

# CIÈNCIA

---

ANY VII

VOL. VII

NÚM. 46

REVISTA CATALANA  
DE  
CIÈNCIA I TECNOLOGIA

20 DE

JULIOL

DE 1932

---

## LES IDEES DE STAUDINGER SOBRE LA CONSTITUCIO DEL CAUTXÚ

**H.** STAUDINGER acaba de publicar la seva comunicació núm. 36 de la sèrie que ha titulat: "Sobre l'isoprèn i el cautxú". El treball d'investigació experimental que ha anat descabdellant durant una pila llarga d'anys es perfila en una teoria, que encara que no la considerem definitiva, té tots el senyals de quelcom que s'acosta a la realitat i que illumina el problema de la constitució dels polímers superiors amb una claror novella. La constitució química d'aquesta mena de cossos, tan abundosos en la naturalesa, és un dels temes més obsessionants de la química moderna, i al seu entorn es congrien els afanys d'una multitud de químics eminents. Limitat STAUDINGER al cas concret del cautxú, ha realitzat una sèrie llarguíssima d'investigacions que acaben de culminar en la Memòria que anem a extractar<sup>1</sup>.

És sabut que per a fixar la constitució química d'un compost orgànic no basta determinar el nombre i l'espècie d'àtoms del cos i la manera com es troben lligats en la molècula, sinó que, a més, cal tenir esment de totes les seves propietats físiques i químiques. Del cautxú se sap, des de fa molt de temps, que està constituït per restes d'isoprèn, que es troben enllaçats en posició 1-4, com han provat les investigacions de HARRIES; es coneix, també, que cada un dels restes isoprènics té una unió doble en posició 2-3. Però totes aquestes dades no ens donen cap clarícia, ni ens expliquen el

---

<sup>1</sup> *Angewandte Chemie*, 45, núm. 15 i 16, 276-292 (1932)

tamany de la molècula del cautxú. Com és fàcil de comprendre, existeixen grans dificultats per a determinar el pes molecular del cautxú, i la més important és que el cautxú no forma solucions normals, sinó solucions col·loïdals de la naturalesa de les quals no es tenia abans ni la més petita idea; encara ara, l'estudi de les solucions de cautxú és una cosa extremadament difícil, degut a llur variabilitat; basta deixar-les a l'aire, o afegir-hi determinats reactius, perquè la viscositat davalli; per exemple, l'addició de tan sols 1 % d'àcid cloroacètic transforma una solució molt viscosa de cautxú en una altra molt poc viscosa; a més, l' $\alpha$ -cautxú, ço és, el cautxú soluble, es pot transformar en  $\beta$ -cautxú, i encara hom assegura que aquestes mutacions són reversibles.

Abans d'explicar, segons les idees d'*STAUDINGER*, aquest comportament tan meravellós, vegem el concepte que es tenia abans de l'estructura del cautxú.

#### I.—PRIMERES IDEES SOBRE LA CONSTITUCIÓ DEL CAUTXÚ

Per tal d'entendre la constitució de la molècula del cautxú, es comparen les seves solucions col·loïdals amb les solucions de sabó, la viscositat de les quals també canvia, com en les de cautxú, per determinades addicions o per escalfament, i, com aquelles, mostren fenòmens anormals de viscositat.

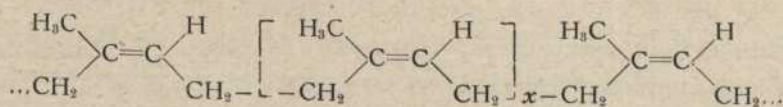
Les partícules col·loïdals de sabó estan formades per anions d'àcids grassos difícilment solubles en l'aigua, reunits formant un complex—la micella—, per l'acció de fortes forces intramoleculares. De la mateixa manera, es suposava que el cautxú tindria igualment una estructura micellar, és a dir, que estaria format per petites molècules desconegudes associades. Acceptant aquesta hipòtesi, molts químics treballaren per tal d'arribar a fixar la magnitud d'aquestes petites molècules de cautxú, cercant un dissolvent que fos capaç de destruir l'associació micellar del cautxú. *PUMMERER* cregué que eren solvents a posta el mentol i la càmfora, i les determinacions que féu per a fixar el pes molecular del cautxú emprant aquests dissolvents, donaren com a resultat que el cautxú estaria, doncs, format per un hidrocarbur originari que s'associa en micelles de diversa magnitud, segons siguin les condicions; talment com les sals dels àcids grassos, que formen dins de l'aigua micelles més o menys grosses segons siguin les condicions en què es trobin.

2.—EL CAUTXÚ ÉS UN COL·LOIDE MOLECULAR

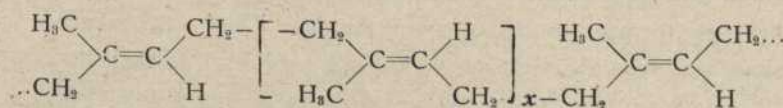
No és, però, possible de sostenir que el cautxú tingui una estructura micellar, ja que entre les solucions col·loïdals d'estructura micellar—és a dir, associada—, i les solucions col·loïdals del cautxú, existeixen diferències molt profundes. Per exemple: les solucions de sabó són heteropolars i les micelles de sabó porten les càrregues elèctriques dels ions; els àcids grassos per ells sols, ni els extrems d'aquests àcids, no formen solucions col·loïdals, malgrat que la llargària de les cadenes, i per tant la magnitud de les forces intramoleculares, siguin les mateixes que en el sabó; el cautxú és, en canvi, un hidrocarbur homopolar. A més, hi ha una diferència essencial entre aquestes dues classes de solucions, perquè les de sabó experimenten, quan se les escalfa, una disminució de llur viscositat; aquest fenomen és reversible, o sigui que en refredar-se la solució les micelles tornen a tenir de bell nou les magnituds originals, mentre que la disminució de viscositat que experimenten les solucions de cautxú és un fenomen irreversible. El que passa és, com explicarem tot seguit, que les solucions de cautxú (i de balata), estan formades per les molècules mateixes, i, en canvi, les de sabó, o les que formen les matèries colorants, són col·loïdes micellars.

Per tant, per a poder fixar l'estructura del cautxú cal començar per conèixer el pes molecular d'una partícula col·loïdal de les que estan en solució. Se sap que les molècules de cautxú tenen forma de vetes, unes 1.000 vegades més llargues que amples; i és, precisament, la llargària i la forma de les molècules el que condiciona llur caràcter col·loïdal.

Per a desxifrar la constitució química del cautxú, caldria, també, conèixer els grups terminals d'aquestes vetes. Esperant que es posi en clar aquest punt tan important, es pot escriure provisionalment la fórmula del cautxú i del seu isòmer la balata (que és idèntica a la gutaperxa) d'aquesta manera:



Balata i gutaperxa cis.  $x=750$



Cautxú trans.  $=1.500$

## 3.—ASSAIGS AMB MODELS

Els treballs per a escatir la constitució del cautxú no es poden fer amb el mateix cautxú, car les seves dobles unions el fan extraordinàriament autòxidable i inestable; així és que s'ha començat per fixar l'estructura d'altres polímers superiors obtinguts partint de compostos senzills, no saturats i capaços de polimeritzar-se, els quals adquireixen propietats col·loïdals semblants a les que té el cautxú. Productes d'aquesta mena són els poliestirols, i ho diem en plural perquè no es tracta, com es cregué temps enrera, d'un cos pur, sinó d'una barreja de cossos polímers, les cadenes dels quals tenen distintes llargàries; és a dir, que són polímers homòlegs i el pes molecular que es troba d'ells, no és el pes molecular vertader, sinó el pes molecular mitjà. Els poliestirols, el grau de polimerització dels quals varia entre 20 i 100, no mostren, encara, els fenòmens col·loïdals que són característics de les solucions de cautxú; en realitat, són productes hemicol·loïdals. Les propietats d'aquestes substàncies s'han investigat amb una cura minuciosa, sobretot les relacions que existeixen entre llur pes molecular, o sigui entre la llargària de llurs cadenes, i les propietats físiques. Molt interessant, especialment per la relació que té amb el coneixement del cautxú, és l'estudi que s'ha fet dels seus fenòmens de viscositat, la qual experimenta grans variacions segons sigui el pes molecular de la substància dissolta, mentre es tracti de solucions de la mateixa concentració. Existeix una relació molt senzilla entre la llargària de la cadena i la viscositat; en les solucions que continguin la mateixa quantitat de poliestirols, la viscositat augmenta quan aquests tenen un grau distint de polimerització. Aquesta magnitud, que s'ha anomenat viscositat específica ( $\frac{\eta_{sp}}{c}$ ) és—referida a la molaritat fonamental—, proporcional al pes molecular. Aquesta relació, exclusiva de les molècules filamentoses, ens permet deduir el pes molecular dels poliestirols superiors per determinació de la viscositat de llurs solucions, si s'opera amb solucions diluïdes. Determinada en aquestes condicions, la viscositat específica és independent de la temperatura, el que vol dir que la magnitud de les partícules col·loïdals no canvia amb la temperatura. Per tant, les forces que mantenen afegides les molècules per formar partícules col·loïdals, han d'ésser precisament forces molt importants, que almenys han de tenir la magnitud de les valences principals. La conclusió que deriva d'aquestes dades és que les partícules col·loïdals són les molècules mateixes. Amb les solucions dels poliestirols passa,

doncs, el revés del que succeeix amb les de sabó, la viscositat específica de les quals va esdevenint més petita a mida que puja la temperatura, perquè les forces micel·lars que mantenen la micella són vençudes per l'acció de la calor.

#### 4.—PES MOLECULAR DEL CAUTXÚ I DE LA BALATA

Demostrat que els poliestirols de pes molecular gros donen solucions col·loïdals semblants a les de cautxú, és molt versemblant que el cautxú i la balata tinguin una constitució semblant, car no fóra lògic que hidrocarburs homopolars, com són els poliestirols i el cautxú, el comportament dels quals és tan semblant, tinguessin els principis constitutius de llurs partícules col·loïdals diferents. No sembla possible que l'un formi col·loïdes moleculars, mentre que l'altre els formi micel·lars. La mateixa investigació química del cautxú i de la balata no fan més que comprovar aquesta suposició. Així, per exemple, es poden obtenir del cautxú i de la balata sèries polímero-homòlogues, exactament com hem vist que passa amb els poliestirols. Quan es tracta de productes de demolició, hemicol·loïdals, el pes molecular dels quals oscil·li entre 1.000 i 10.000, és possible la determinació d'aquesta dada física pel mètode de BECKMANN. Les determinacions de la viscositat d'aquests productes pesen ben clar que es troben també ací les relacions, que hem esmentat en els poliestirols, entre la viscositat i el pes molecular, i és meravellós que la constant  $K_m$  dels productes hemicol·loïdals resultants de la demolició del cautxú<sup>2</sup>, sigui la mateixa que la dels productes semblants que s'obtenen de la balata. A més, la identitat dels cossos que surten de la reducció del cautxú i de la balata, prova que aquests dos cossos són isòmers cis-trans. L'ordenació dins l'espai dels àtoms—que té tanta importància per a certes propietats, per exemple per a la cristallització—no té cap influència sobre la viscositat de la solució; les molècules d'una mateixa llargària que són esteroisòmeres tenen, quan es troben en solució, la mateixa viscositat.

La comparança entre els poliestirols i el cautxú ens explica, també, les estranyes variacions de les solucions de cautxú de què hem parlat en començar aquestes notes. En els poliestirols, creix la inestabilitat de les molècules filamentoses a mida que creix llur llargària, i el mateix passa en

<sup>2</sup> La fórmula de la viscositat específica és  $\frac{\eta_{esp}}{c} = K_m M$  en la qual  $c$  és la concentració molar fonamental. Hi ha una relació molt senzilla entre el valor de  $K_m$  en les diverses sèries dels hidrocarburs i la llargària de les cadenes de les seves molècules fonamentals.

el cautxú, amb la diferència de què en el cautxú la inestabilitat és major, a causa dels grups no-saturats que conté. En certa manera, les molècules de cautxú es poden comparar a finíssims bastonets extraordinàriament trencadissos. L'oxigen i altres reactius actuen trencant les llargues molècules de cautxú, i les molècules més curtes que resulten d'aquesta demolició donen solucions de viscositat més baixa que la de les molècules originàries que eren més llargues. L'observació, repetidament feta, de la irreversibilitat de les variacions que experimenten les solucions de cautxú, és deguda a una variació química de la molècula del cautxú, a un desdoblament de les molècules més grosses, que es desfan en altres de més petites, i mai a una alteració de la reunió micellar.

Aquesta explicació ve a trobar una comprovació brillant en el fet de què les solucions d'hidro-cautxú i d'hidro-balata siguin estables i insensibles a l'acció de l'aire, exactament com succeeix en les solucions dels polietirois. Segons quines siguin les condicions en què es faci la reducció, s'obtenen productes més o menys demolits. La constant  $K_m$ , determinada en els representants hemicoloidals, val  $3 \cdot 10^{-4}$ ; és a dir, que, aproximadament, té la grandària de la constant dels poliprens sense saturar. La viscositat és, doncs, influïda per la llargària i pel nombre de les molècules dissoltes; però la introducció de grups sense saturar, que tanta importància té per a les propietats químiques, i àdhuc per a moltes propietats físiques dels cossos, gairebé no és assenyalada quan es tracta de la viscositat.

Els assaigs fets per a canviar el cautxú en hidro-cautxú, sense que barati la llargària de la cadena, han fracassat, car les molècules sensibilíssimes del cautxú sofreixen un *cracking* parcial. En canvi, LEUTPOLD ha aconseguit de reduir una balata de pes molecular 51.000 (grau de polimerització=750), que s'ha trobat transformada per aquesta acció reductora en una hidro-balata del mateix pes molecular. El producte hidrogenat, en solucions de la mateixa concentració, té una viscositat específica que és igual a la de la balata. El comportament químic de la hidrobalata és diferent del que mostra la balata, car les solucions de la primera no s'alteren per l'acció de l'aire o de la calor, com passa amb la balata; cosa, després de tot, ben natural, ja que la balata és un hidrocarbur sense saturar.

Demostat que en les solucions de cautxú i de balata existeixen molècules d'aquests cossos, i coneguda la causa que fa canviar les propietats d'aquestes solucions, calia fixar les condicions sota de les quals fóra possible determinar les viscositats específiques, per tal de deduir de les valors trobades el pes molecular del cautxú i de la balata.

Cal evitar, per a això, d'una manera absoluta, la presència de l'oxigen de l'aire; així, la destil·lació del solvent s'ha de fer en corrent de nitrogen.

La balata i la gutaperxa són hidrocarburs idèntics, com ens ho prova que les determinacions de llurs viscositats ens donin un mateix grau de polimerització—aproximadament 750—, i que llur pes molecular mig sigui semblant—uns 52.000—. Les seves molècules han de tenir, doncs, una llargària d'uns 3.000 Å. El cautxú purificat està constituït per una barreja de poliprèns, que fraccionats amb solvents a posta es desfan en productes de pes molecular baix i alt. Els de pes molecular baix tenen, aproximadament, la mateixa llargària de cadena que la balata i la gutaperxa. Les molècules de cautxú més llargues que per ara s'han pogut reconèixer, tenen un grau de polimerització entre 1.500 i 1.700, o sigui un pes molecular que oscil·la entre 100.000 i 125.000. Les cadenes del cautxú arriben a tenir llargàries que corresponen a les dimensions dels objectes visibles al microscopi; o sigui, entre 0,5  $\mu$  i 0,6  $\mu$  de llargària. Les molècules del cautxú i de la balata tenen, en una de llurs dimensions, la magnitud de les partícules col·loïdals; però en les altres dues, només arriben a la que pertoca a les substàncies de baix pes molecular, essent el diàmetre de les molècules des de 3 Å fins 4 Å. Es poden comparar les molècules filamentoses, tant si es troben en solució com a l'estat sòlid, a fils de vidre, rígids i elàstics, mil vegades més llargs que amples. Mai, ni tan sols en solució, s'els troba aglomerats en forma de capdells, sinó que sempre serveixen llur forma de fils tensos estirats, gràcies a les forces de valença principal que actuen d'àtom a àtom.

Conegudes les llargàries i l'estructura de les molècules del cautxú, s'expliquen les propietats de llurs solucions, que tants anys romangueren incompreses. STAUDINGER ha demostrat, com acabem de veure, que en els poliprèns de les sèries polímero-homòlogues del cautxú i de la balata, sobretot en els productes d'elevat pes molecular, llurs propietats col·loïdals són funció de la llargària de les cadenes.

##### 5.—SOBRE LA NATURALESA COL·LOÏDAL DEL CAUTXÚ

Aclarida l'estructura de les partícules col·loïdals del cautxú, ens expliquem perfectament perquè fins les solucions més diluïdes de cautxú tenen una viscositat anormal. Les molècules filamentoses, com són les del cautxú, degut a llurs vibracions, tenen necessitat d'un volum de solució més gran que llur propi volum. Aquest radi d'acció de les molècules filamentoses creix proporcionalment al quadrat del pes molecular. Aquesta afirmació té una demostració matemàtica, derivada de la llei d'EINSTEIN, i en la qual no ens és possible deturar-nos en aquest resum; però cal donar-ne una explicació.

La solució d'un poliprèn de baix pes molecular, és a dir, la solució d'un cautxú demolit, conté moltes molècules petites, el radi d'acció de les quals és, també, petit. Però, com sigui que el nombre de molècules decreix proporcionalment a la llargària de les cadenes, i, en canvi, llur camp d'acció creix proporcionalment al quadrat de la llargària de la cadena, tindrem que aviat s'arribarà a un estat, en el qual el camp d'acció total de les molècules serà major que el volum de solució dins de la qual s'han de bellugar, si es tracta de substàncies de pes molecular elevat, tal com el cautxú, formades per llargues molècules filamentosos. Dit d'alta manera: arriba un moment en què les molècules ja no tenen prou lloc per a moure's lliurement en el volum de la solució; es destorben mútuament, i aquesta és la causa que la solució tingui l'elevada viscositat que mostra.

Fora de l'elasticitat del cautxú, les altres propietats s'expliquen molt bé si s'admet el que hem dit. Així es comprenen perfectament les desviacions de la llei de HAGEN-POISEUILLE observades en escolar-se una solució de cautxú; així s'expliquen les diferències que mostren els fenòmens de tumefacció, segons es tracti de cautxú de pes molecular gros o baix, ja que en el primer, el dissolvent pot passar entre les llargues molècules abans de dissoldre-les. La mateixa cristallització del cautxú i de la balata està lluny de contradir aquesta idea estructural; en cristallitzar, les llargues molècules es col·loquen paral·lelament com un feix de vergelles afinades, i com que els restes isoprènics estan afegits idènticament en les molècules filamentosos del cautxú, la cèl·lula elemental d'aquestes substàncies de gros pes molecular és forçosament petita, ço que féu caure en error els investigadors que les estudiaren röntgenogràficament.

#### 6.—LES REACCIONS QUÍMIQUES DEL CAUTXÚ

El cautxú és un hidrocarbur sense saturar, de gros pes molecular, que té per a cada reste isoprènica una unió doble, fàcilment saturable, com és ben sabut, per addició de brom, d'hidràcids halogenats, de clorur de sofre, etcètera. Per reducció catalítica, es transforma en hidrocautxú, que és un hidrocarbur parafínic de gros pes molecular; fet important aquest, perquè ens ve a mostrar que les grosses molècules col·loïdals poden sofrir transformacions semblants a les que experimenten les substàncies de baix pes molecular. Amb tot, cal dir que en el cautxú la saturació de les dobles unions sol provocar un enèrgic atac a la molècula que trenca la molècula carbonada. Gairebé en totes les reaccions del cautxú, llurs molècules filamentosos es desdoblen, cosa observable per la disminució que sofreix la



viscositat; així és que els productes que s'obtenen en les reaccions del cautxú no són derivats del cautxú de gros pes molecular, sinó dels productes hemicoloides resultants de la seva demolició. Adhuc en la vulcanització, en fred o en calent, hi ha una demolició primària, el que ens explica que la vulcanització necessiti un tractament tècnic previ del producte natural. La demolició pot produir-se per l'acció dels agents químics, com el nitrobençè, l'àcid nítric, etc., o per l'acció del calor, per exemple en dissoldre el cautxú en càmfora.

Les reaccions químiques del cautxú es compliquen no sols pel trencament de les cadenes, sinó, i a més, per la facilitat amb què es formen cossos cíclics deguts a la posició de les dobles unions i dels grups metílics, com passa quan se l'escalfa, o per l'acció de certs reactius, com el zinc i l'àcid clorhídric, l'àcid sulfúric, etc. Els ciclocautxús tenen caràcter hemicoloidal.

A més, els filaments de cautxú es poden reunir formant molècules de tres dimensions. En aquest cas, el cautxú ja no és soluble. Quan la unió es fa solament en alguns llocs de la cadena, els productes es tumefacten fàcilment, com passa en els cautxús dèbilment vulcanitzats; però quan la unió es fa més general, aleshores els solvents ja no poden travessar la molècula, com succeeix amb l'ebonita. Precisament, la formació d'aquestes molècules de tres dimensions es deu al pas del  $\alpha$ -cautxú al  $\beta$ -cautxú, és a dir, al pas de la modificació soluble a la modificació insoluble. La reversibilitat d'aquesta reacció és sols aparent, car l'oxigen de l'aire, o determinats reactius com l'àcid cloroacètic o el calor, el que fan és descomposar les molècules tridimensionals: el cautxú insoluble és demolit en poliprèns solubles, hemicoloidals, que contenen molècules filamentoses curtes.

#### 7.—CONSTITUCIÓ DEL LATEX

El làtex és un emulsoide; les gotetes de cautxú no es troben dissoltes dins la fase aigua, sinó suspeses, o emulsionades. La viscositat del làtex és relativament petita, com passa amb totes les emulsions.

Segons han provat HAUSER i FREUNDLICH, les gotes del làtex del cautxú de l'Hevea tenen  $1 \mu$  de diàmetre per 3 fins a  $4 \mu$  de llargària; es tracta, doncs, de molècules que es poden bellugar lliurement a través de les partícules de làtex. Les gotes de làtex tenen una substància plàstica que, tal vegada, sigui cautxú insoluble format per l'autoxidació del cautxú soluble; així, ens explicariem que el làtex guardat llargs temps contingui més cautxú  $\beta$  que el làtex fresc.

Segons HAUSER, cada planta productora de cautxú dóna unes gotes de

làtex, les partícules de les quals són de diversa magnitud; s'hauria d'investigar si les diferents menes de cautxú tenen un pes molecular mitjà també diferent. També s'hauria d'estudiar si les diferents plantes productores del cautxú donen o no molècules d'una llargària determinada. Si així fos, en la naturalesa, les molècules llargues potser es podrien obtenir partint de les molècules curtes, síntesi avui impossible d'intentar en el laboratori, car no tenim cap procediment per a arribar a formar molècules de la magnitud que tenen les llargues molècules del cautxú.

JOSEP SUREDA I BLANES

### Nou vernís

El Sr. A. EIBNER, de Munich, preconitza nous mètodes de protecció superficial. Els olis grassos tenen l'inconvenient de llur secatge massa perllongat, una contracció de la pel·lícula, la degradació, l'engrogiment i la hidrofília, fenòmens resultants de l'auto-oxidació dels olis. Sota aquest punt de vista, els *standolis* marquen un progrés, puix disminueixen l'auto-oxidació en el curs de l'asseccament, el qual en aquest mètode és substituït pel principi de la polimerització tèrmica. Els *standolis* espessos són constituïts per dues fases col·loïdals principals, la fracció d'asseccament lent (la fase d'alta dispersió) de les quals és eliminada seguint un procediment especial. L'extracte de *standoli* ha d'ésser considerat com un vernís a l'oli amb una certa proporció de resina oléigena.

Quan el colorant que s'addiciona no està en condicions d'augmentar la consistència del film d'oli, cal, àdhuc en cas de *standolis*, afegir al vernís una resina estranya a l'oli. Hom ha reeixit, recentment, a combinar extractes de *standolis* amb èters-sals vinílics monòmers, de tal manera que aquests darrers formen, en el transcurs de llur polimerització amb els extractes de *standolis*, una matèria homogènia. Aquests nous vernissos a l'oli són d'un groc molt clar; representen líquids espessos i, de vegades, àdhuc formen masses consistents molt plàstiques. Es dissolen en diversos dissolvents d'acord amb llur constitució química.

La velocitat d'asseccament depèn, essencialment, del dissolvent utilitzat i assoleix, en certes condicions, la dels vernissos nitrocellulòsics. Teòricament, aquests vernissos són incapaços d'experimentar l'auto-oxidació i, per consegüent, han d'ésser considerats més aviat com a resines artificials.