

CONSTITUCIO I ESTRUCTURA DEL CAUTXU

EN un dels números d'aquesta revista ¹ vàrem reportar les suggestions d'un químic francès, M. DUGUÉ, a propòsit d'una nova interpretació de l'estructura del cautxú. Avui pensem tractar més extensament del mateix problema, el qual tot i ésser d'una especialització evident, no deixa d'oferir un fort interès per al químic general, per tal com les idees de M. DUGUÉ afectarien igualment la constitució d'altres compostos orgànics.

* * *

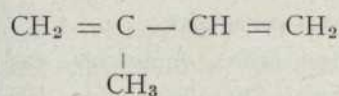
Les idees avui dominants a propòsit de l'estructura del cautxú daten d'HARRIÉS i de WEBER. Aquest darrer autor, confirmant treballs anteriors de BOUCHARDAT, obtingué de la pirogenació del cautxú els següents productes de descomposició:

A 38° C	Isoprèn	C_5H_8	6,2 %
De 176 a 180°	Dipentèn	$C_{10}H_{16}$	46 %
De 230 a 260°	Heveèn	C_5H_8	17 %
A 300°	Politerpens	$(C_{10}H_{16})_n$	26,8 %

Aquest resultat s'acorda amb les dades de l'anàlisi elemental, segons el qual cal atribuir al cautxú una fórmula bruta $(C_5H_8)_x$. x és funció del grau de polimerització de la molècula; però fins ara no s'ha arribat a cap acord sobre la valor que cal atribuir-li. GLADSTONE i HILBERT donen com a pes molecular 6504; HINRICHSEN i KINDSCHER 3173. WEBER assenyalava per al pes molecular del cautxú en el làtex 272, mentre que aquesta xifra fóra molt més alta en el cautxú coagulat.

Davant d'aquesta disparitat, retinguem únicament la fórmula C_5H_8 com a corresponent a un hidrocarbur susceptible de polimeritzar-se i formar el cautxú. Aquesta fórmula bruta pot tenir dues representacions desenrotllades:

¹ "Nous punts de vista sobre la constitució del cautxú", *CIENCIA*, octubre 1928.



α -metilbutadiènn o isoprèn



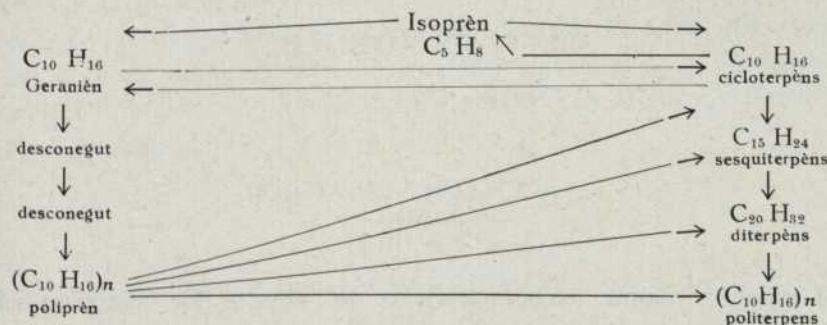
Piperilèn o β -metil butadiènn

És la primera, o β metil-butadiènn o β metil-divinil, la que hom considera generadora del cautxú. Diversos autors, però, consideren el piperilèn com a isòmer del cautxú natural.

S'han donat diverses interpretacions de la manera com es realitza la polimerització de l'isoprèn per formar el cautxú.

GLADSTONE i HILBERT estudiaren òpticament aquesta matèria basant-se en els treballs de BRUHL sobre els increments de la refracció molecular específica de les substàncies orgàniques no saturades. Com és sabut, aquest autor remarcà l'anomalia que presenten aquests cossos, quan són estudiats a l'espectroscopi, de donar valors de la refracció molecular específica superiors als que hom obtenia exactament per càlcul en els hidrocarburs saturats. Això el portà a precisar l'increment observat com a funció de cada lligam doble (increment = 2) o triple (increment = 2,2) existent a la molècula. En aquesta via GLADSTONE i HILBERT obtingueren per a la refracció molecular específica valors compresos entre 76,87 i 77,59, xifres relativament aproximades a les que correspondrien a l'hidrocarbure de cautxú si aquest tingués tres lligams etilènics (= 77,4).

Aquests resultats units als dels mateixos autors que assenyalaren haver obtingut l'hexabromur de cautxú $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_6$ i l'hexaclorur diclorat $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{Cl}_6$ per cloruració del cautxú en el cloroform, menaren WEBER a assenyalat per a l'hidrocarbure del cautxú la fórmula bruta $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})_n$ amb tres dobles lligams; segons aquest autor es tractaria d'un polimer de l'isoprèn, que anomenà *poliprèn*, de cadena oberta, paral·lelament a l'ordenació dels politerpens en la sèrie dels ciclo-terpens. Tindríem, doncs, l'isoprèn com a origen de les dues sèries següents:



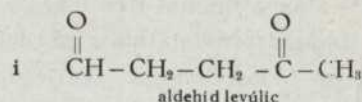
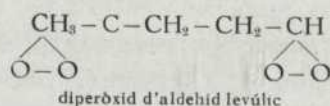
Les fletxes assenyalen les transformacions conegudes.

Els punts de partença de WEBER resultaren, però, equivocats, car no ha estat possible per cap més investigador obtenir l'hexabromur que GLADSTONE i HILBERT donen com a possible.

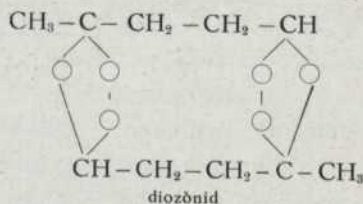
A aquesta concepció de cadena oberta amb tres lligams dobles, HARRIES oposa la seva pròpia de cadena tancada amb dos lligams etilènics.

Aquest autor i els seus alumnes han portat llurs estudis sobre els ozònids al cautxú. Per a això, dissolen aquest en cloroform i el sotmeten a l'acció de l'ozon. El cos obtingut correspon, segons l'anàlisi i el seu pes molecular, a la fórmula $C_{10}H_{16}O_6$, és a dir, un diozònid. D'això deriva HARRIES que la molècula de cautxú conté 10 carbonis, $C_{10}H_{16}$, car si no jugués la polimerització de l'isoprèn s'obtidria, evidentment, el diozònid d'aquest cos, $C_5H_8O_6$.

Ara bé; com és sabut, l'aigua separa els ozònids en productes d'oxidació (aldehyds, àcids) amb obertura del cicle—quan són de cadena tancada—precisament pel lloc del doble enllaç. El $C_{10}H_{16}O_6$, doncs, sota l'acció de l'aigua, es destrueix amb formació de diperoxid d'aldehyd levúlic $C_5H_8O_4$ i aldehyd levúlic $C_5H_8O_2$, les fórmules desenrotllades dels quals són ³:

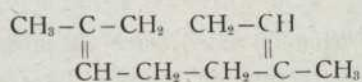


Tenint ara en compte allò abans dit, que els ozònids es destrueixen precisament pel doble enllaç, podem superposar les dues fórmules precedents, amb la qual cosa obtindrem la fórmula desenrotllada del diozònid del cautxú:



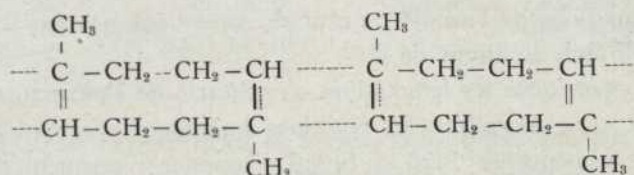
I tenint en compte, també, que l'acció de l'ozon té lloc únicament sobre els dobles enllaços, HARRIES deduí que en la molècula fonamental d'aques-

ta matèria el lloc que el diozònid ocupen els tres oxígens correspon a dos lligams etilènics; d'on deriva la molècula



que ell proposà per al cautxú o 1,5-dimetilciclooctadièn.

El cautxú natural no fóra altre, doncs, que un producte de polimerització d'aquest hidrocarbur cíclic.

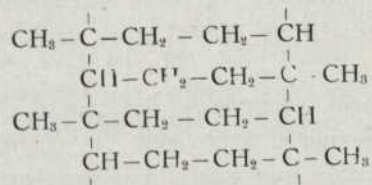


Aquesta fórmula de HARRIES s'acorda perfectament amb els fets següents:

- a) Amb la propietat del cautxú de formar amb el sofre un compost d'addició $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}_2$.
- c) Amb la formació del tetrabromur de cautxú, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_4$.
- d) Si es satura parcialment amb 2 àtoms de Br, solament es pot combinar amb un àtom de sofre.
- e) La fórmula de HARRIES s'acorda, també, amb les propietats col·loïdals del cautxú, especialment amb l'extrema variabilitat de polimerització que és característica d'aquesta substància.

PICKLES ha proposat una fórmula integrada per un anell únic de dimensió tant més gran a mida que la polimerització avença; però aquesta estructura no explicaria el pas fàcil del cautxú d'un a un altre grau de polimerització.

Frank E. BARROWS proposà una teoria que parteix de la hipòtesi d'una cadena dreta de gran longitud i que conté, sobre punts espaiats regularment, afinitats lliures que creen una tendència per a aquesta cadena a formar anells. BARROWS, qui havia assajat primer d'aplicar les seves idees, basades sobre la teoria de WECHSLER, al gran anell de PICKLES, en desistí posteriorment i proposà la superposició d'anells de vuit àtoms de forma semblant a la següent:



Esmentem, finalment, les suggestions d'OSTROMYSLENSKI qui proposà per al cautxú la fórmula $C_{32}H_{40}(CH_3)_8$, formant un anell de 32 àtoms de C.

Com pot veure's no existeix acord entre els investigadors que han estudiat el problema de l'estructura del cautxú. La fórmula d'anell de vuit carbonis de HARRIES, que és la més afortunada, sobretot si s'accepta la seva polimerització segons l'esquema de BARROWS, ha estat sotmesa a una revisió crítica pel mateix HARRIES, per tal com no podia explicar tots els casos de descomposició de l'ozònid de cautxú. Aquest autor proposà posteriorment un anell amb 20 àtoms de C.

Fins ací, però, totes les temptatives d'explicació de l'estructura han tingut solament cura d'explicar les reaccions químiques característiques del cautxú abans esmentades. Però si fugim d'aquestes i cerquem de relacionar-les amb les propietats físiques d'aquesta matèria, sobretot l'elasticitat, adhesivitat i el fenomen d'histeresi, trobarem que a través de qualsevulla de les fórmules considerades no és possible trobar cap explicació plausible.

Tot recentment, DUGUÉ ha exposat una nova teoria, per la qual tracta d'explicar els fenòmens d'adhesivitat i histeresi a la llum de les noves idees de MM. MOUREU i DUFFRAISE sobre els antioxidants.

Aquell autor remarca els següents fets:

Que el cautxú, en les seves aplicacions més importants, ve a ésser com un material de construcció sotmès a accions mecàniques semblants a les de la llanta d'acer dels ferrocarrils.

L'aplicació que al peu de l'arbre feien els indígenes del làtex que s'escolava de les incisions; primer una massa fluïda que s'espesseix per devenir plàstica i elàstica, i finalment s'endureix amb el temps, especialment en els climes freds. Alguns dels objectes fabricats a partir d'aquesta matèria directament sobre el bosc, presenten un *nervi* prou accentuat perquè hom hagi arribat a dubtar de si es tractava, realment, de cautxú vulcanitzat pel sofre.

Que la vulcanització no és deguda essencialment a l'acció del sofre i sí a l'acció del calor. El cautxú en el seu enduriment espontani desprèn una determinada quantitat de calor; tota restitució, doncs, d'aquest calor perdut, dintre de límits adequats, tendirà a renovar en el material les seves condicions d'elasticitat primitives. El sofre en combinar-se al cautxú obraria com un agent retardador de l'envelliment, però sense arribar a evitar-lo en absolut.

En canvi, l'enduriment i destrucció del cautxú cal atribuir-lo, d'acord amb la teoria dels antioxidants, a l'oxigen, "a una d'aquestes destruccions sobretot per polimerització, que traces d'oxigen basten a provocar i que

són molt difícils, si no impossibles, d'evitar". No es tracta únicament de l'oxigen que pot absorbir superficialment el cautxú per la seva exposició a l'aire, sinó, a més, del que queda pres en la seva massa com a resultat de la impregnació d'aire que experimenta el làtex quan s'escola de les incisions.

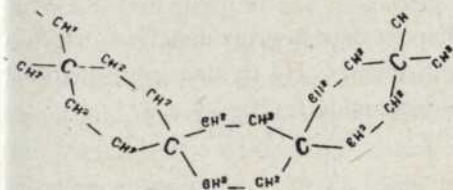


Fig. 1
Explicació de la unió amb forma de cadena,
segons M. Dugué

Una propietat característica és la seva adhesivitat que pot ésser evitada a l'interior de la massa per polimerització i a la superfície per la fumigació o bé per empolsament amb talc, blanc d'Espanya, etc. J. M. TRILLAT ha definit la untuositat de les grasses com una "propietat funció de l'orientació i forma en què són fixades les molècules, com una aptitud de determinats cossos a prendre una estructura estratificada, en la qual una molècula oposa la seva cara activa a la cara d'una altra molècula".

D'aquesta sèrie de fets experimentals d'una importància evident, deriva M. DUGUÉ una nova hipòtesi ².

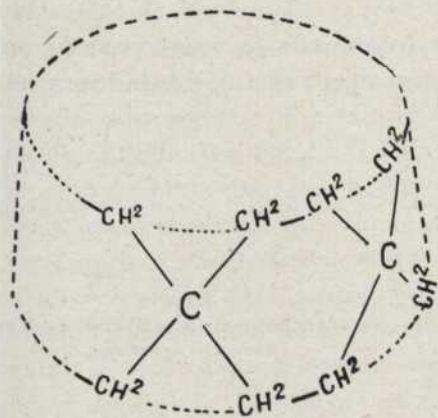
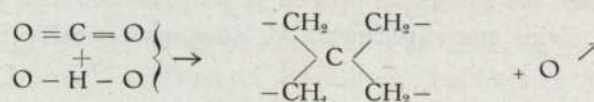


Fig. 2
Cadena tancada en forma de cilindre

Com és sabut, els elements de què disposa la funció clorofil·lica en el regne vegetal per a els seus síntesis, són l'àcid carbònic i el vapor d'aigua. La destrucció d'aquests dos cossos per determinades radiacions de l'espectre deixa en llibertat l'oxigen que passa a l'atmosfera i provoca la formació de CH₂. Si en una regió del vegetal en què no actuïn radiacions disso-

² *Revue Generale du Caoutchouc*, març-abril 1928, Paris.

ciants un àtom de carboni entra dins l'òrbita de 4 grups CH_2 en resultarà un grup C_5H_8 , de la forma següent:



Les afinitats perifèriques de què disposa aquest grup donarien origen a l'adhesivitat i permetrien la reunió de diversos C_5H_8 en una gran quantitat de formes imaginables. Vegin-se els exemples de les fig. 1 a 4.

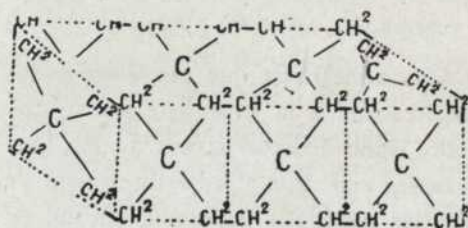


Fig. 3
Polímer hipotètic (C_5H_8)₈

Una constitució semblant explicaria, també, l'elasticitat: quan una causa externa allunya del C central un àtom C d'un CH_2 , les forces intraatòmiques (que s'exerceixen entre electrons i protons, així com d'electron a electron) s'oposen a aquest desplaçament i restableixen l'equilibri tan aviat com poden actuar lliurement.

Però aquest treball negatiu de les forces intraatòmiques produeix un escalfament; si una part de calor es dispersa per radiació, sols hi haurà res-

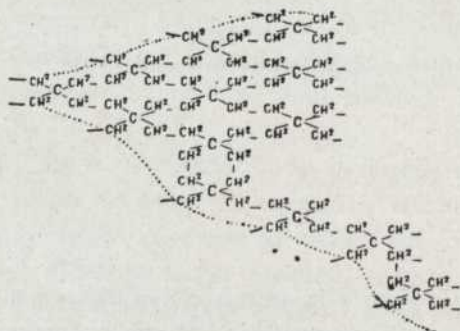


Fig. 4
Esquema d'interpretació de la adhesivitat de les molècules de cautxú

titució parcial de l'energia rebuda. Les forces intraatòmiques no portaran novament els elements a llur disposició inicial; aquesta és la causa del fenomen d'histèresi.

Finalment, M. DUGUÉ considera el cautxú com un ciment vegetal, el qual, diferentment dels morters hidràulics, fa la seva presa quan es separa de l'aigua en què es troba en suspensió. L'estudi del material d'aquest punt de vista, assegurant una millor conservació dels objectes fabricats per l'addició d'antioxigens al làtex concentrat, permetria una més racional manufacturació del cautxú, car eliminaria d'aquesta indústria l'aparellatge costós que és la seva característica.

De moment, però, fa de mal predir aquest èxit esclatant en el terreny industrial. Fins ara, els estudis d'estructura han ofert un interès més científic que pràctic i no han influenciat els mètodes de treball. Diguem, però, que d'aquell punt de vista les idees de M. DUGUÉ semblen capaces de conduir al coneixement cert del problema de l'estructura. Elles no contradiuen la majoria de reaccions químiques al començament esmentades, car la seva fórmula admet també la formació dels tetrabromurs i sulfurs característics; ofereix, com les altres, una alta capacitat de polimerització; la sola llacuna, ben important certament, en aquest aspecte, és que amb ella no s'explica la formació del diozònid de HARRIES... En canvi, fenòmens físics que amb les teories anteriors eren deixats al marge, troben en la del senyor DUGUÉ una explicació acceptable. No solament l'adhesivitat, plasticitat i histèresi; sinó també els resultats de l'estudi mitjançant els raigs X poden ésser explicats per aquesta teoria, a la base de la qual hi ha la dels antioxigens de M. MOUREU. És sabut que diversos autors han concebut el cautxú de composició heterogènia, és a dir, com una barreja de dues matèries, una elàstica i deformable i l'altra rígida; d'acord amb la teoria dels col·loides s'ha acceptat la presència d'un nucli o "sol de cautxú", mentre que l'embolcall fóra un gel. La investigació amb els raigs X ha revelat que el cautxú cru, que sense estirar presenta una estructura amorfa, dona lloc a interferències si se'l sotmet a l'acció repetida d'una tensió. Aquest cúmul de fets són explicats per l'acció catalítica de traces d'oxigen introduïdes i repartides dins la massa, de manera que donen lloc a la formació, per autooxidació, de polímers inerts que romanen al costat del carbur no oxidat, el qual conserva, encara temporalment les seves qualitats elàstiques. En el cas de l'estudi mitjançant els raigs X, aquests polímers inerts produirien les interferències quan el cautxú és estirat sobtadament i repetidament. En canvi, estirat lentament no apareixen les esmentades interferències, sens dubte perquè es deixa temps a la calor, deguda al treball negatiu de les forces intraatòmiques, de provocar la despolimerització. Confirma aquest punt de vista el fet que les interferències desapareixen també, escalfant el cautxú a 60°.

R. PEYPOCH I PICH