപ്പമല്ല. അതുകൊണ്ടു് പലപ്പോഴും സഹപോളിമറീകരണംവഴി പോളിമറുകളുടെ ഗുണധർമങ്ങൾ ആവശ്യമായ രീതിയിൽ രൂപാന്തരപ്പെടുത്തുകയാണു ചെയ്യുന്നതു്. ഉദാഹരണമായി സമമോളാർ അനുപാതത്തിൽ സ്റ്റൈറീനുമായി സഹപോളിമറീകരണം നടത്തിയാൽ പോളിബ്യൂട്ടാഡൈഈനിൻെറ ഗ്ലാസ് രൂപാന്തരതാപനില —70°C—ൽ നിന്നും —45°C ആക്കി ഉയർത്താൻ സാധിക്കും. ഇങ്ങനെ ചെയ്യുന്നപക്ഷം ഉയർന്ന താപനിലകളിലും പോളിബ്യൂട്ടാഡൈഈനുപയോഗിക്കാം. എഥിലീൻ, പ്രൊപിലീൻ എന്നിവ സ്വയം പോളിമറീകരണം നടത്തുമ്പോൾ ക്രിസ്റ്റലീയ പോളിമറുകളുണ്ടാകും. എന്നാൽ ഇവ തമ്മിൽ സഹപോളിമറീകരണം നടത്തിയാലുണ്ടാകുന്ന പോളിമർ അക്രിസ്റ്റലീയമാണുതാനും. ശൃംഖലകളുടെ

അനിയമിതാവസ്ഥയാണിതിനു കാരണം. സങ്കരബന്ധംവഴി പോളിമറിനെ നല്ല റബ്ബറാക്കി മാററിയെടുക്കാം.

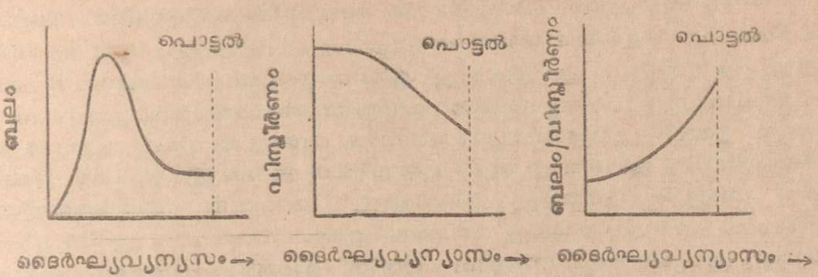
റിയോളജിക സ്വഭാവത്തോടൊപ്പം മററുപല ഗുണധർമങ്ങളെയും സഹപോളിമറീകരണംവഴി രൂപാന്തരപ്പെടുത്തിയെടുക്കാൻ സാധിക്കും. ലായകങ്ങളുടെ ആക്രമണത്തിനെതിരെയുള്ള പ്രതിരോധശക്തി, പോളിമറിൽ എളുപ്പത്തിൽ മുദ്രണംചെയ്യുക, ചായംകൊടുക്കുക, വൈദ്യുതഇൻസുലീകരണം എന്നിവ ഉദാഹരണങ്ങളാണ്. ആവശ്യമുള്ള ഗുണധർമങ്ങൾക്കനുയോജ്യമായ തരത്തിൽ സഹമോണോമറുകൾ തിരഞ്ഞെടുക്കണം. എംപിറീകമായിട്ടാണ് അന്തിമ ഉത്പാദത്തിന്റെ ഘടന നിശ്ചയിക്കുന്നത്.

വസ്ത്രതന്തുക്കൾ

പോളിമറുകൾ വസ്ത്രതന്തുക്കളിൽ ധാരാളമായി ഉപയോഗിക്കുന്നുണ്ട്. സാമ്പത്തികമൂല്യമുള്ള വസ്ത്രതന്തുക്കളുണ്ടാക്കുന്നതിന് ചായംകൊടുക്കാൻ പാററിയതും, പ്രകാശം, താപം, ഈർപ്പം ഇവയ്ക്കെതിരെ പ്രതിരോധശക്തിയുള്ളതും, നല്ല വലിവു പ്രതിബലമുള്ളതുമായ പോളിമർ തന്തുക്കൾ ആവശ്യമാണ്. ഈ ഗുണങ്ങളെല്ലാം പോളിമറിന്റെ രാസഘടനയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. യാന്ത്രികക്രിയാവിധികളുപയോഗിച്ചും മിക്ക പോളിമറുകളുടെയും വലിവുപ്രതിബലം വർധിപ്പിക്കാവുന്നതാണ്.

ശൃംഖലകളുടെ അനിയമിതാവസ്ഥയും പരസ്പരമുള്ള ആകർഷണശക്തിയുടെ ദുർബലതയും കാരണമാണ് ഇതു സാധ്യമാകുന്നത്. ഒരു അനിയമിത പോളിമറിൽ വലിവുപ്രതിബലം പ്രയോഗിക്കുമ്പോൾ ശൃംഖലകൾ പരസ്പരം തെന്നി മറികടക്കുന്നതിനു കാരണമാകുന്നു. ഇതിനിടയ്ക്ക് ശൃംഖലകൾ ക്രമമായ അടുക്കുകളായി നിൽക്കാൻ ശ്രമിക്കും. സ്ഥാനീകമായി സാധ്യമാണെങ്കിൽ ക്രിസ്റ്റലനവും നടക്കും. ക്രിസ്റ്റലനം നടന്നില്ലെങ്കിൽത്തന്നെയും, ശൃംഖലകൾ കൂടുതൽ ചിട്ടയായും ക്രമമായും വിന്യസിക്കപ്പെടുമെന്നതിനു സംശയമില്ല. ദ്വിധ്രുവ–ദ്വിധ്രുവ അന്യോന്യക്രിയകൾപോലെയുള്ള പ്രകീർണനശക്തികളുടെ പ്രവർത്തനം ഇതുമൂലം കൂടുതൽ സുസാധ്യമായിത്തീരുന്നു. വസ്ത്രതന്തുക്കളുടെ നിർമാണത്തിൽ വളരെ പ്രാധാന്യമുള്ള ഈ പ്രക്രിയക്കു 'വലിക്കൽ' (Drawing) എന്നാണു പറയുന്നത്.

'വലിക്കൽ' വഴിയായി പോളിമർ സാമ്പിളിന്റെ നീളം വർധിക്കുകയും പരിച്ഛേദവിസ്താരം (Cross-sectional area) കുറയുകയും ചെയ്യുന്നു (ചിത്രം 4-നോക്കുക). തന്നിമിത്തം വലിവുപ്രതിബലം (അതായത് ഭാരവും പരിച്ഛേദവിസ്താരവും തമ്മിലുള്ള അനുപാതം) പൊട്ടാൻ അല്ലെങ്കിൽ കീറാൻ തുടങ്ങുന്ന അവസാനനിമിഷംവരെ വർധിച്ചുകൊണ്ടേയിരിക്കും. ക്രിസ്റ്റലനം ഉണ്ടായാലും ഇല്ലെങ്കിലും ഇങ്ങനെ സാമ്പിളിന്റെ വലിവുപ്രതിബലം വർധിക്കും.



(Extension)

ചിത്രം 4-8 വസ്ത്രതന്തുക്കൾ വലിക്കപ്പെടുമ്പോഴുള്ള പ്രഭാവം

പോളിമറുകളിൽ വിസരണം

പോളിമർഫിലുമുകളിൽക്കൂടിയുള്ള വാതകത്തിന്റെയും ബാഷ്പത്തിന്റെയും വിസരണം സാങ്കേതികപ്രാധാന്യമർഹിക്കുന്ന ഒന്നാണ്. ഭക്ഷണപദാർത്ഥങ്ങളും മററു പല നിർമിതവസ്തുക്കളും പൊതിഞ്ഞു സൂക്ഷിക്കുന്നതിനു പോളിമർ ഫിലിമുകൾ ധാരാളമായി ഉപയോഗിക്കുന്നുണ്ട്. അന്തരീക്ഷത്തിലുള്ള ഓക്സിജൻ, ഈർപ്പം, കാർബൺ ഡൈഓക്സൈഡ് ആദിയായവയിൽനിന്നും സംരക്ഷിക്കുന്നതിനുംവേണ്ടിയാണല്ലോ പദാർത്ഥങ്ങൾ ഇങ്ങനെ പൊതിഞ്ഞു സൂക്ഷിക്കുന്നത്. പോളിമർ ഫിലിമിൽക്കൂടെ കടന്നുപോകണമെങ്കിൽ വാതകം ആദ്യം ഫിലിമിന്റെ ബാഹ്യസ്തരത്തിൽ ലയിക്കണം. അങ്ങനെ ലയനവും വിസരണവും കൂടിച്ചേരുമ്പോഴാണ് പാരഗമനം (Permeation) എന്ന പ്രക്രിയ നടക്കുന്നത്. ഗണിതീയമായിപ്പറഞ്ഞാൽ

$$P = DS \qquad (4\text{-}12)$$

P = പാരഗമനത്തിന്റെ സ്ഥിരാങ്കം

D = ഫിക്ക് നിയമ (Fick's Law) നിയമമനുസരിച്ചുള്ള വിസരണ സ്ഥിരാങ്കം

S = ലേയത്വവും ബാഷ്പമർദവും തമ്മിൽ ബന്ധിപ്പിക്കുന്ന ഹെൻറി നിയമ (Henry's law) സ്ഥിരാങ്കം. ഈ മൂന്നു സ്ഥിരാങ്കങ്ങളും സമയവുമായി ചരഘാതാങ്കിയായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു.

$$D = D_o \exp(-E_D/RT) \qquad (4\text{-}13)$$

D_o = ഒരു സ്ഥിരാങ്കം

E_D = ഊർജത്തെ കുറിക്കുന്ന ഒരു പദം

R = ഗ്യാസ് സ്ഥിരാങ്കം

T = കേവല താപനില

4–13 സമീകരണം ശരിയാണെന്നു തെളിയിക്കുന്നതിനുവേണ്ടി നടത്തിയ പരീക്ഷണങ്ങൾ *ഉത്തേജിതവിസരണം* (activated diffusion) എന്ന ആശയത്തിലേയ്ക്കു വഴിതെളിച്ചു. ഇതനുസരിച്ച് ശൃംഖലകളുടെ ആംശികചലനംവഴി ഫിലിമിൽ ചില ശൂന്യഭാഗങ്ങളുണ്ടാകുന്നു. ലീനമായ ഒരു വാതക തന്മാത്രയുടെ സമീപത്തായി ഇത്തരം ശൂന്യഭാഗങ്ങളുണ്ടാകുമ്പോൾ തന്മാത്ര അവിടേയ്ക്കു പ്രവേശിക്കും. അപ്പോഴാവട്ടെ ഈ തന്മാത്ര ആദ്യം ഇരുന്നിരുന്ന സ്ഥലം ശൂന്യമാകുന്നു. ഇങ്ങനെ ഒരു സാന്ദ്രതപ്രവണതയുള്ള ദിക്കിലേയ്ക്ക് ലീനമായ വാതകതന്മാത്രകൾ നീങ്ങുന്ന ഒരു ദിശയിലേയ്ക്ക് ലീനതന്മാത്രകൾ നീങ്ങുമ്പോൾ എതിർ ദിശയിലേയ്ക്ക് ശൂന്യഭാഗങ്ങളും നീങ്ങുന്നു. ഇതിന് ഉത്തേജിതവിസരണം എന്നാണു പറയുന്നത്. കാരണം ഒരു താപഊർജം, E_D, കൊടുത്ത് ഉത്തേജിപ്പിച്ചാൽ മാത്രമേ ശൃംഖലകൾ ആംശികചലനം നടത്തി ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളുണ്ടാക്കുകയും, അങ്ങനെ വാതകതന്മാത്രകൾക്കു കടന്നുപോകാനുള്ള വഴിയൊരുക്കുകയും ചെയ്യുകയുള്ളു.

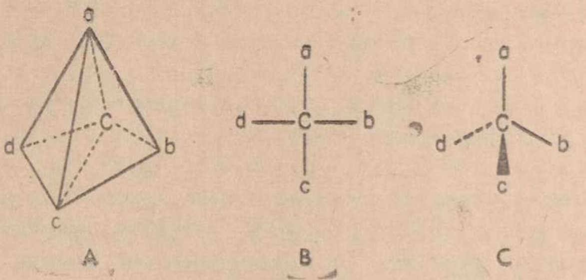
ഫിക്ക് നിയമമോ ഹെൻറി നിയമമോ അനുസരിക്കാത്ത പോളിമറുകളിലുള്ള പാരഗമനപ്രക്രിയകൾ ഈ ആശയമുപയോഗിച്ചു വിവരിക്കുക സാധ്യമല്ല— പ്രത്യേകിച്ചും പോളിമർ–ജലബാഷ്പവ്യൂഹങ്ങളിൽ ജലതന്മാത്രകളും ശൃംഖലയിലുള്ള ധ്രുവീയഗ്രൂപ്പുകളും തമ്മിൽ ഹൈഡ്രജൻ ബോണ്ട് ഉണ്ടാകുമ്പോൾ. ഇതു വിവരിക്കുന്നതിന് ഭൗതികരാസപരമായ അധിശോഷണസിദ്ധാന്തങ്ങൾ പ്രയോഗിക്കണം.

5

പോളിമറുകളുടെ ത്രിവിമരസതന്ത്രം

നിർഭാഗ്യകരമെന്നുപറയട്ടെ, തന്മാത്രകളുടെ ത്രിവിമവിന്യാസം (stereo chemistry) കണക്കിലെടുക്കാതെതന്നെ അവയെപ്പറ്റി രസതന്ത്രപരമായി പഠിക്കാൻ സാധിക്കും. എന്നാൽ വളരെ പ്രധാനപ്പെട്ട പല വസ്തുതകളും മനസ്സിലാക്കണമെന്നുണ്ടെങ്കിൽ ഈ ത്രിവിമവിന്യാസം പഠിച്ചേ തീരൂ. ഈ ഗ്രന്ഥത്തിൽ തന്നെ ഇതുവരെ കൊടുത്തിട്ടുള്ള വിവരണങ്ങളിൽ പോളിമർ തന്മാത്രകളെ ദ്വിവിമീയങ്ങളായി മാത്രമേ ചിത്രീകരിച്ചിട്ടുള്ളൂ. എന്നാൽ പോളിമറുകളുടെ സ്വഭാവത്തെയും ഗുണവിശേഷങ്ങളെയും കുറിച്ചുള്ള നമ്മുടെ ധാരണ ഈ ത്രിവിമ വിന്യാസത്തിന്റെ വെളിച്ചത്തിൽ മാറ്റിയെടുക്കേണ്ടതുണ്ട്.

ആദ്യമായി ത്രിവിമവിന്യാസങ്ങളെ ദ്വിവിമകളിലായി ചിത്രീകരിക്കുന്നതിനുള്ള ഒരു രീതി ആവിഷ്കരിക്കണം. ചതുഷ്ഫലകീയ കാർബൺ അണു സാധാരണയായി സമതലീയപ്രക്ഷേപമായാണ് ചിത്രീകരിക്കപ്പെടുന്നത്. ഇതു പോരാതെ വരുമ്പോൾ പേപ്പറിന്റെ തലത്തിനു മുകളിലേയ്ക്കുള്ള ബന്ധങ്ങളെ തടിച്ച വരകൾ ഉപയോഗിച്ചും പേപ്പറിന്റെ തലത്തിനു പുറകിലേയ്ക്കുള്ളവയെ കുത്തുവരകൾ ഉപയോഗിച്ചും കാണിക്കാറുണ്ട്.



ചിത്രം 5-1

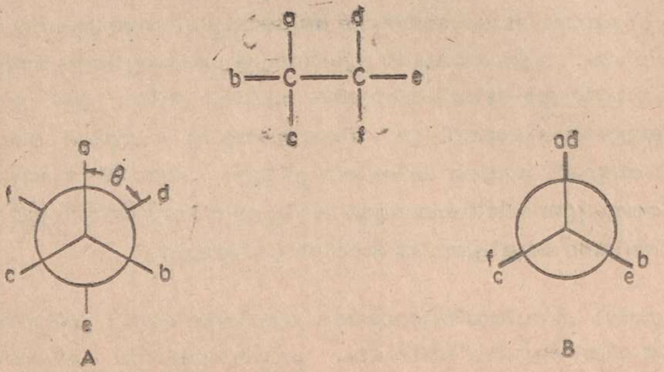
A — ചതുഷ്ഫലകീയകാർബൺ അണു

B — സമതലീയ പ്രക്ഷേപം

C — *d* പേപ്പറിന്റെ തലത്തിനു പുറകിലേക്ക്

c പേപ്പറിന്റെ തലത്തിനു മുകളിലേക്ക്

സമീപസ്ഥ കാർബൺ അണുക്കളിലെ ഗ്രൂപ്പുകളുടെ സ്ഥാനീകബന്ധങ്ങളും പരിഗണനയിലെടുക്കേണ്ടതായിട്ടുണ്ട്. കാർബൺ–കാർബൺ സിഗ്മാബോണ്ടിന്റെ അക്ഷത്തിൽക്കൂടിയാണു നാം നോക്കുന്നതെന്നിരിക്കട്ടെ. മുമ്പിലത്തെ കാർബൺ അണുവിലുള്ള ഗ്രൂപ്പുകൾ (ചിത്രം 5—2-ൽ a, b, c) ഒരു സമഭുജ ത്രികോണത്തിലും പുറകിലത്തെ കാർബൺ അണുവിന്റെ ഗ്രൂപ്പുകൾ (ചിത്രം 5—2-ൽ d, e, f) മറെറാരു ത്രികോണത്തിലുമായി ചിത്രീകരിക്കാം.



ചിത്രം 5—2

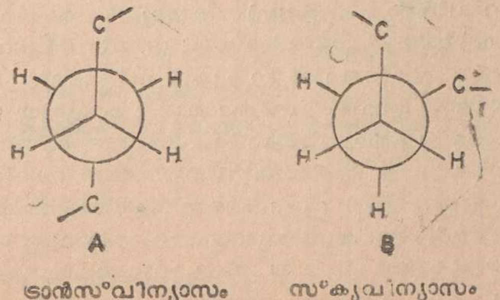
ഏതെങ്കിലുമൊരു ഗ്രൂപ്പും മറേറ അണുവിൽ അതിനോടേററവുമടുത്തുള്ള ഗ്രൂപ്പും തമ്മിലുള്ള കോണിനു് ദ്വിതലകോൺ എന്നു പറയുന്നു. ഇതു് 0° മുതൽ 60° വരെയാകാം. 60°–ൽ ഈ ഗ്രൂപ്പുകളുടെയും കാർബൺ അണുക്കളുടെമായി

ഇവയെ ബന്ധിക്കുന്ന ഇലക്ട്രോണുകളുടെയും അന്യോന്യക്രിയയും വികർഷണവും ഏറ്റവും കുറഞ്ഞ തോതിലായിരിക്കും. അതുകൊണ്ട് പ്രകമ്പിതവിന്യാസം (Staggered form) ഗ്രസ്തവിന്യാസത്തെക്കാൾ (eclipsed form) കൂടുതൽ സ്ഥായിയായിരിക്കും. ഗ്രസ്തഗ്രൂപ്പുകൾ തമ്മിൽ ഹൈഡ്രജൻ ബോണ്ടുണ്ടാകാൻ സാധ്യതയുള്ള ചില പ്രത്യേക സാഹചര്യങ്ങളിൽ മാത്രം ഗ്രസ്തവിന്യാസത്തിനായിരിക്കും കൂടുതൽ സ്ഥിരത. 5–2 ൽ കൊടുത്തിട്ടുള്ളതരം ചിത്രങ്ങൾക്ക ന്യൂമാൻപ്രക്ഷേപങ്ങൾ എന്നാണു പറയുന്നത്.

ഘൂർണനവും ഘടനയും (Rotation and Conformation)

കാർബൺ–കാർബൺ ഏകബോണ്ടിന്റെ അക്ഷം കേന്ദ്രമാക്കിയുള്ള സ്വതന്ത്രഘൂർണനം (Rotation) മൂലം പലതരത്തിൽ സംഭവ്യമായ തന്മാത്രകൾ പരസ്പരം മാറിക്കൊണ്ടേയിരിക്കുന്നു. സ്വതന്ത്രഘൂർണനം എന്നു പറയുന്നെങ്കിലും രണ്ടു ഘടകങ്ങൾ തമ്മിൽ 360°-യിൽ വ്യതിചലിക്കണമെങ്കിൽ ഉദ്ദേശം 1 കി. കാലറി/മോൾ ഊർജം ആവശ്യമാണ്. ഈ സ്വതന്ത്രഘൂർണനമുള്ളതുകൊണ്ട് പോളിമർതന്മാത്രകളും അനിയമിത ഘടന പ്രദർശിപ്പിക്കുന്നു. സ്വതന്ത്രഘൂർണനത്തിന്റെ അഭാവത്തിൽ തന്മാത്രകൾ വടിപോലെ ആകുമായിരുന്നു. പ്രോട്ടീനുകളിൽ അന്തസ്സന്മാത്രീയ ബലം നിമിത്തം അവസ്ഥ അനിയമിത ഘടനയ്ക്കു പകരം നിയമിത ഹെലിക്സീയ ഘടനയാണുള്ളത്. (ആറാം അധ്യായത്തിൽ പ്രോട്ടീനുകളെപ്പററി കൂടുതലായി വിവരിക്കുന്നുണ്ട്).

പോളിഎഥിലീനിൽ പ്രകമ്പിതവിന്യാസമാണു ഗ്രസ്തവിന്യാസത്തെക്കാൾ കൂടുതൽ സ്ഥായിയായിട്ടുള്ളത്. എന്നാൽ ഇതിന്റെ ന്യൂമാൻ പ്രക്ഷേപങ്ങൾ പരിശോധിച്ചാൽ ഈ പ്രകമ്പിതവിന്യാസംതന്നെ രണ്ടുതരത്തിലുണ്ടെന്നു കാണാം—ട്രാൻസ് വിന്യാസവും സ്ക്യൂവിന്യാസവും. ട്രാൻസ്‌വിന്യാസത്തിൽ പോളിമർ ശൃംഖലയുടെ രണ്ടു ഭാഗങ്ങളും കഴിയുന്നത്ര അകലത്തിലാണ്. അതുകൊണ്ട് ഇതു കൂടുതൽ സ്ഥായിയായിരിക്കുന്നു.

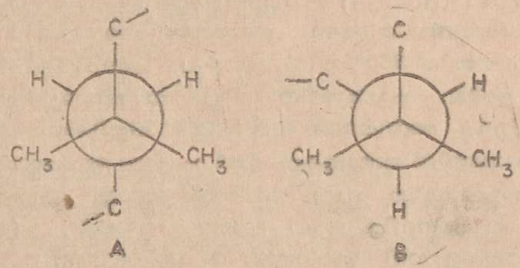


ട്രാൻസ്‌വിന്യാസം സ്ക്യൂവിന്യാസം

ചിത്രം 5–3. പോളിഎഥിലീൻ -(-CH_2 CH_2-)-$_n$.

തന്നിമിത്തം പോളിഎഥിലീന്റെ തന്മാത്രാശൃംഖലകൾ വളഞ്ഞുപുളഞ്ഞവയെങ്കിലും ദണ്ഡഖണ്ഡങ്ങൾപോലെയാണ്. ഈ ഖണ്ഡങ്ങൾ ക്രമമായി അടുക്കിയിരിക്കുന്നതിനാൽ പോളിഎഥിലീൻ ക്രിസ്റ്റലീയമാണ്.

പോളിഎഥിലീൻപോലെ തന്നെയുള്ള ഒരു ലഘുഹൈഡ്രോകാർബൺ പോളിമറാണ് പോളിഐസോബ്യൂട്ടിലീനും. രണ്ടിലും കാർബണിന്റെയും ഹൈഡ്രജന്റെയും അനുപാതം ഏതാണ്ടൊരുപോലെയാണ്. എന്നാൽ സാധാരണ അന്തരീക്ഷതാപനിലയിൽ പോളിഎഥിലീൻ ക്രിസ്റ്റലീയവും പോളിഐസോബ്യൂട്ടിലീൻ റബ്ബർസദൃശവുമാണ്. ചിത്രം 5—4 ലുള്ള ന്യൂമാൻപ്രക്ഷേപങ്ങളുപയോഗിച്ച് പോളിഐസോബ്യൂട്ടിലീന്റെ ത്രിമാനവിന്യാസം പരിശോധിച്ചാൽ ഇതിനുള്ള കാരണം മനസ്സിലാക്കാം.



ട്രാൻസ്‌വിന്യാസം സ്‌ക്യൂവിന്യാസം

ചിത്രം 5—4 പോളിഐസോബ്യൂട്ടിലീൻ

$$-(-CH_2\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-)_n$$

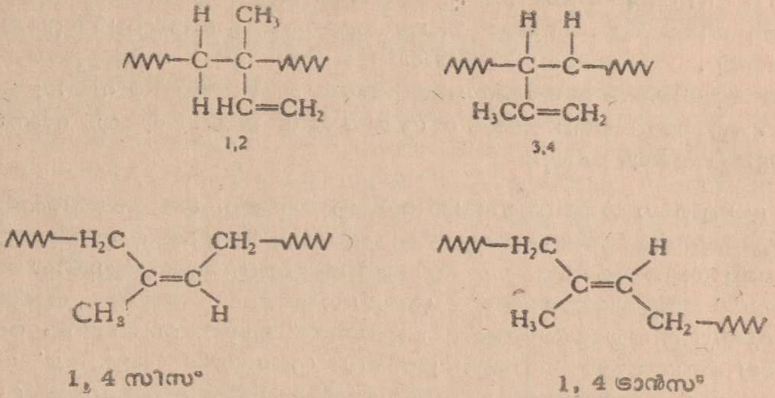
പോളിഎഥിലീന്റെ കാർബൺ നട്ടെല്ലിൽ ഹൈഡ്രജൻ അണുക്കൾ മാത്രമേയുള്ളൂ. എന്നാൽ പോളിഐസോബ്യൂട്ടിലീനിൽ ഒന്നിടവിട്ടുള്ള കാർബൺ അണുക്കളിൽ രണ്ടു മെഥിൽ ഗ്രൂപ്പുകൾ വീതമുണ്ട്. തന്മൂലം ട്രാൻസ്, സ്‌ക്യൂവിന്യാസങ്ങൾ തമ്മിൽ ഊർജപരമായി കാര്യമായ വ്യത്യാസമൊന്നുമില്ല. അതുകൊണ്ട് ശൃംഖലയിലിടനീളം ഒരു അണുവിൽനിന്നും മറ്റൊന്നിലേയ്ക്കു കടന്നുപോകുമ്പോൾ ട്രാൻസ്‌സ്‌ക്യൂവിന്യാസങ്ങൾ അനിയമിതരൂപത്തിൽ കോർത്തിണക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ടാകും. ശൃംഖലതന്നെ അനിയമിതമായി ചുരുൾ പിടിച്ചിരിക്കും. ട്രാൻസ്, സ്‌ക്യൂവിന്യാസങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള ഊർജവ്യത്യാസം വളരെ തുച്ഛമായതുകൊണ്ട് ചെറിയ താപ-ഊർജമെങ്കിലുമുണ്ടെങ്കിൽ ശൃംഖലാശകലങ്ങൾ സ്ഥിരമായി ഘൂർണനം നടത്തിക്കൊണ്ടേയിരിക്കും. ശൃംഖലയിലുടനീളമുള്ള ഈ ഘൂർണനം നിമിത്തം വേദനിക്കപ്പെട്ട പാമ്പുപുളയുന്നതുപോലെ

ശൃംഖല പുളഞ്ഞുകൊണ്ടിരിക്കും. ഇത്തരത്തിലുള്ള ശൃംഖലകൾ കെട്ടുപിണഞ്ഞു കിടക്കുന്നതുകൊണ്ടാണ് പോളിഐസോബ്യൂട്ടിലീൻ റബ്ബർസദൃശമായിരിക്കുന്നത്. സങ്കരബന്ധം വഴിയായി ഇതിന്റെ ഘടന മെച്ചപ്പെടുത്തിയെടുക്കാൻ സാധിക്കും. സങ്കരബന്ധം നടത്താത്ത പക്ഷം ചെറിയ വലിവു പ്രതിബലം പ്രയോഗിക്കുമ്പോൾത്തന്നെ ശൃംഖലകളുടെ കുരുക്കഴിയുകയും സാമ്പിൾ പൊട്ടിപ്പോവുകയും ചെയ്യും.

പോളിമെഥിൽ മെഥാക്രിലേററിന്റെ ത്രിമാനവിന്യാസം പോളിഐസോബ്യൂട്ടിലിന്റേതുപോലെതന്നെയാണ്. എങ്കിലും 100°C-നു മുകളിൽ മാത്രമേ ഇതു റബ്ബർസദൃശമാകുന്നുള്ളു. പോളിമെഥിൽമെഥാക്രിലേററിൽ ധ്രുവീയ കാർബോക്സിൽഗ്രൂപ്പുള്ളതുകൊണ്ട് ശൃംഖലാശകലങ്ങൾ തമ്മിൽ ശക്തമായ അന്യോന്യ ക്രിയയുണ്ടായിരിക്കും. അതുകൊണ്ട് കൂടുതൽ താപ-ഊർജം കൊടുത്താലേ ബോണ്ടുകളുടെ സ്വതന്ത്രഘൂർണനവും ശൃംഖലയുടെ 'പുളച്ചിലും' മററും നടക്കുകയുള്ളു, സാധാരണ താപനിലയിൽ പോളിമെഥിൽമെഥാക്രിലേററും ഗ്ലാസ്സദൃശമായിരിക്കുമ്പോൾ പോളിഐസോബ്യൂട്ടിലീൻ റബ്ബറായിരിക്കുന്നതിന്റെ കാരണം ഇതുതന്നെയാണ്.

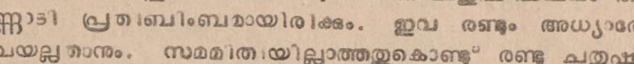
സമാവയവത (Isomerism)

ഐസോപ്രീനോ ബ്യൂട്ടാഡൈയീനോ പോലെയുള്ള ഒരു സംയുഗ്മിത ഡൈയീൻ പോളിമറീകരിച്ചാൽ ഓരോ ആവർത്തനയൂണിററിലും ഓരോ ഡബിൾ ബോണ്ട് വീതമുണ്ടായിരിക്കും. ഇവിടെ നാലുതരത്തിലുള്ള സങ്കലനം സാധ്യമാണ്. പോളിഐസോപ്രീനിൽ ഇങ്ങനെയുണ്ടാകാവുന്ന വിന്യാസങ്ങൾ ചിത്രം 5-5-ൽ കൊടുത്തിട്ടുണ്ട്. 1, 2 അല്ലെങ്കിൽ 3, 4 ഡബിൾബോണ്ടാണ് പ്രയോജനപ്പെടുത്തുന്നതെങ്കിൽ ശൃംഖലയിൽ പതക്കഡബിൾബോണ്ട് (Pendant double bond) ആയിരിക്കും അവശേഷിക്കുക. മോണോമർ വളരുന്ന ശൃംഖലയിൽ ചേരുമ്പോൾ 1, 4 സങ്കലനമാണ് നടക്കുന്നതെങ്കിൽ അവശിഷ്ടഡബിൾ ബോണ്ട് ശൃംഖലയുടെ നട്ടെല്ലിൽ തന്നെയായിരിക്കും. ഇവിടെ ഈ ഡബിൾ ബോണ്ട് അടിസ്ഥാനമാക്കി സിസ്-ട്രാൻസ് സമാവയവത സാധ്യമാണ്. റബ്ബർമരത്തിൽനിന്നു ശേഖരിക്കുന്ന പോളിഐസോപ്രീന്റെ ഘടന പൂർണമായും 1, 4 സിസ് ആണ്. സ്വതന്ത്രറാഡിക്കൽ പോളിമറീകരണംവഴി ഉണ്ടാക്കിയെടുക്കുന്ന പോളിഐസോപ്രീനാകട്ടെ 1, 2; 3, 4 എന്നീ ഘടനകളുടെയും കുറച്ചു 1, 4 ട്രാൻസ് ഘടനയുടെയും ഒരു മിശ്രമായിരിക്കും. ഇവിടെ 1, 4 സിസ് ഒട്ടുമില്ല. ത്രിമാനവിന്യാസത്തിലുള്ള ഈ വ്യതിയാനം നിമിത്തം കൃത്രിമ റബ്ബറിന്റെ മിക്ക ഭൗതിക ഗുണധർമങ്ങളും സ്വാഭാവികറബ്ബറിന്റേതിനെക്കാൾ മോശമായിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 5-5. പോളിഐസോപ്രീന്റെ സമാവയവികൾ

ചിനയിൽ മോണോമറുകൾ പോളിമറീകരിക്കുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന d, l സമാവയവതയും ത്രിമാനവിന്യാസത്തിലുള്ള വ്യത്യാസംമൂലമുണ്ടാകുന്നതാണ്. ചിത്രം 5.1 C നോക്കിയാൽ ഇതു വ്യക്തമാകും. ഏതെങ്കിലും രണ്ടു ഗ്രൂപ്പുകൾ, ഉദാഹരണത്തിനു a-യും c-യും പരസ്പരം മാററിയാലുണ്ടാകുന്ന ചതുഷ്ഫലകം ആദ്യത്തതിന്റെ കണ്ണാടി പ്രതിബിംബമായിരിക്കും. ഇവ രണ്ടും അധ്യാരോപണം ചെയ്യാവുന്നവയല്ലതാനും. സമമിതയില്ലാത്തതുകൊണ്ട് രണ്ടു ചതുഷ്ഫലകങ്ങളും ധ്രുവിതപ്രകാശത്തെ വ്യത്യസ്ത ദിശികളിൽ ഘൂർണനം ചെയ്യുന്നു. ഈ രണ്ടു ദിശകൾ ഡെക്സ്ട്രോയും (dextro = വലതു) ലീവോയും (levo = ഇടതു) ആയതുകൊണ്ടാണിതിനു d,l സമാവയവത എന്നു പറയുന്നത്. നാലു വിവിധ ഗ്രൂപ്പുകളുള്ള കാർബൺ അണുവിനു അസമമിത(asymmetric)കാർബൺ എന്നു പറയുന്നു. ധ്രുവിതപ്രകാശത്തിന്റെ തലം ഘൂർണനം ചെയ്യുന്നമെങ്കിൽ തന്മാത്രതന്നെ അസമമിതമായിരിക്കണം. ഏതെങ്കിലുമൊരു അസമമിത അണുവുണ്ടെങ്കിൽ തന്മാത്രയുടെ സമമിതി (symmetry) നഷ്ടപ്പെടാൻ സാധ്യതയുണ്ട്. തന്മാത്രയുടെ മൊത്തത്തിലുള്ള ഘടനയെ ആസ്പദമാക്കിയും, അസമമിതിയുണ്ടാകാം. കുറെക്കൂടി വ്യക്തമായി പറഞ്ഞാൽ അസമമിത അണുക്കളുണ്ട് എന്ന ഒററക്കാരണത്താൽമാത്രം തന്മാത്രയുടെ സമമിതി നഷ്ടപ്പെടണമെന്നില്ല.



(5-1) (5–1)

Ph = ഫെനിൽ

പോളിസ്റ്റൈറീൻപോലെയുള്ള വിനയിൽ പോളിമറുകളിൽ (5-1) ഒന്നിടവിട്ടുള്ള കാർബൺ അണുക്കൾ അസമമിതങ്ങളാണ്. സമമിതകാർബൺ അണുക്കളിലെ ഹൈഡ്രജൻ വിട്ടുകളഞ്ഞിരിക്കുന്നതു ശ്രദ്ധിക്കുക. ആദ്യത്തെ രണ്ടു അസമമിതകാർബൺ അണുക്കളുടെ വിന്യാസം അവസാനത്തെ രണ്ടിന്റേതിൽ നിന്നു വ്യത്യസ്തമാണ്. ഈ ശൃംഖലകളുടെ ത്രിവിമ വിന്യാസം ചുരുക്കത്തിൽ ഇങ്ങനെ കുറിക്കാം.

$$-d-d-l-l- \qquad (5\text{-}2)$$

ശൃംഖലയിലുള്ള അസമമിത അണുക്കളുടെ വിന്യാസമനുസരിച്ചാണ് ഇവയ്ക്കു പേരുകൊടുക്കുന്നതു്.

$-d-d-d-d-$ എന്നോ, $-l-l-l-l-$ (5-3)

എന്നോ ഉള്ള വിന്യാസത്തിനു സമാനക്രമം (isotactic sequence) എന്നു പറയുന്നു. d-ം, l-ം ഒന്നിടവിട്ടാണു വിന്യസിച്ചിരിക്കുന്നതെങ്കിൽ

$$-d-l-d-l-d-l- \qquad (5\text{-}4)$$

അതിനു ഏകാന്തരാനുക്രമം (syndiotactic) എന്നു പറയും. d-ം l-ം അനിയമിതമായിട്ടാണു വിന്യസിച്ചിരിക്കുന്നതെങ്കിൽ അതിനു അനിയമിതാനുക്രമം (atactic) എന്നും പറയും. അനിയമിതാനുക്രമം സൂക്ഷ്മമായി പരിശോധിച്ചാൽ അതു കുറെ സമാനക്രമങ്ങളും കുറെ ഏകാന്തരാനുക്രമങ്ങളും ചേർന്നതാണെന്നു കാണാം.

$$-d\text{-}l\text{-}d\text{-}d\text{-}d\text{-}d\text{-}l\text{-}l\text{-}d\text{-}l\text{-}l\text{-}d\text{-}l\text{-}l\text{-}l\text{-}l\text{-}l\text{-}d\text{-}d\text{-}d\text{-}l\text{-}d\text{-}d\text{-}l\text{-}d \qquad (5\text{-}5)$$

ഇത്തരം വിന്യാസങ്ങൾക്കു പോളിമറിന്റെ ഭൗതിക ഗുണധർമങ്ങളിന്മേലുള്ള പ്രഭാവം മനസ്സിലാക്കിത്തുടങ്ങിയിട്ടു് അധികം നാളായിട്ടില്ല. പോളിഐസോപ്രീനിലെ ഫെനിൽഗ്രൂപ്പുപോലെ വലിപ്പമുള്ള ഗ്രൂപ്പുകളാണുള്ളതെങ്കിൽ വളരെ ക്രമമായിട്ടുള്ള ത്രിവിമവിന്യാസംകൊണ്ടേ പോളിമറിനു ക്രിസ്റ്റലതയുണ്ടാവൂ. അതായതു് നീളത്തിലുള്ള സമവിന്യാസമോ ഏകാന്തരവിന്യാസമോ ഉണ്ടെങ്കിൽ മാത്രമേ ശൃംഖലകൾ ക്രിസ്റ്റലീകരിക്കുകയുള്ളൂ.

ത്രിവിമവിശിഷ്ട പോളിമറീകരണം
(Stereospecific Polymerization)

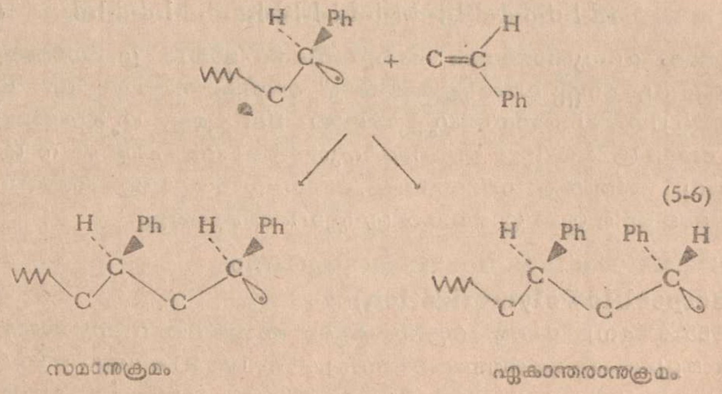
1955-നു മുമ്പ് പോളിമർശൃംഖലകളുടെ അസമമിത വിന്യാസത്തെക്കുറിച്ചുള്ള സങ്കല്പം തന്നെ ആർക്കുമുണ്ടായിരുന്നില്ല. സ്വാഭാവിക റബ്ബറിന്റെ സംശ്ലേഷണം ആരും പരീക്ഷിച്ചുനോക്കിയിട്ടുമില്ലായിരുന്നു. പലപ്പോഴും കൃത്രിമറബ്ബറുകൾ വേണ്ടത്ര സാങ്കേതികമൂല്യമുള്ളവയായിരുന്നില്ല. സ്വതന്ത്രറാഡിക്കൽ പോളിമറീകരണംവഴി ധാരാളം വിനയിൽ പോളിമറുകളുണ്ടാക്കിയിരുന്നെങ്കിലും ത്രിവിമവിശിഷ്ടസംശ്ലേഷണത്തിനുള്ള സാധ്യത വിരളമായിരുന്നു. സ്വതന്ത്രറാഡിക്കലുകളുപയോഗിച്ചുള്ള പോളിഎഥിലീന്റെ സംശ്ലേഷണത്തിനു ചിലവുകൂടിയ ഭീമമർദപ്രക്രിയകൾ പ്രയോഗിക്കേണ്ടിയിരുന്നു.

ഇക്കാലത്തു് ജർമ്മനിയിൽ ഡോ. കാറൽസീഗ്‌ലറുടെയും, ഇററലിയിൽ ഡോ. ഗ്വിലിയോനേട്ടായുടെയും പരീക്ഷണശാലകളിലും, അമേരിക്കൻഐക്യനാടുകളിലെ പല സർവകലാശാലകളിലും ഒരേസമയത്തു നടന്ന പരീക്ഷണങ്ങൾ പോളിമർ രസതന്ത്രത്തിൽ ഒരു വിപ്ലവത്തിനുതന്നെ തുടക്കമിട്ടു. തൽഫലമായി പോളിമറീകരണത്തിൽ ശൃംഖലാസംചരണം വേർതിരിച്ചെടുത്തു് അതിന്റെ ത്രിവിമരസതന്ത്രം നിയന്ത്രിക്കുന്നതിനുള്ള ഉപാധികൾ ആവിഷ്കരിക്കുകയുണ്ടായി.

ത്രിവിമവിശിഷ്ടസംശ്ലേഷണത്തിനു വഴിതെളിച്ച എല്ലാ പരീക്ഷണങ്ങളും ഇവിടെ വിവരിക്കുക എളുപ്പമല്ല. ഈ ഗവേഷണങ്ങളെ മൊത്തത്തിൽ വിലയിരുത്തുന്നതിനു മാത്രമേ ശ്രമിക്കുന്നുള്ളു.

നിയന്ത്രിത സംചരണം

വളർന്നുകൊണ്ടിരിക്കുന്ന ഒരു വിനയിൽ ശൃംഖലയിൽ ഒരു മോണോമർ കൂടി ചേർക്കുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന പുതിയ അസമമിത കാർബണു് ശൃംഖലാഗ്രത്തുണ്ടായിരുന്ന അണുവിന്റെ അതേ വിന്യാസമോ വിപരീതവിന്യാസമോ ഉണ്ടാവാം— അതായതു് സമാനക്രമത്തിലോ, ഏകാന്തരാനുക്രമത്തിലോ സങ്കലനം നടക്കാം.



(5–6)

(5-6)

സമാനക്രമം ഏകാന്തരാനുക്രമം

ഏതു തരം സങ്കലനമാണു നടക്കുന്നതെങ്കിലും പ്രതിപ്രവർത്തകങ്ങൾ ഒരു ഉത്തേജിത സങ്കീർണാവസ്ഥയിലൂടെ കടന്നുപോകണം. ഈ ഉത്തേജിത സങ്കീർണാവസ്ഥ ഉണ്ടാകുന്നതിനുള്ള സ്വതന്ത്ര ഊർജവ്യതിയാനം $\triangle G^*$, ആണു്. സമാനക്രമത്തിനും ഏകാന്തരാനുക്രമത്തിനുമുള്ള നിരക്കു സ്ഥിരാങ്കങ്ങൾ താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നു,

$$k_{iso} = (RT/Nh) \exp(-\Delta G^{*}_{iso}/RT)$$

(5-7)

$$k_{syn} = (RT/Nh) \exp(-\Delta G^{*}_{syn}/RT)$$

ഇവിടെ R = ഗ്യാസ്-സ്ഥിരാങ്കം
N = അവോഗാഡ്രോസംഖ്യ
h = പ്ലാങ്ക് സ്ഥിരാങ്കം
T = പരമതാപനില.

രണ്ടു ഉത്തേജന സ്വതന്ത്രഊർജവ്യതിയാനങ്ങളും തമ്മിൽ വ്യത്യാസമില്ലെങ്കിൽ സമാനുക്രമവും ഏകാന്തരാനുക്രമവും തുല്യനിരക്കിൽത്തന്നെ നടക്കും. ഇങ്ങനെയുണ്ടാകുന്ന പോളിമർശൃംഖല മൊത്തത്തിൽ അനിയമിതാനുക്രമമായിരിക്കും. ഏതെങ്കിലും ഒരനുക്രമത്തിനു സഹായകമായവിധത്തിൽ 2 കി. കാലറി/മോൾ സ്വതന്ത്രഊർജവ്യതിയാനമെങ്കിലുമുണ്ടെങ്കിൽ സാധാരണ അന്തരീക്ഷതാപനിലകളിൽ ആ അനുക്രമത്തിലായിരിക്കും 95% സങ്കലനങ്ങളും നടക്കുക. ഊർജവ്യതിയാനം 4 കി. കാലറി/മോൾ ആണെങ്കിൽ 99 9% അത്തരം സങ്കലനങ്ങൾ തന്നെ നടക്കും. ഇങ്ങനെയുണ്ടാകുന്ന പോളിമർ ശൃംഖലകൾ ശരിയായ ത്രിവിമീയക്രമമുള്ളവയായിരിക്കും. ഇക്കാരണത്താൽ പോളിമർ ക്രിസ്റ്റലീയവുമായിരിക്കും. 1,2; അഥവാ 3,4; അഥവാ 1, 4 സിസ് അഥവാ 1,4 ട്രാൻസ് സങ്കലനങ്ങളിലൂടെയുള്ള ഡൈയീൻ പോളിമറീകരണങ്ങളിലും ഇപ്രകാരം ഉത്തേജന സ്വതന്ത്രഊർജവ്യതിയാനത്തിനു വ്യക്തമായ പ്രഭാവമുണ്ട്.

ഏതെങ്കിലുമൊരു പ്രത്യേക അനുക്രമത്തിൽ മാത്രം സങ്കലനങ്ങൾ നടക്കുന്നതിനു വളരെച്ചെറിയ ഊർജവ്യതിയാനം മാത്രം മതി. എങ്കിലും മിക്ക പോളിമറീകരണങ്ങളിലും ശരിയായ ത്രിവിമീയക്രമം ഉണ്ടാകാറില്ല എന്നുള്ളതാണു പരമാർത്ഥം. സംക്രമണാവസ്ഥ (transition state) യിലുള്ള അന്യോന്യക്രിയകളായിരിക്കാം ഇതിനു കാരണം. എന്നാൽ ചുരുക്കം ചില വിനയിൽ പോളിമറീകരണങ്ങളിൽ ശൃംഖലയ്ക്കു ശരിയായ ത്രിവിമീയക്രമം ലഭിക്കാറുണ്ട്. സംക്രമണാവസ്ഥയിലുള്ള ത്രിവിമീയമോ ഊർജപരമോ ആയ പ്രഭാവങ്ങൾ കൊണ്ടാണിങ്ങനെ സംഭവിക്കുന്നതെന്നു വിശ്വസിക്കുന്നു. ഇവയൊക്കെയും അയോണിക പോളിമറീകരണങ്ങളാണെന്നുള്ളതാണ് ഒരു പ്രത്യേകത. രണ്ടാം അധ്യായത്തിൽ അയോണിക പോളിമറീകരണങ്ങളെപ്പററി നാം ചർച്ചചെയ്യുകയുണ്ടായില്ല. ഇവിടെ ത്രിവിമരസതന്ത്രത്തിന്റെ പശ്ചാത്തലത്തിൽ നമുക്ക് അവയെക്കുറിച്ച് അല്പം പഠിക്കാം.

കാററയോണിക പോളിമറീകരണങ്ങൾ

ബോറോൺ · ട്രൈഫ്ളൂറൈഡ് ഈഥറേററ് പ്രാരംഭകമായുപയോഗിച്ചുള്ള ഐസോബ്യൂട്ടിലീൻ വിനയിൽ ഈഥറിന്റെ പോളിമറീകരണമാണ് ആദ്യ

മായി പഠിക്കാൻകഴിഞ്ഞ ത്രിവിമവിശിഷ്ട വിനയിൽ പോളിമറീകരണം. ബോറോൺ ട്രൈഫ്ളൂറൈഡു പ്രാരംഭകം ശക്തിയേറിയ ഒരു ലൂയിസ് ആസിഡാണ്. അതുകൊണ്ട് ഈ പോളിമറീകരണം ഒരു കാററയോണിക മെക്കനിസമനുസരിച്ചു നടക്കുന്നു എന്ന് കരുതപ്പെടുന്നു.

കാററയോണിക പോളിമറീകരണം നടക്കണമെങ്കിൽ പ്രാരംഭകമായി ഒരു ലൂയിസ് ആസിഡു വേണം. 5–8 സമീകരണത്തിൽക്കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ ഉൽപ്രേരകവും സഹഉൽപ്രേരകവും തമ്മിലുള്ള പ്രവർത്തനഫലമായാണ് മിക്കപ്പോഴും പ്രാരംഭകമുണ്ടാകുന്നതു്.

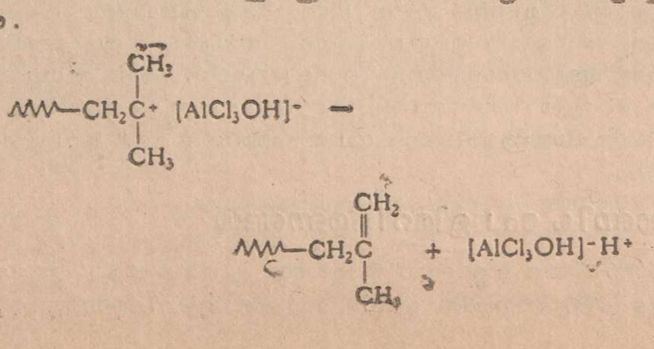
$$AlCl_3 + H_2O \rightarrow [Cl\overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{Al}}OH]^-H^+ \qquad (5\text{–}8)$$

ഇവിടെ അലൂമിനിയം ക്ലോറൈഡും (ലൂയിസ് ആസിഡ്), ഒരല്പ ജലവും കൂടി പ്രവർത്തിച്ച് ഒരു പ്രോട്ടോണും (H+) സങ്കീർണമായ ഒരു നെഗററീവ് അയോണുമുണ്ടാകുന്നു. ഈ പ്രോട്ടോണാണ് പോളിമറീകരണത്തിനു പ്രാരംഭമിടുന്നതു്. ഇതുവരെ പ്രോട്ടോണുമായി ചേർന്നിന്നിരുന്ന നെഗററീവ് അയോൺ ഇതോടുകൂടി ശൃംഖലയുടെ വളരുന്ന അഗ്രത്തുള്ള കാർബോണിയം അയോണിനോടു ചേർന്നു നിൽക്കുന്നു. ഉദാഹരണമായി 5—9 സമീകരണത്തിൽ ഐസോബ്യൂട്ടിലീൻെറ പോളിമറീകരണത്തിൻെറ തുടക്കം കാണിച്ചിട്ടുണ്ട്.

$$[AlCl_3OH]^-H^+ + CH_2{=}C(CH_3)_2 \rightarrow$$

$$[AlCl_3OH]^- + CH_3\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C^+}} \qquad (5\text{–}9)$$

ശൃംഖലാഗ്രത്തുള്ള കാർബോണിയം അയോണും മോണോമറിൻെറ ഡബിൾ ബോണ്ടും തമ്മിലുള്ള സങ്കലനം വഴിയാണ് പോളിമറീകരണം മുന്നോട്ടു പോകുന്നതു്. 5—10 ൽ കാണിച്ച പ്രവർത്തനങ്ങൾ ശൃംഖലാവളർച്ചയ്ക്കു വിരാമമിടുന്നു.



(5-10)

ഐസോബ്യൂട്ടിലീനൊഴികെയുള്ള മററു മോണോമറുകളുടെ കാററയോണിക പോളിമറീകരണങ്ങളിലൊന്നുംതന്നെ ത്രിവിമവിശിഷ്ടതയുള്ളതായി കാണാൻ കഴിഞ്ഞിട്ടില്ല. കാററയോണിക പോളിമറീകരണങ്ങളുടെ പ്രാരംഭവും അവസാനവും വളരെ വിഭിന്നങ്ങളായ മെക്കനിസമനുസരിച്ചാണു നടക്കുന്നത്. രണ്ടിനും ഓരോ ഉദാഹരണംമാത്രം ഇവിടെ കൊടുക്കുന്നു. പ്രവർത്തനവ്യൂഹത്തിലുള്ള അപദ്രവ്യങ്ങളും പോളിമറീകരണത്തെ കാര്യമായി ബാധിക്കും. ഇക്കാരണങ്ങളാൽ കാററയോണിക പോളിമറീകരണങ്ങളെ സംബന്ധിച്ചുള്ള നമ്മുടെ അറിവ് ഇപ്പോഴും അപൂർണമാണ്.

ആനയോണിക പോളിമറീകരണങ്ങൾ

കാററയോണിക പോളിമറീകരണങ്ങൾ കാർബോണിയം അയോണുകൾ മൂലം വളരുമ്പോൾ ആനയോണിക പോളിമറീകരണങ്ങൾ കാർബാനയോണുകൾ വഴിയാണു വളരുന്നത്. n–ബ്യൂട്ടൈൽലിഥിയം പോലെയുള്ള ശക്തമായ ഒരു ലൂയീസ് ബേസ് ഇവിടെ പ്രാരംഭകമായി വർത്തിക്കുന്നു. ലളിതമായ അയോ

$$CH_3CH_2CH_2CH_2^{-}\cdots Li^{+} \; + \; H_2C{=}CHX \;\rightarrow$$

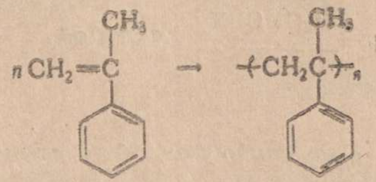
$$H_3C(CH_2)_4\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle X}{\overset{|}{\underset{|}{C^{-}}}}}\text{---}Li^{+} \;\xrightarrow{H_2C=CHX}\; \text{പോളിമർ} \qquad (5\text{–}11)$$

ണികബോണ്ടിനും ശരിയായ കോവേലൻറ് ബോണ്ടിനും മധ്യേയുള്ള ഒന്നാണ് ഇതിലുള്ള കാർബൺ–ലിഥിയംബോണ്ട്. അതിനാൽ ഈ ബോണ്ട് ചെറിയ വരകൊണ്ടും രണ്ടറ്റങ്ങളെയും ചാർജിതമായിട്ടുമാണ് ഇവിടെ കാണിച്ചിരിക്കുന്നത്.

ആനയോണിക പോളിമറീകരണങ്ങളിൽ പെട്ടെന്ന് ശൃംഖലാവളർച്ച അവസാനിക്കുന്നില്ല. എന്നാൽ ജലം, കാർബൺ ഡൈഓക്സൈഡ്, ഓക്സിജൻ തുടങ്ങിയ ലൂയിസ് ആസിഡുകൾ അപദ്രവ്യങ്ങളായുണ്ടെങ്കിൽ അതു പോളിമറീകരണത്തെ കാര്യമായി തടസ്സപ്പെടുത്തും. ആകയാൽ ഇത്തരം അപദ്രവ്യങ്ങൾ ഒട്ടുമില്ലെങ്കിൽ മോണോമർ മുഴുവൻ തീരുന്നതുവരെ ശൃംഖല വളർന്നുകൊണ്ടേയിരിക്കും. ഈ പോളിമറിനെ ഒരു ജൈവവസ്തുവുമായി താരതമ്യപ്പെടുത്തിയാൽ പോളിമറീകരണത്തിൻെറ തുടക്കത്തെ ജനനമായിട്ടും, ശൃംഖലാവളർച്ചയെ ജീവിതകാലമായിട്ടും സാന്തപ്രക്രിയ (termination) യെ മരണമായിട്ടും കണക്കാക്കാം. ആദ്യ

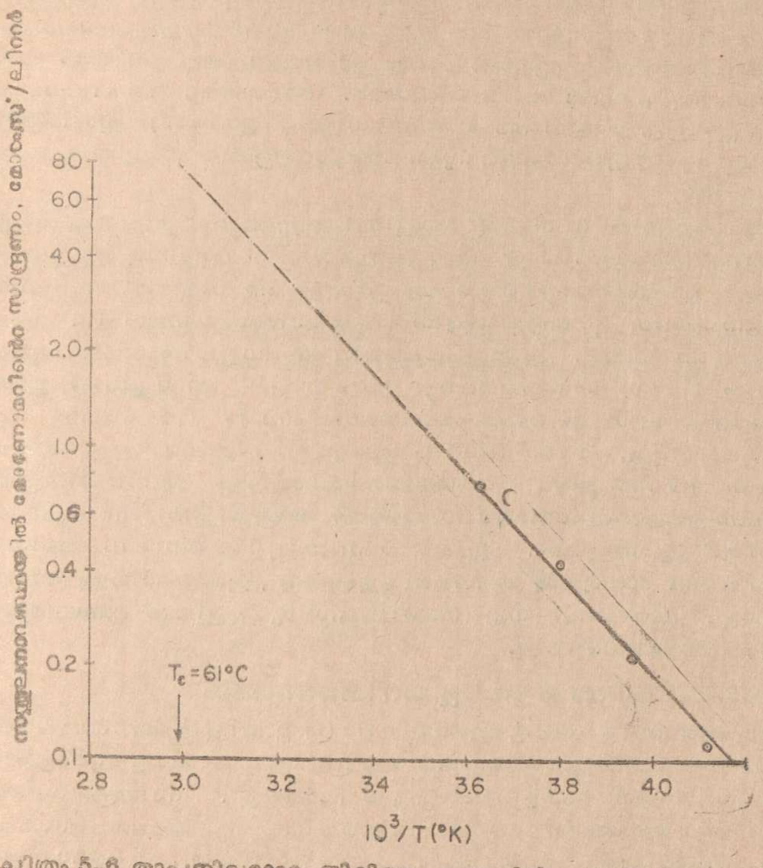
കാലങ്ങളിൽ സാന്തമെക്കനിസത്തെപ്പററി യാതൊരു അറിവുമില്ലായിരുന്നു. അതുകൊണ്ട് ഇത്തരം പോളിമറുകൾ 'ചിരംജീവി'കളായാണറിയപ്പെട്ടിരുന്നത്. എന്നാൽ ഉയർന്ന താപനിലകളിൽ, അല്ലെങ്കിൽ നീണ്ട കാലയളവുകൾക്കുശേഷം സങ്കീർണമായ ചില മെക്കനിസം വഴി ശൃംഖലാവളർച്ച നിലയ്ക്കുമെന്ന് തുടർന്നുള്ള പഠനങ്ങളിൽനിന്നു മനസ്സിലാക്കാൻ കഴിഞ്ഞു—'ചിരംജീവി'കൾക്കും മരണമുണ്ടത്രേ !

ഇങ്ങനെയുള്ള പ്രത്യേകതരം വളർച്ചകൊണ്ടു പല പ്രയോജനങ്ങളുമുണ്ട്. ഒന്നാമതായി ഈ 'നീണ്ട വളർച്ച'യുപയോഗിച്ചു വിനയിൽ പോളിമറീകരണങ്ങളുടെ സന്തുലനാവസ്ഥ പഠിക്കാൻ സാധിക്കും. ഒന്നാം അധ്യായത്തിൽ വിവരിച്ചതുപോലെ പോളിമറീകരണത്തിനുള്ള സ്വതന്ത്രഊർജവ്യതിയാനം, ΔG, സന്തുലനാവസ്ഥയിലുള്ള മോണോമർ സാന്ദ്രണവുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. സാധാരണ പോളിമറീകരണങ്ങളിൽ സാന്തപ്രക്രിയകൾ പെട്ടെന്നു നടക്കുന്നതുകൊണ്ട് സന്തുലനാവസ്ഥയെപ്പററി പഠിക്കുകതന്നെ വിഷമമാണ്. ആനയോണികപോളിമറീകരണങ്ങളിൽ ഇങ്ങനെയുള്ള പ്രശ്നങ്ങളൊന്നുമില്ല. ഉദാഹരണമായി α-മെഥിൽസ്റ്റൈറീന്റെ സ്വതന്ത്രറാഡിക്കൽ പോളിമറീകരണം നോക്കുക. രണ്ടു വലിയ പക്ഷഗ്രൂപ്പുകളുള്ളതിനാൽ താഴ്ന്ന താപനിലയിൽ



(5-12)

ശൃംഖലാവളർച്ച വളരെ കുറഞ്ഞനിരക്കിലേ നടക്കുകയുള്ളൂ. ഇതേ കാരണത്താൽ, ഇതിന്റെ ആവരണതാപനിലയും വളരെക്കുറവായിരിക്കും. ഉയർന്ന താപനിലകളിൽ താപഗതികകാരണങ്ങളാലും താഴ്ന്നതാപനിലയിൽ ഗതികകാരണങ്ങളാലും സ്വതന്ത്രറാഡിക്കൽ പോളിമറീകരണം അസാധ്യമാണെന്നുതന്നെ പറയാം. എന്നാൽ താഴ്ന്നതാപനിലകളിൽ ഇതിന്റെ ആനയോണികപോളിമറീകരണം നിഷ്പ്രയാസം നടക്കും. ബ്യൂട്ടിൽലിഥിയം പ്രാരംഭകമായുപയോഗിച്ച് α-സ്റ്റൈറീൻ പോളിമറീകരിക്കാം. ഇങ്ങനെ മോണോമർ—പോളിമർ സന്തുലനാവസ്ഥയുടെമേൽ താപനിലയ്ക്കുള്ള പ്രഭാവം പഠിക്കാൻ സാധിക്കും. ഇത്തരം പഠനങ്ങളിൽനിന്നു ലഭിച്ചിട്ടുള്ള മൂല്യങ്ങൾ ചിത്രം 5—6ൽ കൊടുത്തിട്ടുണ്ട്.



ചിത്രം 5–6 താപനിലമാററം നിമിത്തം α-മെഥിൽ സ്റ്റൈറീന്റെ മോണോമർ സാന്ദ്രണത്തിനു് സന്തുലനാവസ്ഥയിൽ വരുന്ന വ്യതിയാനം.

ചിത്രം നോക്കുക. 61°C–ൽ മോണോമർ സാന്ദ്രണം 8 M, ആണു്. അതായത്തു് 61°C–നു മുകളിൽ പോളിമറീകരണം സാധ്യമല്ല. നേരെമറിച്ചു് വളരെ കുറഞ്ഞ താപനിലയിലാവട്ടെ മോണോമറിനെ പൂർണമായും പോളിമറീകരിക്കാൻ സാധിക്കും. ഇത്തരം പഠനങ്ങളിൽനിന്നും പോളിമറീകരണപ്രക്രിയകളുടെ താപഗതിവിജ്ഞാനത്തെപ്പററി പലതും മനസ്സിലാക്കാൻ സാധിക്കുന്നുണ്ടു്.

ആനയോണിക പോളിമറുകളുടെ മറെറാരു പ്രധാന ഉപയോഗം ഖണ്ഡസഹപോളിമറുകളുടെ സംശ്ലേഷണത്തിലാണു്. ഒരു മോണോമറിനെ ആനയോണികമായി പോളിമറീകരിക്കുക. പ്രവർത്തനം നിലയ്ക്കുമ്പോൾ രണ്ടാമത്തെ മോണോമർ ചേർക്കുക, ആദ്യത്തെ മോണോമറിന്റെ ശൃംഖലാഗ്രം ഒരു ശക്തമായ ബേയ്സാ

ണെങ്കിൽ ഇതു് രണ്ടാമത്തെ മോണോമറുമായി സങ്കലനം നടത്തും. ഈ പ്രക്രിയ പലകുറി ആവർത്തിക്കുന്നതുമൂലം പല വ്യത്യസ്ത ഖണ്ഡങ്ങളോടുകൂടിയ ഖണ്ഡസഹപോളിമറുകളുണ്ടാക്കാം. എന്നാൽ ഓരോ പ്രാവശ്യവും അപദ്രവ്യങ്ങൾ കടന്നുകൂടാതെ പ്രത്യേകം സൂക്ഷിക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. അതുകൊണ്ടു ഒരു പരിധിവരെ മാത്രമെ ഈ പ്രക്രിയ ആവർത്തിക്കാൻ സാധിക്കൂ. ഏതായാലും ഈ തന്ത്രമുപയോഗിച്ചു് ഒരു തയ്യൽക്കാരൻെറ സൂക്ഷ്മതയോടെ ശൃംഖലകൾ തുന്നിച്ചേർത്തെടുക്കാൻ കഴിയും.

ആനയോണിക വിനയിൽ പോളിമറീകരണങ്ങളുടെ ത്രിവിമവിശിഷ്ടത നെഗററിവു് അയോണിൻെറയും ലായകത്തിൻെറയും സ്വഭാവത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു, ഉദാഹരണമായി ഒരു ഹൈഡ്രോകാർബൺ ലായകത്തിൽ ലിഥിയം അയോണുപയോഗിച്ചു് ഐസോപ്രീൻ പോളിമറീകരിക്കുമ്പോൾ 1,4 സിസ് സങ്കലനമാണു നടക്കുക. ഇതേ ലായകത്തിൽ സോഡിയം അയോണുപയോഗിക്കുമ്പോൾ 1,4 സിസ് സങ്കലനം ഒട്ടും നടക്കുന്നില്ല. ഡൈഎഥിൽ ഈഥർ ലായകത്തിൽ ലിഥിയം അയോണുപയോഗിക്കുമ്പോഴും 1,4 സിസ് സങ്കലനം നടക്കുന്നില്ല. വേറെ പല പോളിമറുകളിലും ഇങ്ങനെയുള്ള സ്വഭാവം കാണാൻ കഴിഞ്ഞിട്ടുണ്ടു്. സംക്രമണാവസ്ഥയിലുള്ള ത്രിവിമനിയന്ത്രണം കാർബൺ—ലോഹബോണ്ടിൻെറ സ്വഭാവത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു എന്നാണു് ഇതിൽനിന്നുള്ള നിഗമനം. ഇത്തരം ബോണ്ടുള്ള കാർബ—ലോഹയൗഗികങ്ങളുടെ പഠനം ഒരു പുതിയ മണ്ഡലമായതുകൊണ്ടു, ഇതേപ്പററിയുള്ള അറിവു് പൂർണമല്ല. ഏതായാലും നല്ല ഗവേഷണസാധ്യതയുള്ള ഒരു മണ്ഡലമാണിതെന്നു പറയേണ്ടിയിരിക്കുന്നു.

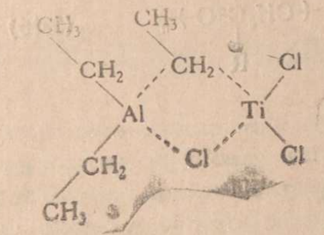
കോഓർഡിനേഷൻ പോളിമറീകരണങ്ങൾ

അകാർബണിക പോളിമറുകളെപ്പററി പ്രസ്താവിച്ചപ്പോൾ സങ്കലനമോ സംഘനനമോ വഴിയല്ലാതെയുണ്ടാകുന്ന ഒരു പ്രത്യേകതരം പോളിമറുകളെയാണു കോഓർഡിനേഷൻ പോളിമറുകൾ എന്നു പറഞ്ഞതു്. സ്വതന്ത്രറാഡിക്കലുകൾ വഴിയോ ആനയോണികമായോ അല്ലാതെ നടക്കുന്ന കാർബണികസങ്കലന പോളിമറീകരണങ്ങളും ഇതേ പേരിലറിയപ്പെടുന്നു. സൈഗ്ലർ—ഉൽപ്രേരകങ്ങളുപയോഗിച്ചു് ഇത്തരം പോളിമറുകളുണ്ടാക്കുന്നു. ടൈററാനിയം ടെട്രാക്ലോറൈഡുപോലുള്ള സംക്രമണലോഹയൗഗികങ്ങളും ട്രൈഎഥിൽ അലൂമിനിയംപോലുള്ള കാർബ—ലോഹയൗഗികങ്ങളും തമ്മിൽ പ്രവർത്തിച്ചാണു് ഇത്തരം ഉൽപ്രേരകങ്ങളുണ്ടാകുന്നതു്. ഒരു ഹൈഡ്രോകാർബൺലായകത്തിൽ ഇത്തരം മിശ്രം തയ്യാറാക്കുമ്പോൾ ഒരു അവക്ഷിപ്തമുണ്ടാകുന്നതായി കാണാം. ഈ അവക്ഷിപ്തം എങ്ങിനെയാണു പോളിമറീകരണം നടത്തുന്നതെന്നു് വ്യക്തമല്ലെങ്കിലും താഴെപ്പറയുന്ന പ്രകാരമായിരിക്കണം ഇതിൻെറ ഏകദേശ മെക്കാനിസം എന്നു് പരീക്ഷണഫലമായി നമുക്കനുമാനിക്കാം. ആദ്യംതന്നെ കാർബലോഹയൗഗികം സംക്രമണലോഹത്തെ താഴ്ന്ന സംയോജകതാവസ്ഥയിലേക്കു (valency state) മാറുന്നു (നിരോക്സീകരി

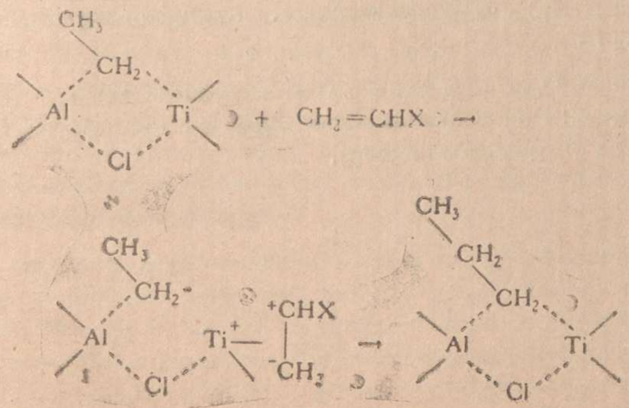
ക്കുന്നു). മുകളിൽപ്പറഞ്ഞ ഉദാഹരണംതന്നെ എടുക്കുകയാണെങ്കിൽ ഇതിൻപ്രകാരം ഒരു ഡൈഎഥിൽ അലൂമിനിയംക്ലോറൈഡുതന്മാത്ര, ഒരു എഥിൽ സ്വതന്ത്ര റാഡിക്കൽ, ഒരു ടൈറ്റാനിയം ട്രൈക്ലോറൈഡ് തന്മാത്ര എന്നിവയുണ്ടാകുന്നു.

$$(C_2H_5)_3Al + TiCl_4 \rightarrow (C_2H_5)_2AlCl + TiCl_3 + C_2H_5, \quad (5\text{-}13)$$

$TiCl_3$ വീണ്ടും നിരോക്സീകരിക്കപ്പെട്ട $TiCl_2$ ആകാനുള്ള സാധ്യതയുണ്ട്. ഇലക്ട്രോൺ-പോരായ്മയുള്ള അലൂമിനിയം ആൽക്കൈലും നിരോക്സീകൃത ടൈറ്റാനിയംയൗഗികങ്ങളും തമ്മിലുള്ള സങ്കീർണ പ്രവർത്തനങ്ങളുടെ ഫലമായി മുമ്പു പറഞ്ഞ അവക്ഷേപമുണ്ടാകുന്നു. ഇത് പോളിമറീകരണം നടത്തുന്നത് 5–15 സമീകരണമനുസരിച്ചായിരിക്കണം. ഒരു മെക്കനിസം അനുസരിച്ച് സങ്കരയൗഗികം 5–14 ആണ് പോളിമറീകരണത്തിന് കാരണം. ഇത് സമീ: 5–15 പ്രകാരം നടക്കുന്നു.



(5–14)



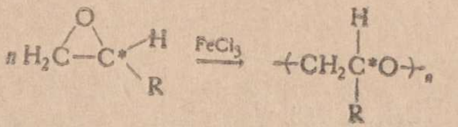
(5-15)

പോളിമറീകരണം ഇങ്ങനെ ഒരു ആനയോണിക മെക്കനിസമനുസരിച്ചാണ നടക്കുന്നതെങ്കിലും, ശൃംഖലാഗ്രവും ലോഹകാററയോണും തമ്മിലുള്ള

കോഓർഡിനേഷനും ഇതിലൊരു പങ്കുണ്ട്. ഒരു ഭിന്നാത്മകപ്രതലത്തിൽ നടക്കുന്ന പ്രക്രിയയായതുകൊണ്ട് ഇവിടെ നല്ല ത്രിവിമ നിയന്ത്രണമുണ്ട്.

സൈഗ്ലർഉൽപ്രേരകങ്ങളുടെ പ്രവർത്തനം വിശദമാക്കാൻ മററു പല മെക്കനിസങ്ങളും നിർദേശിക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ട്. ചിലതെല്ലാം മേൽവിവരിച്ചതിനേക്കാൾ കൂടുതൽ ആകർഷണങ്ങളാണുതാനും. ഏതാണു ശരിയായ മെക്കനിസം എന്നു് ഇതുവരെയും തെളിയിച്ചിട്ടില്ല. ഗവേഷകരുടെ ശ്രദ്ധ പതിയേണ്ട ഒരു മണ്ഡലമാണിതും.

ഒലിഫിൻ ഓക്സൈഡുകളും ഫെറിക്ക്ലോറൈഡുമായുള്ള പ്രവർത്തനവും ത്രിവിമ വിശിഷ്ടമായ കോഓർഡിനേഷൻ പോളിമറീകരണമാണ്. ഇവിടെ മോണോമറിൽ ഒരു അസമമിത കാർബൺ അണുവുണ്ട്. പോളിമറീകരണം



(5-16) (5–16)

ത്രിവിമവിശിഷ്ടമാണെങ്കിൽ ഈ അസമമിത അണുവിൻെറ വിന്യാസത്തിനു മാററമൊന്നും വരുകയില്ല. പ്രകാശീയ ശുദ്ധിയുള്ള (മുഴുവൻ d അല്ലെങ്കിൽ മുഴുവൻ l) മോണോമർ എടുത്താൽ കിട്ടുന്ന പോളിമറും പ്രകാശീയ ശുദ്ധിയുള്ളതായിരിക്കും. ഓക്സിജൻ അണുവിൻെറ സാന്നിധ്യംകൊണ്ടു ശൃംഖലയുടെ സമമിതി നഷ്ടപ്പെടുന്നു. അങ്ങനെ ശൃംഖല പ്രകാശീയമായി പ്രവർത്തനശക്തി (optical activity) യുള്ളതായിത്തീരുന്നു. പരീക്ഷണങ്ങളിൽനിന്നും ഇതു തെളിയിച്ചിട്ടുണ്ട്.

എന്നാൽ വിനയിൽ ശൃംഖലയ്ക്കു ഒരു സമമിതി കേന്ദ്രമുണ്ടായിരിക്കും. കാർബൺ അണുക്കളെല്ലാം d ഘടനയിലാണെങ്കിൽക്കൂടയും ശൃംഖലയ്ക്കു് പ്രകാശീയ പ്രവർത്തനശക്തി ഉണ്ടായിരിക്കയില്ല.

6

പ്രകൃതിയിലുള്ള പോളിമറുകൾ

പരീക്ഷണശാലകളിൽ നടത്തുന്ന പോളിമറീകരണങ്ങളുടെ തത്വങ്ങളും ഇത്തരം പോളിമറുകളുടെ ഗുണവിശേഷങ്ങളും കഴിഞ്ഞ അധ്യായങ്ങളിൽ വിവരിക്കുകയുണ്ടായി. ജൈവവസ്തുക്കളിൽ നടക്കുന്ന പോളിമറീകരണങ്ങൾക്ക്, 'ഒരു പരിധിവരെ' ഈ തത്വങ്ങൾ ബാധകമാണെന്ന് പറയാം. സ്വാഭാവിക റബ്ബറും കൃത്രിമറബ്ബറും തമ്മിൽ ഒരു താരതമ്യപഠനംനടത്തിയാൽ ഈ പരിധിയുടെ വ്യാപ്തി കൂടുതൽ വ്യക്തമാകും. ഐസോപ്രീൻ എന്ന യൗഗികത്തെ പോളിമറീകരിക്കുന്നതുമൂലം പരീക്ഷണശാലയിൽ പോളിഐസോപ്രീൻ (കൃത്രിമ റബ്ബർ) ഉണ്ടാക്കിയെടുക്കാം. എന്നാൽ റബ്ബർമരം ഈ പോളിമർ ഉണ്ടാക്കുന്നതു് ഐസോപ്രീൻ മോണോമറിൽ നിന്നല്ലെന്നുള്ളതു് മിക്കവാറും തീർച്ചയാണ്. അതിസങ്കീർണമായ ഉപാപചയ പ്രക്രിയകളാണ് സ്വാഭാവിക റബ്ബറിന്റെ സംശ്ലേഷണത്തിനു പിമ്പിൽ പ്രവർത്തിക്കുന്നതു്.

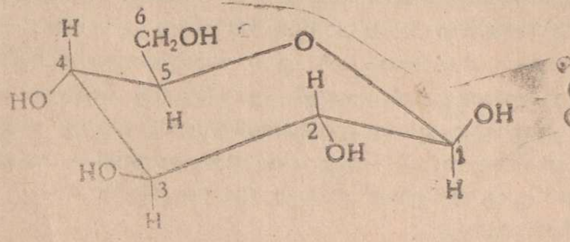
ഒരു കാര്യം വ്യക്തമാണ്—സംശ്ലിഷ്ട പോളിമറീകരണങ്ങളിലെ സങ്കലനവും സംഘനനവുംപോലെയുള്ള അനിയമിത പ്രക്രിയകൾ വഴിയല്ല ജൈവവസ്തുക്കളിൽ പോളിമറീകരണം നടക്കുന്നതു്. ജൈവവസ്തുവിന്റെ മെറ്റാബോളിസത്തിൽ നിക്ഷിപ്തമായിരിക്കുന്ന നിർദേശങ്ങളും നിയന്ത്രണങ്ങളുമനുസരിച്ച് നടക്കുന്ന ഒരു പ്രക്രിയയാണിതു്. ഇതിന്റെ നിയന്ത്രണകേന്ദ്രം ജൈവവസ്തുക്കളുടെ മെറ്റാബോളിസത്തിലാണ് സ്ഥിതിചെയ്യുന്നതു്. ഇങ്ങനെയുള്ള നിയന്ത്രണം പരീക്ഷണനാളിയിൽ ലഭ്യമല്ലാത്തതുകൊണ്ടാണ് ജീവനുള്ള ഇത്തരം പോളിമറുകൾ കൃത്രിമമായുണ്ടാക്കുന്നതിനുള്ള ശ്രമങ്ങളെല്ലാം പരാജയപ്പെടുന്നതു്. കഴിഞ്ഞ

അധ്യായത്തിൽ വിവരിച്ചതുപോലെയുള്ള ത്രിവിമവിശിഷ്ടസംശ്ലേഷണങ്ങൾ വാസ്തവത്തിൽ ശാസ്ത്രത്തിന്റെ ഒരു വൻവിജയംതന്നെയാണ്. എന്നാൽ ജൈവവസ്തുക്കളിൽ ദൈനംദിനം നടക്കുന്ന സങ്കീർണമായ സംശ്ലേഷണങ്ങളുമായി തട്ടിച്ചുനോക്കുമ്പോൾ ഈ വിജയം നിഷ്പ്രഭമായിപ്പോകുന്നു.

അപ്പോൾ ജൈവവസ്തുക്കൾ ഉത്പാദിപ്പിക്കുന്ന പോളിമറുകൾ ഏതെല്ലാമാണ്? പൂർണമായ ലിസ്റ്റ് വിവരിക്കുവാൻ വേറൊരു പുസ്തകംതന്നെ വേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. ജീവരസതന്ത്ര പോളിമറുകളെപ്പററി കൂടുതലായി പഠിക്കുവാൻ ആഗ്രഹിക്കുന്ന വായനക്കാർ ദയവായി ഗ്രന്ഥസൂചി നോക്കുക. ശരിയായ സ്വഭാവം മനസ്സിലാക്കിയിട്ടുള്ളതോ, അഥവാ വളരെ പ്രാധാന്യമർഹിക്കുന്ന ജൈവപ്രവർത്തനങ്ങൾ പങ്കെടുക്കുന്നതോ ആയ ചില പോളിമറുകളുടെ ചെറിയ വിവരണം മാത്രമേ ഇവിടെ തരുവാൻ ഉദ്ദേശിക്കുന്നുള്ളു.

പോളിസാക്കറൈഡുകൾ

പഞ്ചസാര, സ്റ്റാർച്ച്, സെല്ലുലോസ് ഇവ മൂന്നും കാർബൊഹൈഡ്രേറ്റുകൾ എന്ന പേരിലറിയപ്പെടുന്ന യൗഗികങ്ങളുടെ വർഗത്തിൽപ്പെടുന്നു. ഇവയുടെ എംപിറിക ഫോർമുല $C_x(H_2O)_y$. എന്നാണ്. നാം ഭക്ഷണപദാർഥമായുപയോഗിക്കുന്ന പഞ്ചസാര, യഥാർഥത്തിൽ ഫ്രക്ടോസ്, ഗ്ലൂക്കോസ് എന്നീ രണ്ടു പഞ്ചസാരകളുടെ ഒരു ദ്വിതയമാണ്. അതു് സൂക്രോസ് എന്ന പേരിലറിയപ്പെടുന്നു. ഗ്ലൂക്കോസ്തന്നെയാണ് സ്റ്റാർച്ച്, സെല്ലുലോസ് എന്നിവയുടെയും പ്രധാന ഘടകം. ആകയാൽ ഗ്ലൂക്കോസ്തന്മാത്രയുടെ ഘടനതന്നെ നോക്കാം. ചിത്രം 6–1 ൽ ഗ്ലൂക്കോസിന്റെ 'കസേരഘടന' കൊടുത്തിട്ടുണ്ട്.



(6-1)

ഗ്ലൂക്കോസിന്റെ 'കസേരഘടന'യിൽ ചുളുങ്ങിയ തന്മാത്രയാണ് കാണിച്ചിരിക്കുന്നതു്. വലയത്തിലുള്ള അഞ്ചു കോർബൺ അണുക്കളും അസമമിതങ്ങളാണ്. മൊത്തത്തിൽ തന്മാത്രതന്നെ അസമമിതമാണ്. α, β എന്നീ രണ്ടു രൂപങ്ങളിലാണ് ഗ്ലൂക്കോസ് സാധാരണയായി പ്രകൃതിയിൽ കാണപ്പെടുന്നതു്. ഈ രണ്ടു രൂപഭേദങ്ങളും തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസം കാർബൺ അണു1–ന്റെ വിന്യാസത്തെമാത്രം ആശ്രയിച്ചാണിരിക്കുന്നതു്.

സ്റ്റാർച്ചും സെല്ലുലോസും ഗ്ലൂക്കോസിന്റെ പോളിമറുകളാണ്. 1,4′ സ്ഥാനങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള ഈഥരീയ ഓക്സിജൻ ബോണ്ടുവഴിയാണ് മോണോമർ

MUNAVVIRUL ISLAM H GH SCH
COCHIN-11.
ERNAKULAM

ഘടകങ്ങൾ കോർത്തിണക്കപ്പെടുന്നതു്. രണ്ടിലുമുള്ള അമിലോസ്‌യൂണിററിൻെറ ഒന്നാംകാർബൺ അണുവിൻെറ വിന്യാസം സ്റ്റാർച്ചിൽ α-യും, സെല്ലുലോസിൽ β-യും ആണു്. എന്നാൽ സ്പെയിസിലുള്ള പരസ്പരമാററമെന്ന ഈ ഒരൊററ വ്യത്യാസം കൊണ്ടുതന്നെ ഈ രണ്ടു പോളിമറുകളുടെയും രാസീയ സ്വഭാവഗുണങ്ങൾ വളരെയധികം വ്യത്യാസപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു.

ശരീരത്തിലുള്ള ചില എൻസൈമുകൾ ജലവിശ്ലേഷണംവഴി സ്റ്റാർച്ചിനെ α-ഗ്ലൂക്കോസാക്കി മാററും. ഇതിനെ ഓക്സീകരിക്കുമ്പോൾ കാർബൺ ഡൈഓക്സൈഡും ജലവും ഉത്പാദിപ്പിക്കുന്നതോടൊപ്പം ശരീരത്തിൻെറ ജോലികൾ നടത്തുന്നതിനാവശ്യമായ ഊർജവും പുറപ്പെടുവിക്കുന്നു. സെല്ലുലോസാകട്ടെ, ഇങ്ങനെയുള്ള ജലവിശ്ലേഷണത്തിനു വഴങ്ങുന്നില്ല. അതുകൊണ്ടു് സെല്ലുലോസ് ഭക്ഷണപദാർഥമായി ഉപയോഗിക്കാൻ സാധിക്കുകയില്ല.

എക്സ്റേക്രിസ്റ്റൽ വിജ്ഞാനമുപയോഗിച്ച് സ്റ്റാർച്ചിൻെറയും, സെല്ലുലോസിൻെറയും ഘടനയെപ്പററി കൂടുതലായി പല വിവരങ്ങളും മനസ്സിലാക്കാൻ സാധിച്ചിട്ടുണ്ടു്. സെല്ലുലോസിൻെറ വിസ്തൃതമായ ശൃംഖലകൾ തമ്മിലുള്ള ഹൈഡ്രജൻബോണ്ടുകൾ അതിനൊരു ഷീററ്ഘടന നൽകുന്നു. ജലത്തിൻെറ സാന്നിധ്യത്തിൽ, ജലതന്മാത്രകൾ ഹൈഡ്രജൻബോണ്ടുകളുണ്ടാകാൻ സാധ്യതയുള്ള ആസ്ഥാനങ്ങൾക്കുവേണ്ടി മത്സരിക്കുമ്പോൾ ഹൈഡ്രജൻബോണ്ടുകൾ നശിക്കുന്നു. (ജലതന്മാത്രകൾ ഹൈഡ്രജൻബോണ്ടുണ്ടാക്കുവാൻ കൂടുതൽ കഴിവുള്ളവയാണല്ലോ.) ഹൈഡ്രജൻബോണ്ടിനുപയോഗിക്കുന്ന അതേ ഹൈഡ്രോക്സിലുകളുപയോഗിച്ച് റയോൺ, സെല്ലുലോസ്അസറേററ് മുതലായവയുണ്ടാക്കാം.

ഗ്ലൂക്കോസ്തന്മാത്രകളെ തമ്മിൽ ബന്ധിക്കുന്ന ഈഥരീയ ബോണ്ടുകൾ വലയത്തിൻെറ എതിർ ഭാഗങ്ങളിലായി കിടക്കുന്നതുകൊണ്ടു് ഇതിനൊരു ഹെലിക്സീയഘടന ലഭിക്കുന്നു. ഈ സിലണ്ട്റിക്കൽ ഘടനയ്ക്കുള്ളിൽ അയോഡിൻ തന്മാത്രകൾക്കു കൂടി ഇടംകൊടുക്കുമ്പോഴാണു്, പ്രസിദ്ധിയാർജിച്ച സ്റ്റാർച്ച്–അയോഡിൻ സങ്കീർണതന്മാത്രയുടെ ലളിതമായ മോഡൽ ഉളവാകുന്നതു്.

പ്രോട്ടീനുകൾ

പോളിഅമൈഡുകളെപ്പററി രണ്ടാം അധ്യായത്തിൽ നാം ചർച്ചചെയ്യുകയുണ്ടായി. അവയിൽ ഏററവും പ്രധാനപ്പെട്ടതാണു് ഗവേഷണഫലമായി ലഭിച്ച നൈലോൺ. പോളിഅമൈഡിൻെറ സംശ്ലേഷണത്തിനുവേണ്ടി പല യുഗങ്ങളോളം പ്രകൃതിദേവി കാത്തിരുന്നിട്ടുണ്ടാവണം. എല്ലാ ജീവകോശങ്ങളിലും പോളിഅമൈഡുകളുണ്ട്. പ്രോട്ടീനുകൾ എന്ന പേരിലാണിവ അറിയപ്പെടുന്നതു്. ജൈവവസ്തുക്കൾ ഇവയുടെ നിർമാണത്തിനുവേണ്ടി ഇരുപതു് α-അമീനോ ആസിഡുകൾ ഉപയോഗിക്കുന്നു. (6–2 സമീകരണം നോക്കുക.) ഈ അമീനോ ആസിഡുകൾ അവയുടെ α-കാർബൺ അണുവിലുള്ള

R–ഗ്രൂപ്പിന്റെ സ്വഭാവത്തിൽ മാത്രം വ്യത്യാസപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ബാക്കി കാര്യങ്ങളിലെല്ലാം ഇവയ്ക്കു ഒരുപോലുള്ള ഘടനയാണുള്ളതു്. ഈ R–ഗ്രൂപ്പ് വഹിക്കുന്ന α-കാർബൺ അണു എല്ലാ α-അമീനോ ആസിഡുകളിലും അസമമിതമാണ്. പ്രകൃതിദത്തമായ എല്ലാ α-അമീനോ ആസിഡുകളിലും ഈ കാർബൺ അണുവിന്റെ ത്രിവിമ വിന്യാസം ഒന്നുതന്നെയാണ്. പ്രോട്ടീനിലും ഈ വിന്യാസത്തിനു മാററമൊന്നുമില്ല.

$$n\,NH_2\overset{\overset{\displaystyle R}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH \rightarrow \left(NH\overset{\overset{\displaystyle R}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\right)_n \qquad (6\text{-}2)$$

6–2 ൽ കൊടുത്തിട്ടുള്ളതു് യഥാർഥത്തിൽ ഒരു സഹപോളിമറീകരണമാണ്. കാരണം, തൽഫലമായുണ്ടാകുന്ന പ്രോട്ടീൻ ശൃംഖലയിൽ വരാൻ സാധ്യതയുള്ള എല്ലാ R ഘടകങ്ങളുടെയും വിന്യാസം ജൈവവസ്തുവിന്റെ മെററാബോളിസ നിർദേശപ്രകാരമുള്ള അനുക്രമത്തിലാണ്. ഇരുപതു വ്യത്യസ്ത മോണൊമറുകളുടെ സഹ പോളിമറീകരണത്തിൽ സ്വന്തം അഭീഷ്ടമനുസരിച്ചുള്ള ഒരനുക്രമം നടപ്പാക്കുന്നതിനുള്ള ജൈവവസ്തുവിന്റെ സാമർഥ്യത്തിനു മുമ്പിൽ ശാസ്ത്രജ്ഞൻ തല കുനിക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. ത്രിവിമവിന്യാസത്തിനു് മാററമൊന്നും വരാതെ ഈ സംശ്ലേഷണം നടക്കുന്നുവെന്നുള്ളതും പ്രത്യേകം പ്രസ്താവ്യമാണ്.

ജൈവവസ്തുക്കളിൽ കാണുന്ന അസംഖ്യം പ്രോട്ടീനുകളുടെ ഘടനയെ സംബന്ധിച്ച് കാര്യമായിട്ടൊന്നും അറിഞ്ഞുകൂടാ. ഇവയെപ്പററിയുള്ള പഠനങ്ങൾ ലോകമൊട്ടുക്കുള്ള രസതന്ത്രജ്ഞന്മാർ തുടർന്നുകൊണ്ടിരിക്കുകയാണ്. ഇവയാണ് ശരീരത്തിൽ നടക്കുന്ന വിവിധ രാസപ്രക്രിയകൾക്ക് ഉൽപ്രേരകങ്ങളായി വർത്തിക്കുന്നതു്. ഇത്തരം ഉൽപ്രേരകങ്ങൾക്കു എൻസൈമുകൾ എന്നു പറയുന്നു.

താപഗതികമായി സാധ്യമെങ്കിലും ജൈവവസ്തുവിന്റെ നിമ്നതാപനിലകളിൽ ഗതീകമായി അസാധ്യമെന്നു കരുതപ്പെടേണ്ട പല പ്രവർത്തനങ്ങളും സാധ്യമാക്കിത്തീർക്കുന്നതു് ഈ എൻസൈമുകളാണ്. ഉദാഹരണമായി α–ഗ്ലൂക്കോസിനെ കാർബൺ ഡൈഓക്സൈഡും ജലവുമാക്കി മാററുന്ന പ്രവർത്തനം ഒരു ഓക്സീകരണമാണ്—വ്യക്തമായിപ്പറഞ്ഞാൽ ഇതൊരു ജ്വലനമാണ്. സാധാരണഗതിയിൽ കാർബണികയൗഗികങ്ങൾ ഉയർന്ന താപനിലയിൽ ചൂടാക്കാതെ കത്തുകയില്ലെന്നു നമുക്കറിയാം. താഴ്ന്ന താപനിലകളിൽ ജ്വലനനിരക്കു വളരെക്കുറവാണെന്നു മാത്രമേ ഇതിനർഥമുള്ളു. അല്ലാതെ ഓക്സീകരണം നടക്കുന്നില്ലെന്നല്ല. ശരീരത്തിലുള്ള എൻസൈമുകൾ ഈ നിരക്കു വർധിപ്പിക്കുന്നു. ഇതു

പോലെ മററ് എൻസൈമുകളും ഓരോ ഉൽപ്രേരകത്തിൻെറ ജോലി നിർവഹിക്കുന്നു.

ഇത്തരത്തിലുള്ള എൻസൈമിക ഉൽപ്രേരക പ്രവർത്തനങ്ങളുടെ ശരിയായ മെക്കനിസം ഇനിയും വിശദമാക്കപ്പെട്ടിട്ടില്ല. എൻസൈമും പ്രതിപ്രവർത്തകവും തമ്മിൽ പ്രവർത്തിച്ച് ഒരു സങ്കീർണസംയുക്തമുണ്ടാകുന്നതായി തെളിയിച്ചിട്ടുണ്ട്. വളരെ കർക്കശമായ ത്രിവിമവിന്യാസവും അമീനോ ആസിഡുകളുടെ പ്രത്യേക രീതികളിലുള്ള അനുക്രമവും മൂലമാണ് പ്രോട്ടീനുകൾക്ക് ഇത്ര സമർത്ഥമായി പ്രവർത്തിക്കുന്നതിനുള്ള കഴിവു ലഭിക്കുന്നത്.

ശൃംഖലയായിട്ടുള്ള പ്രോട്ടീൻഘടന ഈ എൻസൈമിക പ്രവർത്തനത്തിൽ ഒരു പ്രധാന പങ്കു വഹിക്കുന്നുണ്ട്. മിക്ക പ്രോട്ടീൻശൃംഖലകൾക്കും ഒരു ഹെലിക്സീയഘടനയാണുള്ളത്. (സ്വാഭാവിക പോളിമറുകളിലും കൃത്രിമ പോളിമറുകളിലുമെല്ലാം സർവ്വസാധാരണമായി കാണപ്പെടുന്ന ഈ ഹെലിക്സീയവിന്യാസം പദാർത്ഥത്തിൻെറ ഒരു പ്രത്യേക അവസ്ഥയായിത്തന്നെ പരിഗണനയർഹിക്കുന്നുണ്ട്.) ജലമയമുള്ള കോശങ്ങളിൽ മാത്രം സ്ഥിതിചെയ്യുന്ന ഈ പ്രോട്ടീനുകളുടെ ധ്രുവീയ അംശങ്ങൾ ഈ ഹെലിക്സിൻെറ പുറത്തും കാർബണികഗ്രൂപ്പുകൾ (R ഗ്രൂപ്പുകൾ) ഹെലിക്സിൻെറ ഉള്ളിലുമായി കാണപ്പെടുന്നതു തികച്ചും സ്വാഭാവികമത്രെ.

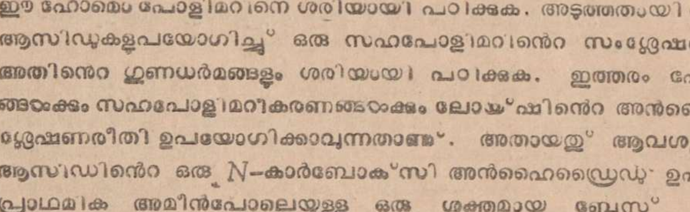
പ്രോട്ടീനുകളുടെ ഈ ഹെലിക്സീയ വിന്യാസത്തിനു രൂപംകൊടുക്കുന്ന ശക്തികളെപ്പററിയുള്ള പഠനം ഇപ്പോൾ നടന്നുകൊണ്ടിരിക്കുകയാണ്. മൂന്നുതരം ശക്തികളെപ്പററി ഇതിനകം മനസ്സിലാക്കാൻ സാധിച്ചിട്ടുണ്ട്. (അവയുടെ താരതമ്യേനയുള്ള പ്രാധാന്യം ഇനിയും നിശ്ചയമില്ല.) വൈദ്യുത ആകർഷണങ്ങൾ, ഹൈഡ്രജൻബോണ്ടുകൾ, ജലവിരോധ സ്ഥിരികബോണ്ടുകൾ എന്നിവ. ആദ്യം പറഞ്ഞ രണ്ടും ഏവർക്കും സുപരിചിതമാണ്. എന്നാൽ മൂന്നാമത്തേത് അല്പം വിശദീകരണമർഹിക്കുന്നു. ചില പ്രോട്ടീനുകൾ ജലീയ ചുററുപാടിലാണു നിലനിൽക്കുന്നതെന്നു പറഞ്ഞല്ലോ. ഹെലിക്സിനുള്ളിലെ ജലമയമില്ലാത്ത ചുററുപാടിൽ R ഗ്രൂപ്പുകൾ കൂടുതൽ സ്ഥിരമായിരിക്കും. ഈ ജലവിരോധ ഘടകങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള അന്യോന്യക്രിയകൾ ഹെലിക്സീയ ഘടനയെ കൂടുതൽ ശക്തമാക്കുകയും ചെയ്യും. അങ്ങിനെ ജലവിരോധ ബോണ്ടുകൾ എന്ന പേരു് ഇതിന് അന്വർത്ഥമാകുന്നു.

ഈ വിവരണത്തിൽ നിന്ന് എല്ലാ പ്രോട്ടീനുകളുടെയും ഘടന ഹെലിക്സീയമാണെന്നു ധരിക്കരുത്. ഗോളാകാര ഘടനയുള്ള പല പ്രോട്ടീനുകളുമുണ്ട്. നീളമേറിയ ശൃംഖലകൾ വലയരൂപത്തിൽ ചുററിപ്പിണഞ്ഞു കിടക്കുന്നതുകൊണ്ടാണ് ഗോളാകാര ഘടനയുണ്ടാകുന്നത്. മൈഓഗ്ലോബിൻ എന്ന ഗോളാകാരഘടനയുള്ള പ്രോട്ടീൻെറ ഘടന തെളിയിച്ചിട്ടുണ്ട്.

സംശ്ലേഷണം

പ്രോട്ടീനുകളുടെ സമൂലസംശ്ലേഷണം പരീക്ഷണശാലകളിൽ ഇതുവരെയും സാധ്യമായിട്ടില്ല. ഇതിനെ അനേക അമീനോ ആസിഡുകളുടെ ഒരു സഹപോളിമറീകരണമായെടുത്താൽത്തന്നെയും ശൃംഖലയിൽ അവയെ ശരിയായ അനുക്രമത്തിൽ വിന്യസിക്കാൻ സാധിക്കുകയില്ല. സംശ്ലേഷണം നടത്തുമ്പോൾ അവ ശൃംഖലയിൽ അനിയമിത രീതിയിലായിരിക്കും സ്ഥാനം പിടിക്കുക. അമീനോ ആസിഡുകളെ അവയുടെ ശരിയായ ക്രമത്തിൽത്തന്നെ ചേർത്തുകൊണ്ട് ഘട്ടങ്ങളിലായി ഈ പ്രക്രിയ നടത്താമെന്നുവച്ചാലും അതിനുവേണ്ടിവരുന്ന അനുക്രമിക പ്രവർത്തനങ്ങൾ എണ്ണിയാലൊടുങ്ങാത്തത്രയുണ്ട്. അവസാനം ലഭിക്കുന്ന ഉത്പാദമോ തുലോം തുച്ഛമായിരിക്കും.

പ്രോട്ടീനുകളെ സംബന്ധിച്ച് വിലപ്പെട്ട പല വിവരങ്ങളും നൽകുന്ന ഒരു പ്രവർത്തനക്രമമാണ് താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നത്. ഒരു സമയത്ത് ഏതെങ്കിലും ഒരു അമീനോആസിഡ് മാത്രം ഉപയോഗിച്ച് ഒരു പോളിഅമീനോ ആസിഡുണ്ടാക്കുക. പ്രോട്ടീൻ പഠനത്തിനുതകുന്ന എല്ലാത്തരം പരീക്ഷണങ്ങളുമുപയോഗിച്ച് ഈ ഹോമോപോളിമറിനെ ശരിയായി പഠിക്കുക. അടുത്തതായി രണ്ട് അമീനോ ആസിഡുകളുപയോഗിച്ച് ഒരു സഹപോളിമറിന്റെ സംശ്ലേഷണം നടത്തുക. അതിന്റെ ഗുണധർമങ്ങളും ശരിയായി പഠിക്കുക. ഇത്തരം പോളിമറീകരണങ്ങൾക്കും സഹപോളിമറീകരണങ്ങൾക്കും ലോയ്ഷിന്റെ അൻഹൈഡ്രൈഡ് സംശ്ലേഷണരീതി ഉപയോഗിക്കാവുന്നതാണ്. അതായത് ആവശ്യമുള്ള അമീനോ ആസിഡിന്റെ ഒരു *N*-കാർബോക്സി അൻഹൈഡ്രൈഡ് ഉപയോഗിക്കുക. പ്രാഥമിക അമീൻപോലെയുള്ള ഒരു ശക്തമായ ബേസ് അമീനോഹൈഡ്രജനുമായി പ്രതിപ്രവർത്തനം നടത്തുമ്പോൾ ഒരു അമീനോഅമൈഡും കാർബൺ ഡൈഓക്സൈഡുമുണ്ടാകുന്നു. (6-3). ഈ അമീനോ ഗ്രൂപ്പിന് മറ്റൊരു അൻഹൈഡ്രൈഡുമായി പ്രവർത്തിക്കാനു സാധിക്കുന്നതുമൂലം ശൃംഖലയ്ക്ക് വളരുവാൻ കഴിയുന്നു. രണ്ടാം അധ്യായത്തിൽ വിനയിൽ പോളിമറീകരണങ്ങൾക്കുവേണ്ടി നൽകിയ പ്രതിപ്രവർത്തന അനുപാതംതന്നെ ഇവിടെയുമുപയോഗിക്കാം.

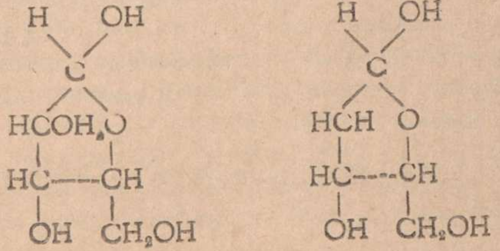


(6-3)

ന്യൂക്ലിക ആസിഡുകൾ

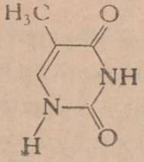
നാനാവിധത്തിലുള്ള പോളിമറുകളെപ്പററി ഈ പുസ്തകത്തിൽ കാണുകയുണ്ടായ വായനക്കാർ ജീവന്റെ അടിസ്ഥാനഘടകങ്ങളായ ജീനുകളും പോളിമറുകളാണ് എന്നറിയുന്നതിൽ അത്ഭുതപ്പെടുകയില്ല. ഒരു നല്ല ദിനപ്പത്രം വായിക്കുന്ന ഏവർക്കും ഇതറിവുള്ളതാണ്. കഴിഞ്ഞ ദശകത്തിൽ നടത്തിയിട്ടുള്ള ഗവേഷണങ്ങളുടെ ഫലമായി കണ്ടുപിടിക്കപ്പെട്ടിട്ടുള്ള ന്യൂക്ലിക ആസിഡുകളെ സംബന്ധിച്ചുള്ള പല പ്രാഥമിക വിജ്ഞാനഗ്രന്ഥങ്ങളും ഇതിനകം പുറത്തിറങ്ങിക്കഴിഞ്ഞിട്ടുണ്ട്. തന്നിമിത്തം ആധുനികജീവരസതന്ത്രത്തെപ്പററിയുള്ള ജ്ഞാനം സാധാരണക്കാർക്ക് കൈവന്നിട്ടുണ്ട്. അതിനാൽ അവയുടെ ഘടനയെ സംബന്ധിച്ചുള്ള ഏററവും മൗലികമായ രാസീയവശങ്ങളെപ്പററി മാത്രമേ ഇവിടെ പ്രതിപാദിക്കാനുദ്ദേശിക്കുന്നുള്ളു.

വളരെയധികം ന്യൂക്ലിയോടൈഡുകൾ ചേർന്നാണ് ഒരു ന്യൂക്ലിക ആസിഡ് തന്മാത്രയുണ്ടാകുന്നത്. കോടിക്കണക്കിന് തന്മാത്രാഭാരമുള്ള ഒരു ഭീമൻ തന്മാത്രയാണിത്. ഫോസ്ഫോറിക് ആസിഡും, ഒരു പഞ്ചസാരയും, ഒരു ബേസും ചേർന്നാണ് ന്യൂക്ലിയോടൈഡുണ്ടാകുന്നത്. എല്ലാ ന്യൂക്ലിക ആസിഡുകളിലുമുള്ള പഞ്ചസാര ഒന്നുകിൽ D–റിബോസ് അല്ലെങ്കിൽ D-2 ഡിയോക്സിറിബോസ് ആയിരിക്കും (6–4). റിബോസുള്ളവയെ റിബോന്യൂക്ലിക ആസിഡുകളെന്നും (RNA), ഡിയോക്സി റിബോസുള്ളവയെ ഡിയോക്സിറിബോന്യൂക്ലിക ആസിഡുകളെന്നും (DNA) പറയുന്നു.

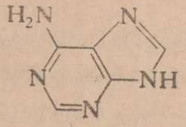


D—റിബോസ് D—2 ഡിയോക്സി റിബോസ്   (6–4)

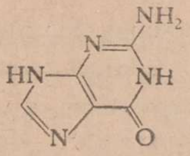
ന്യൂക്ലിയോടൈഡുകളിലുള്ള ബേസുകൾ പ്യൂരീൻ അഥവാ പിരിമിഡീൻ വർഗത്തിൽപ്പെടുന്നവയാണ്. (DNA) യിൽ സാധാരണയായി കാണുന്നത് നാലു ബേസുകളാണ്—തൈമീൻ, അഡനിൻ, ഗ്വാനിൻ, സൈടോസീൻ എന്നിവ.



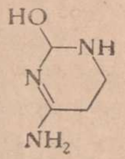
തൈമീൻ



അഡനിൻ

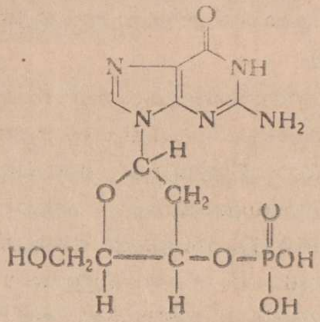


ഗ്വാനീൻ



സൈടോസീൻ

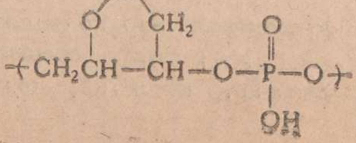
ഗ്വാനീൻ ബേസും ഡിയോക്സിറിബോസ് പഞ്ചസാരയുമുള്ള ലളിതമായ ഒരു ന്യൂക്ലിയോടൈഡിന്റെ ഘടന താഴെ ചേർത്തിരിക്കുന്നു.



(6–5)

പരീക്ഷണശാലകളിൽ ഇത്തരം ന്യൂക്ലിയോടൈഡുകളുടെ സംശ്ലേഷണം നടത്താൻ സാധിക്കും. പക്ഷേ അതിൽ എൻസൈമുകളുടെ സഹായം ആവശ്യമാണ്. ക്രിയാത്മകഗ്രൂപ്പുകളുടെ സ്ഥാനത്ത് ബ്ലോക്കിംഗ് ഗ്രൂപ്പുകളുപയോഗിച്ചും, രേഖീയപോളിമറുണ്ടാകുന്നതിനെ തടഞ്ഞുകൊണ്ടും, ഘട്ടംഘട്ടമായിട്ടുള്ള ഒരു പ്രക്രിയവഴി മാത്രമേ, പോളിന്യൂക്ലിയോടൈഡുകളുടെ 'അജൈവ ക' സംശ്ലേഷണം നടത്താനൊക്കൂ.

പ്രകൃതിയിലുണ്ടാവുന്ന രേഖീയപോളിമറുകളുടെ ഘടന താഴെക്കാണിച്ചിരിക്കുന്ന പ്രകാരമായിരിക്കും.



(6–6)

ഇവിടെ "B" ബേസിനെ പ്രതിനിധീകരിക്കുന്നു. പ്രോട്ടീനുകളിലെ അമിനോ ആസിഡുകൾക്കെന്നതുപോലെ (DNA) ലെയും, (RNA) ലെയും ബേസുകൾക്കും പ്രത്യേക അനുക്രമങ്ങളുണ്ട്. DNA-ലുള്ള ബേസുകളുടെ ഈ അനുക്രമമാണ് ജൈവവസ്തുവിന്റെ ആനുവംശിക (genetic) സ്വഭാവം തന്നെ നിയന്ത്രിക്കുന്നത്.

രണ്ടിഴകളുള്ള ഒരു ഹെലിക്സ് പോലെയാണ് DNA-യുടെ ഘടന. രണ്ടു DNA ശൃംഖലകൾ ഹെലിക്സീയ രീതിയിൽ തമ്മിൽത്തമ്മിൽ ചുററിപ്പിണഞ്ഞുകിടക്കുന്നതിന് ബേസുകൾ തമ്മിലുള്ള ഹൈഡ്രജൻബോണ്ടുകൾ സഹായിക്കുന്നു. സ്ഥാനിക സവിശേഷതകൾ കണക്കിലെടുക്കുമ്പോൾ തൈമീനും, അഡനീനും, ഗ്വാനീനും, സൈടോസീനും ശൃംഖലകൾ തമ്മിലുള്ള ഹൈഡ്രജൻ ബോണ്ടുകൾക്ക് പററിയ ജോഡികളാണ്. ചുരുക്കത്തിൽ ആനുവംശികമായി നിർണയിക്കപ്പെട്ട അനുക്രമത്തിൽ ന്യൂക്ലിയോടൈഡുകൾകൊണ്ടു നിർമിച്ചെടുത്ത ഹെലിക്സ് പോലെയിരിക്കും, DNA-തന്മാത്ര. RNA-യും ഇതുപോലെ തന്നെ; പക്ഷേ ഒരു ശൃംഖലമാത്രമേയുള്ളു എന്നുമാത്രം. DNA സ്വയം സംശ്ലേഷണം നടത്താൻ കഴിവുള്ളതാണെന്നു വിശ്വസിക്കപ്പെടുന്നു. RNA ഒരു പ്രത്യേക മെക്കനിസമനുസരിച്ചുണ്ടാവുന്നതു്. മറെറാരു പ്രതികൃതി-മെക്കനിസമനുസരിച്ച് RNA പ്രോട്ടീൻ ശൃംഖലകളെ സംശ്ലേഷിക്കുന്നു. ഈ പരികല്പനകൾ അവയുടെ ലാളിത്യംകൊണ്ടും കൃത്യമായ ത്രിവിമരാസീയ നിയന്ത്രണത്തിന്റെ ആവശ്യകതകൊണ്ടും വളരെ ആകർഷണീയങ്ങളാണ്. ഈ രണ്ടു ഗുണധർമങ്ങളും ജൈവവസ്തുക്കളുടെ നിസ്തുല സവിശേഷതകളാണ്. എന്തായാലും ഈ മെക്കനിസങ്ങളെ സംബന്ധിച്ച ശരിയായ വിവരങ്ങൾ ഇപ്പോളറിവില്ല. ഭാവി ഗവേഷണങ്ങൾക്ക് പററിയ വിഷയങ്ങളാണിവ.

ഉപസംഹാരം

പോളിമർ രസതന്ത്രത്തിന്റെ ഭാവിയെപ്പററിഒന്നും പ്രവചിക്കാൻ സാധിക്കുകയില്ല. എന്തായാലും കൂടുതൽ സാങ്കേതിക മൂല്യമുള്ള വസ്തുനിർമാണത്തിലും ജീവന്റെ പ്രക്രിയയെ സംബന്ധിച്ച പഠനങ്ങളിലും ഇതു് ഒരു നല്ല പങ്കുവഹിക്കുമെന്നതിന് രണ്ടുപക്ഷമില്ല. ഈ ലക്ഷ്യങ്ങൾ നേടിയെടുക്കണമെങ്കിൽ ഭാവനാസമ്പന്നരും പണ്ഡിതരുമായ രസതന്ത്രജ്ഞന്മാരുടെ സഹകരണം ആവശ്യമാണ്. വായനക്കാർ ഗ്രന്ഥസൂചിയിൽനിന്നു നല്ല ഗ്രന്ഥങ്ങൾ തിരഞ്ഞെടുത്തു പഠിച്ച് തങ്ങളുടെ ഭാവനയെ ഈ മണ്ഡലത്തിലേയ്ക്കു തിരിച്ചുവിടണമെന്നുള്ളതാണ്, ഈ ഗ്രന്ഥകാരന്റെ ആത്മാർത്ഥമായ ആഗ്രഹം.

അധികവായനയ്ക്ക്

General

1. Billmeyer, F. W., "Textbook of Polymer Science." Interscience, New York, 1962.
2. Flory, P. J. "Principles of Polymer Chemistry," Cornel Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1953.
3. *Journal of Chemical Education* **36**, April, 1959.
4. Melville, H., "Big Molecules" Macmillan, New York, 1958.
5. *Scientific American*, September, 1957.

Polymerization

6. Burlant, W., and A. Hoffman, "Block and Graft Copoly mers", Reinhold, New York, 1960.
7. Ham, G. (ed.), "Copolymerization", Interscience, New York, 1964.
8. "International Symposium on Inorganic Polymers (Nottingham, 1961.)", Chemical Society, London, 1962.
9. Stille J. K., "Introduction to Polymer Chemistry," Wiley New York, 1962.

Physical Properties

The following books give varied treatments of polymer physics and properties.

10. Bueche, F., "Physical Properties of Polymers," Interscience, New York, 1962.

11. Mark, H., and A. Tobolsky, "Physical Chemistry of Polymeric Systems," Interscience, New York, 1950.

12. Tanford, C., "Physical Chemistry of Macromolecules," Wiley, New York, 1961.

13. Tobolsky, A., "Properties and Structure of Polymers" Wiley, New York, 1960.

Stereochemistry

14. Bawn, C., and A. Ledwith, *Quart. Revs.* **16**, 361, (1962)

15. Eliel, E., "Stereochemistry of Carbon Compounds," McGraw-Hill, New York, 1962.

16. Gaylord, N., and H. Mark, "Linear and Stereoregular Addition Polymers," Interscience, New York, 1959.

Polymers of Nature

17. Alfrey, V., and A. Mirsky, "How Cells Make Molecules," *Scientific American*, September, 1961.

18. Fox, S., and J. Foster, "Protein Chemistry," Wiley, New York, 1957.

19. Huggins, M. L., "Physical Chemistry of High Polymers,- Wiley, New york, 1958.

20. Kendrew, J. C., *Science* **139**, 1259 (1962).

ശബ്ദാവലി

അജോടിതം	unpaired
അധ്യാരോപണം ചെയ്യാവുന്ന	superimposable
അനല്ലേഷൻ	annellation
അനിയമിതം	random
അനുക്രമികം	sequential
അനുദിശമായി	directed
അനുരൂപം	analogue
അനുവംശിക	genetic
അപദ്രവ്യം	impurity
അപഭ്രഷ്ടമാകുക	degenerate
അസമമിതം	asymmetric
അറ്റോമീകരണം	atomisation
അന്തരാ-തന്മാത്രികം	intermolecular
അംശാങ്കന സമീകരണം	calibration equation
അംശീകരണകോളം	column fractionation
അന്തരാപ്രതലം	interface
അന്തസ്തന്മാത്രികം	intramolecular
അന്തഃഖണ്ഡം	intercept
ഉത്തേജിത വിസരണം	activated diffusion
ഉപാപചയം	metabolism
ഉൽക്രമണം ചെയ്ത	reversed
ഊർജതലങ്ങൾ	energy levels
കണ്ണാടിപ്രതിബിംബം	mirror image

ഗണിതപ്രസ്താവം	mathematical statement
ഗുണാത്മകമായി	quantitatively
ഗ്രസ്തമായ	ecliped
ഘടന	conformation
ഘൂർണനം	rotation
ചതുഷ്ടയം	tetramer
ചതുഷ്ഫലകീയ	tetrahedral
ജ്യാമിതി	geometry
ജൈവവസ്തു	organism
തന്മാത്രാഭാരം	molecular weight
താപദൃഢാവസ്ഥ	thermosetting
താപപ്ലാസ്റ്റികാവസ്ഥ	thermoplastic
ത്രിജ്യ	radius
ത്രിത: പോളിമർ	ter polymer
ത്രിവിമീയ വികൃതി	steric strain
ത്രിവിമീയ	three dimensional
ദ്വിതയം	dimer
ദ്വിതലകോൺ	dihydral angle
നികായം, (വ്യൂഹം)	system
നിയന്ത്രണാതീതം	intractable
നിർധാരണം ചെയ്യുക	solve
പതനകിരണം	incidental beam
പരികലനം ചെയ്യുക	calculate
പരികൽപന	hypothesis
പരിണത വികൃതി	resultant strain
പരിമാണാത്മകമായ	quantitatively
പുനരാവൃത്തി	replication
പുന:ക്രിസ്റ്റലീകരണം	recrystallisation
പൂരിത ഓർബിററ്	filled orbits

പോളിമർ (ബഹുലകം)	polymer
പ്രതിബലം	stress
പ്രഭാവം	effect
പ്രാരംഭക അംശങ്ങൾ	initiator fragments
ഫ്യൂസിത നികായം	fused system
ബാഹ്യചക്രീയം	exocyclic
ഭാരിത ശരാശരി	weighted average
ഭീമതന്മാത്ര	gaint molecule
മഹാ പോളിമർ	high polymer
ഭിന്നാത്മകപ്രതലം	heterogeneous surface
മാനകവ്യതിയാനം	standard change
മൂല്യ ശരാശരി	arithmetical average
ലഘു പരിസര ശക്തി	weak short-range force
ലായകം	solvent
വിന്യസിക്കുക	arrange
വിന്യാസം	configuration
വിശകലനം (വിശ്ലേഷണം)	analysis
വിഷമാംശ വിഖണ്ഡന വിദളനം	heterolytic cleavage
വിസരണസ്ഥിരാങ്കം	diffusion constant
ലായക കുണ്ഡം	solvent reservoir
ലീനം	solute
വരണാത്മകമായി	preferentially
ശ്യാനതാമാപി	viscometer
ശൃംഖലാംശം	chain segments
ഷഷ്ഠികം	sextet
സമജാതീയ	homologous
സമതലീയ പ്രക്ഷേപം	planer projection
സമമിതി	symmetry

സമാംശ വിഖണ്ഡന വിദളനം	homolytic c'eavage
സന്തുലനാവസ്ഥ	equilibrium
സങ്കരബന്ധിതം	cross linked
സ്വേച്ഛാപരം	arbitrary
സേതുവൽക്കരിക്കുന്ന	bridging
സൂക്ഷ്മദർശീയ അളവിൽ	microscopic scale
സാന്തപ്രതിപ്രവർത്തനം	termination reaction
സംക്രമണ ലോഹം	transition metal
സംയുഗ്മിതം	conjugated
സംവൃതവലയം	closed ring
സംശ്ലേഷണം	synthesis
സാംഖ്യികീയ	statistical
സർപ്പിലഘടന	spiral structure
ഹെലിക്സികം	helix

സൂചിക

അകാർബണിക പോളിമറീകരണ പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങൾ 41-49

അക്രിലോ നൈട്രൈൽ 24, 40

അഗ്രഗ്രൂപ്പിന്റെ വിശ്ലേഷണവും തന്മാത്രാഭാരനിർണയവും 58-59

അനിയമിതാനുക്രമം 77

അയോണിക പോളിമറീകരണം 23 79-84

അമിനോ ആസിഡുകൾ 89-91

അലൂമിനിയം ക്ലോറൈഡ് 47, 80

അസമമിത അണുവിന്റെ വിന്യാസം, ശൃംഖലയിൽ 77-78

അംശീകരണവും, തന്മാത്രാഭാര നിർണയവും 53-56

ആനയോണിക പോളിമറീകരണം 37, 81-84

ഇപോക്സി റസിനുകൾ 18

എഥിലീൻ 24; പോളിഎഥിലീൻ കൂടി കാണുക

എമൽഷൻ പോളിമറീകരണം 28

എലാസ്റ്റികത

—മോഡുലസ് 61-62

—പോളിമറിൽ താപനിലാ പ്രഭാവം 61-62

—റബ്ബർ 67

എസ്റ്റർ വിനിമയം 13

എൻട്രോപി 10, 45, 60

എൻസൈമുകൾ 90-91

ഏകാന്തരാനുക്രമം 77, 78

ഐസൊപ്രീൻ 24, 84, 87

പോളിഐസൊപ്രീൻ കൂടി കാണുക

ഓസ്മോസിക മർദം 51, 52-53

ഓർബിറ്റലുകൾ 21-22

കാർബാനയോണുകൾ 80

കാർബോണിയം അയോണുകൾ 80

കാറ്റയോണിക പോളിമറീകരണം 76-81

കോഓർഡിനേഷൻ പോളിമറുകൾ 46-49, 84-86

ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പുകൾ പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങൾ 3-6

ക്രിയാത്മകത 12

ക്രിസ്റ്റലീയ പോളിമറുകൾ 65-66, 74

ക്രോമിയം, സങ്കരയൗഗികങ്ങൾ 47, 48

ക്യാറ്റിനേഷൻ 41

ഗ്രാഫ്റ്റ് സഹപോളിമറീകരണം 32-36

ഗ്ലാസ് ട്രൂപാന്തര
താപനില 61, 66
ഗ്ലൂക്കോസ് 88-89
ജീനുകൾ 93
ടെഫ്ലോൺ 24
ടെട്രാണിക്കുകൾ 37
ടെട്രാഫ്ലൂറോ എഥിലീൻ 24
ഡക്രോൺ 13
ഡിഓക്സീറിബോ ന്യൂക്ലിക്-
ആസിഡ് 93–95
ഡെൽറിൻ 19
തന്മാത്രാ ഓർബിററലുകൾ 22
തന്മാത്രാഭാരനിർണയം
—തന്മാത്രാസംഖ്യാ ഗുണധർമങ്ങൾ
വഴി 50–53
—അഗ്രഗ്രൂപ്പ് വിശ്ലേഷണം
വഴി 58–59
—അംശീകരണംവഴി 53, 56
—പ്രകാശ പ്രകീർണനം
വഴി 56–57
തന്മാത്രാഭാര വിതരണവക്രം 9, 54
തന്മാത്രാസംഖ്യാ ഗുണധർമവും,
തന്മാത്രാഭാരനിർണയവും 50 53
തന്മാത്രീയ ഓർബിററലു-
കൾ 21–22
തയോക്കോൾ റബ്ബറുകൾ 20–21
താപഗതിക വിജ്ഞാനം,
—പോളിമറീകരണത്തിന്റെ 10
—ലായിനിയുടെ 59-60
താപനില,
—''സീമാന്ത'' 10
—മോണോമർപോളിമർ സന്തുലനാ
വസ്ഥയിന്മേലുള്ള പ്രഭാവം 83
—പോളിമറിന്റെ ഇലാസ്റ്റികയി
ന്മേലുള്ള പ്രഭാവം 61-62
—''പ്രതലം'' 10, 45
—ഗ്ലാസ് ട്രൂപാന്തരഘട്ടം 61, 66
ത്രിവിമവിശിഷ്ട പോളിമറീ
കരണം 77–79
ദ്വിധ്രുവ അന്യോന്യക്രിയ
കൾ 3, 63, 68
നൈലോൺ 14–15 65, 66
ന്യൂക്ലിക ആസിഡുകൾ 93–95
പഞ്ചസാര 88
പലേഡിയം ക്ലോറൈഡ് 47
പാരഗമനം 69
പെയിന്റുകൾ,
—ആൽക്കിഡ് 12
പോളിഎഥിലീൻ 23,
60, 65, 73, 74, 77
പോളിഎസ്റ്ററുകൾ 5, 12–14
പോളിഐസോപ്രീൻ 39,
65, 66, 75, 84, 87
പോളിഐസോബ്യൂട്ടിലീനു
കൾ 74, 75, 80

പോളിമറീകരണം 8
—സങ്കലനം 22–29, 44–46
—ആനയോണികം 37, 81-84
—കാററയോണികം 79–81
—സീമാന്ത താപനില 10
—സംഘനനം 12-21, 39, 42, 44
—കോഓർഡിനേഷൻ 84–86
—എമൾഷൻ 29
—സന്തുലനം 10, 82
—പ്രതലതാപനില 10, 45
സ്വതന്ത്ര റാഡിക്കൽ 23, 29, 39, 40, 44
—അയോണികം 23, 79–84
—വിശുദ്ധി 8
—ത്രിവിമവിശിഷ്ടം 77–79
—താപഗതികം 10
—വിനയിൽ 21–29
—പോളിമറീകരണ ഡിഗ്രിക്കൂടി കാണുക
പോളിമറുകൾ:
—സംഘനനം 12, 21
—കോഓർഡിനേഷൻ 46–49
—ക്രിസ്റ്റലീയം 65–66, 74
—നിർവചനം 3
—വളർച്ച 6
—അകാർബണികം 41–49
—കാർബണികം 11–40
പോളിമറീകരണ ഡിഗ്രി (പോ. ഡി.) 3, 8–9, 19, 43, 58
—വിതരണം 9, 53–54
—ഭാര ശരാശരി 9
പോളിമെഥിൽ മെഥാക്രിലേററ് 24, 62, 66, 75
പോളിയൂറിഥേനുകൾ 16–17
പോളിയൂറിയ 17
പോളിസൽഫൈഡുകൾ 20–21
പോളിസാക്കറൈഡുകൾ 88–89
പോളിസിലോക്സേൻ 42
പോളിസ്റ്റൈറീൻ 1, 23, 36, 60, 65, 66, 67
പോളിഅമൈഡുകൾ 14–16, 89
പോളിഅക്രിലോ നൈട്രൈ-യിൽ 40
പ്ലെക്സിഗ്ലാസ് 24
പ്ലൂറോണിക്കുകൾ 37
പ്രകാശപ്രകീർണനവും, തന്മാത്രാഭാരനിർണയവും 56–57
പ്രതല താപനില 10, 45
പ്രതിബല വിശ്രാന്തി 62
പ്രവർത്തനക്ഷമത, ലീനത്തിൻെറ 51
പ്രൊപ്പിലീൻ 24
പ്രോട്ടീനുകൾ 1, 16, 89-92

ഫോർമാൽഡിഹൈഡ്
പോളിമറുകം 19–20
ഫോസ്ഫറസ് പെൻറാ
ക്ലോറൈഡ് 43, 45
ബിസ്ഫിനോൾ എ. 13
ബേക്ലൈററ് 19
ബ്ലോക്ക് സഹപോളി
മറീകരണം 36–40
ബോണ്ടുകൾ/ളുടെ
—വിഭജനം 23
—കോവേലൻറ് 2
—ഊർജം 2, 21, 22
—ഹൈഡ്രജൻ 2
—ജലവിരോധി 91
—അയോണിക 2
ബ്യൂട്ടാഡൈയീൻ 24
മെഥിൽ മെഥാക്രിലേററ് 24, 39
—പോളിമെഥിൽ മെഥാക്രിലേററു
കൂടി കാണുക
—മെഥിൽ സ്റ്റൈറീൻ 82–83
മൈക്രോഗ്ലോബിൻ 91
മൈലാർ 13
ലായിനീകരം
—ഓസ്മോട്ടിക മർദം 52–53
—താപഗതീക വിജ്ഞാനം 59–60
ലൂയിസ് ആസിഡ് 22, 80, 81
ലൂയിസ് ബേസ് 22, 81
ലൂസൈററ് 24
വലയരൂപീകരണം 7
വലിക്കൽ 68
വസ്ത്രതന്തുക്കരം 68–69
വിഭജനം, ബോണ്ട് 23
വിനയിൽ അസെറേററ് 24
വിനയിൽ ക്ലോറൈഡ് 24
വിനയിൽ പോളിമറീക
രണം 21–29
—സമാവയവത 75–76
വിനയിൽ മോണോമറുകം
—സ്വതന്ത്ര റാഡിക്കലുമായുള്ള
സങ്കലനം 27
—ഘടന 25
വിശുദ്ധി 8
വിശ്രാന്തികാലം 64
വിസരണം 69–70
ശ്യാനത 67–68
—നിജമായത് 57–58
—ഉരുകിയ സൾഫറിൻെറ 44
—വിശിഷ്ടമായ 57–58
സൾഫർ 44–45
—ഉരുകിയതിൻെറ ശ്യാനത 44
പോളിസൾഫയിഡ് കൂടി
കാണുക
സൾഫർ ഡൈഓക്സൈഡ് 45
സമാനക്രമം 77, 78

സഹപോളിമറുകൾ 17, 30, 31, 65–66, 74

സഹപോളിമറീകരണം 30–40, 67–68, 90

—ബ്ലോക് 36–40

—ഗ്രാഫ്റ്റ് 32–36

സഹപോളിമറീകരണത്തിൽ പ്രതിപ്രവർത്തന ക്ഷമതാന്ത താപം 31–32, 92

സങ്കലന പോളിമറീകരണം 21–29, 44-46

സീമാന്ത താപനില 10

സെല്ലുലോസ് 88, 89

സ്വതന്ത്ര ഊർജം 10, 60, 78, 79, 82

സ്വയംത്വരണം 29

സൈഗ്ലർ പ്രേരണം 84-86

സംഘനന പോളിമറീകരണം 12–21, 39, 42–44

സ്റ്റാർച്ച് 88, 89

സ്റ്റൈറീൻ 24

പോളിസ്റ്റൈറീൻകൂടി കാണുക

റബ്ബറുകൾ 39, 60, 67, 74, 75, 87

—ഇലാസ്തികത 67

—സംശ്ലേഷണം 24, 29, 77

—തയോക്കോൾ 20–21

റിബോന്യൂക്ലിക ആസിഡുകൾ 93–95

റിയോളജി 63, 65–68

6441

MUNAVVIRUL ISLAM HIGH SCHOOL
COCHIN-11.
ERNAKULAM

6441

ഓഡ്രീസ്‌ കോൾ

ആധുനിക രസതന്ത്രം: തിരഞ്ഞെടുത്ത ശീർഷകങ്ങൾ

685
MUNAVIRUL ISLAM HIGH SCHOOL
COCHIN-11.
ERNAKULAM

മഹാപോളിമറുകളുടെ
പ്രകൃതവും
രസതന്ത്രവും

കേരള ഭാഷാ ഇൻസ്റ്റിറ്റ്യൂട്ട്

194
Indic Digital Archive Foundation
gpura.org