

26. Poids moléculaire et constitution du caoutchouc naturel

par Kurt H. Meyer et M. Wertheim.

(15. II. 41.)

On sait que le crêpe est obtenu par coagulation du latex fraîchement recueilli au moyen de l'acide formique dilué; il contient le caoutchouc naturel sous une forme chimiquement intacte ou à peine altérée. Il y a déjà quelque temps que *K. H. Meyer* et *H. Mark*¹⁾ ont mesuré la pression osmotique du crêpe-caoutchouc dans le benzène. Nous basions alors nos calculs sur une équation déduite de l'hypothèse d'un volume propre solvatisé. Mais cette déduction ne peut plus être maintenue, car le caoutchouc n'est pas solvatisé dans le benzène ou le toluène comme nous l'avons récemment constaté²⁾. (La dissolution est accompagnée d'une légère absorption de chaleur.) De ce fait, nos résultats antérieurs doivent être évalués de telle façon qu'une extrapolation graphique ramène les pressions osmotiques réduites (p/c) à la concentration zéro (fig. 1, table IV). On arrive ainsi à une valeur limite p/c de $0,5 \times 10^{-3}$ atm. correspondant à un poids moléculaire d'environ 500 000.

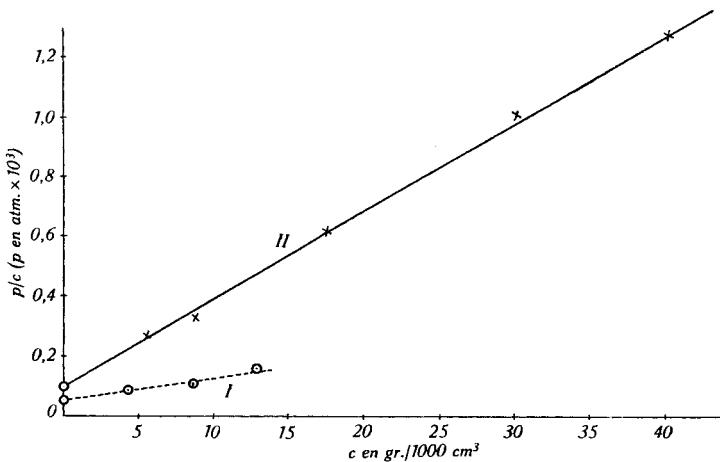


Fig. 1.

Pressions osmotiques réduites (p/c) du caoutchouc-crêpe (courbe I) et d'un caoutchouc légèrement malaxé (courbe II).

Nous avons déterminé la viscosité limite

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\eta_{\text{spéc}}}{c} \right]$$

¹⁾ *K. H. Meyer* et *H. Mark*, B. **61**, 1939 (1928).

²⁾ *K. H. Meyer*, *E. Wolff* et *Ch. G. Boissonas*, Helv. **23**, 930 (1940).

du crêpe-caoutchouc et nous l'avons comparée à celle d'un caoutchouc légèrement dégradé par malaxage, dont nous avions précédemment mesuré le poids moléculaire par voie osmotique¹⁾ (fig. 2; table IV).

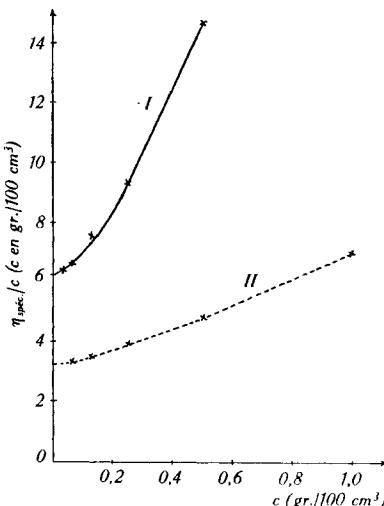
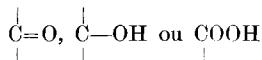


Fig. 2.

$\eta_{\text{spéc}}/c$ en fonction de la concentration du caoutchouc-crêpe (courbe I) et d'un caoutchouc légèrement malaxé (courbe II).

Nous avons employé un mélange de 91 volumes de toluène et de 9 volumes de butanol qui dissout le caoutchouc plus rapidement et d'une façon plus homogène que ne le fait un dissolvant apolaire tel que le toluène. Le caoutchouc naturel (crêpe ou latex) ne se dissout pas intégralement dans les dissolvants purs: à côté de la solution visqueuse, il y a formation d'un gel transparent ou de particules gonflées (« Gel-kautschuk » de *Pummerer*). Il y a dissolution des parties gélatineuses dès que l'on ajoute au dissolvant apolaire une petite quantité de butanol, fait bien connu des techniciens. *Pummerer*²⁾ a fait une observation analogue. Il indique que le gel de caoutchouc se dissout après addition d'amines aliphatiques au dissolvant pur.

Les liaisons réticulaires qui maintiennent le gel ne peuvent pas être des liaisons chimiques en raison de la facilité de rupture par addition d'un dissolvant polaire. Nous en concluons que le caoutchouc contient une faible proportion de groupes



¹⁾ *K. H. Meyer, E. Wolff et Ch. G. Boissonas, Helv.* **23**, 930 (1940).

²⁾ *R. Pummerer, H. Kroepelin et H. Miedel, cité d'après K. Memmler, Handbuch der Kautschukwissenschaften. Leipzig 1930, S. 203.*

qui s'y trouvent à l'état naturel ou qui se sont formés par suite de réactions secondaires. Ces groupes peuvent s'associer dans un milieu apolaire, et ils sont scindés par l'intervention d'un réactif dipolaire tel que l'alcool:



Même la solution homogène du caoutchouc dans un dissolvant apolaire peut présenter de pareilles associations. Dans un travail récent, *Staudinger* et *Fischer*¹⁾ ont constaté que les viscosités de différents échantillons de caoutchouc sont loin d'être proportionnelles aux poids moléculaires. Les auteurs attribuent ces divergences à des ramifications plus ou moins prononcées des chaînes de caoutchouc. Nous sommes par contre d'avis que ces phénomènes sont dûs à des associations du genre décrit plus haut.

Pour les mesures viscosimétriques (viscosimètre de *Ostwald*) les solutions ont été filtrées par un filtre en verre fritté 3 G2. A l'abri de la lumière, la viscosité restait constante pendant 3 semaines.

Nos résultats sont donnés dans le tableau suivant:

Tableau I.

	Viscosité limite dans toluène-alc. butylique	M	P	Km $\times 10^4$
Caoutchouc légèrement malaxé	3,3	270000	4000	0,82
Caoutchouc crêpe	6,3	500000	7300	0,86

(M = poids mol. P = degré de polymérisation. Km = visc. lim/P $\times 10^4$.)

On constate que la relation donnée par *Staudinger* pour les polymères en chaînes est valable: la viscosité limite est proportionnelle au poids moléculaire. Cette relation s'est souvent avérée pour les termes voisins d'une série de polymères homologues. Nous traiterons ce sujet encore plus loin.

Les viscosités dans notre dissolvant sont inférieures de 20 % aux viscosités dans le toluène (table II). L'adjonction de l'alcool butylique abaisse donc la viscosité relative du caoutchouc.

Le poids moléculaire du caoutchouc d'hévéa est alors d'environ 500 000. *Kröpelin* et *Brumshagen*²⁾ ont obtenu des valeurs semblables. *Kraemer* et *Lansing*³⁾ obtinrent également des valeurs de 400 000 à 435 000 par ultracentrifugation du caoutchouc brut, soluble dans l'éther.

Nous avons en outre déterminé la viscosité d'un produit commercial (feuille anglaise). Elle correspondait à un poids moléculaire de 350 000.

¹⁾ *H. Staudinger et K. Fischer*, J. pr. [2] **157**, 19 (1940).

²⁾ *H. Kröpelin et W. Brumshagen*, B. **61**, 2441 (1928).

³⁾ *E. O. Kraemer et W. D. Lansing*, Chem. and Techn. of Rubber, 231 (1937).

Constitution du caoutchouc.

Comme l'ont énoncé *C. O. Weber*¹⁾ et *Pickles*²⁾, le caoutchouc est composé de longues chaînes. *Meyer* et *Mark*³⁾ ont montré par leurs études de spectre aux rayons X qu'il fallait attribuer une forme *cis* au caoutchouc et non la forme *trans* que supposait *Staudinger* et qu'il paraît défendre encore aujourd'hui. Dans leur récent travail, *Staudinger* et *Fischer* prétendent avoir démontré que le caoutchouc natif n'est pas constitué de chaînes droites, mais qu'il est ramifié; en effet, d'après *Staudinger* tous les polymères en chaînes non ramifiées suivent la « loi de la viscosité »: la viscosité réduite spécifique en solution diluée ($\eta_{\text{spéc}}/c$) est proportionnelle au poids moléculaire, et le quotient $\frac{\eta_{\text{spéc}}}{c \cdot M}$ est une constante (constante « Km »). Pour le caoutchouc, « Km » n'est point une constante; cette valeur diminue au fur et à mesure que le poids moléculaire s'accroît. C'est pourquoi *Staudinger* rejette une structure non ramifiée pour le caoutchouc.

Pour vérifier cette assertion, il faut tout d'abord prouver qu'il y a proportionnalité entre la longueur de la chaîne et $\eta_{\text{spéc}}/c$. Le matériel disponible est considérable, mais affecté de grandes inexactitudes; il nous apprend seulement que la viscosité réduite est une fonction continue et croissante de la longueur de la chaîne; la courbe de la fonction est peu incurvée et semble être une droite dans une région limitée: pour des termes voisins d'une série homologue la viscosité est environ proportionnelle au poids moléculaire, mais on constate partout une diminution de la valeur de Km en fonction de l'accroissement du poids moléculaire dès que l'on considère une région plus étendue de la courbe, c.-à-d. lorsque l'on compare des homologues dont les poids moléculaires diffèrent d'un ou de plusieurs ordres de grandeur.

Staudinger et ses collaborateurs⁴⁾ ont constaté ce fait pour les composés suivants:

	La valeur de Km $\times 10^4$ baisse de	à
Ether méthylique de l'acide polyméthylaacrylique dans l'acétone	0,56	0,19
Polystyrol dans le toluène	0,56	0,19
Ether méthylique de l'acide polyacrylique dans l'acétone	0,45	0,31
Acétate de polyvinyle dans l'acétone	0,52	0,25
Alcool polyvinyle dans l'eau	0,68	0,43
Chlorure de polyvinyle dans le tétrahydrofurane .	1,05	0,54

¹⁾ *C. O. Weber*, The chemistry of India rubber. London 1906.

²⁾ *S. S. Pickles*, Soc. 97, 1088 (1910).

³⁾ *K. H. Meyer* et *H. Mark*, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe 1930, S. 189. ⁴⁾ l. c. p. 3.

Dans le cas des polymères supérieurs le quotient $\eta_{spéc}/c$ a couramment une valeur plus basse que la moitié de celle des homologues inférieurs.

On trouve un phénomène identique en examinant la *cellulose* et la *triacétyl-cellulose*: la valeur de Km diminue pour la viscosité des celluloses de poids moléculaires différents dissoutes dans la liqueur de *Schweitzer*, comme le montrent les valeurs ci-dessous établies par *Staudinger*¹⁾ lui-même:

P.M. de la cellulose	$Km \times 10^4$
2000	14,2
4400	12,6
18000	11,5
30200	9,3
51200	8,6
103300	7,7

Il en est de même pour la triacétyl-cellulose dans le m-crésol; le quotient viscosité/poids moléculaire est (d'après *Staudinger*²⁾) de 20×10^{-4} pour les homologues inférieurs, il tombe à $6,3 \times 10^{-4}$ pour les homologues du degré de polymérisation de 100 et il n'est que de $3,3 \times 10^{-4}$ pour les homologues du degré de polymérisation de 2000, comme *Lachs* et *Grosman*³⁾ ont pu le démontrer dans un travail approfondi.

Le caoutchouc se comporte absolument comme les autres polymères à poids moléculaire élevé et non ramifiés, puisque la valeur de Km dans le toluène pour les homologues inférieurs du polyprène est de $3,8 \times 10^{-4}$, tandis que les homologues supérieurs donnent la valeur de 1×10^{-4} (voir tableau de *Staudinger* et *Fischer*⁴⁾). Il n'y a donc aucune raison de supposer une structure ramifiée pour le caoutchouc.

Le rapport de la viscosité à la concentration est un autre fait qui parle en faveur de la structure non ramifiée. La relation empirique de *Fikentscher* s'applique approximativement aux polymères à chaînes non ramifiées:

$$\log \eta_{rel} = \left(\frac{75 \times k^2}{1 + 1,5 k \cdot c} + k \right) \cdot c$$

η_{rel} = viscosité relative à la concentration c

c = gr. en 100 cm^3

k = paramètre de la courbe, lequel est désigné par «viscosité propre» (tableau III).

¹⁾ *H. Staudinger*, Die hochmolek. org. Verbindungen. Berlin 1932, p. 485—486.

²⁾ *H. Staudinger et G. Daumiller*, A. **529**, 244 (1937).

³⁾ *H. Lachs et A. I. Grosman*, Bl. Ac. pol. [3 A] **1939**, II, 176.

⁴⁾ *H. Staudinger et K. Fischer*, J. pr. [2] **157**, 78 (1940).

Du fait que le caoutchouc suit également cette relation, comme cela a été démontré par *Fikentscher*¹), et comme par ailleurs nous avons pu le prouver, il ne faut pas admettre que le caoutchouc soit ramifié.

D'autre part, il n'est pas exclu que les produits de dégradation et de transformation du caoutchouc puissent être ramifiés. Le caoutchouc peut p. ex. être condensé sous l'influence de la lumière ultraviolette, de l'iode à la lumière visible²) et de l'oxygène. Les polymères obtenus de cette façon se présentent sous une forme réticulée qui ne peut se gonfler que d'une façon limitée; mais ils peuvent être dégradés en molécules solubles plus petites et ramifiées.

RÉSUMÉ.

Le caoutchouc naturel est composé de chaînes non ramifiées ayant un poids moléculaire de 400 000 à 500 000. Des condensations (liaisons de pont) et des dégradations peuvent se produire par suite de traitements secondaires, et ainsi des molécules ramifiées prennent naissance.

Tableau II.

Viscosités dans toluène (91%)-alc. butylique (9%) à 25°.
Caoutchouc crêpe ($M \sim 500000$).

Conc. gr./100 cm ³	η_{rel}	$\eta_{\text{spéc}}$	$\eta_{\text{spéc}}/c$
0,5	8,37	7,37	14,7
0,25	3,33	2,33	9,3
0,125	1,935	0,935	7,5
0,0625	1,41	0,41	6,55
0,0312	1,20	0,20	6,4
→ 0			6,3
<i>Caoutchouc malaxé ($M \sim 270\,000$)</i> .			
1,0	7,95	6,95	6,95
0,5	3,41	2,41	4,82
0,25	1,98	0,98	3,92
0,125	1,44	0,44	3,52
0,0625	1,208	0,208	3,33
→ 0			3,25
<i>Caoutchouc malaxé (feuille anglaise)</i> .			
0,0842	1,34	0,34	4,0
→ 0			3,8
<i>Caoutchouc malaxé ($M = 270\,000$) dans le toluène.</i>			
0,082	1,333	0,333	4,1
0,041	1,16	0,16	3,9

¹⁾ *Fikentscher*, Cellulosechem. **13**, 58 (1932).

²⁾ *K. H. Meyer et C. Ferri*, Helv. **19**, 694 (1936).

Tableau III.
Viscosité propre (Eigenviskosität) de *Fikentscher*.

	Cone. gr./100 cm ³	η_{rel}	$K \times 10^3$
Caoutchouc mal. (toluène)	0,5	3,41	117
	1,0	7,95	111
Crêpe ¹⁾ (chlorobenzène)	0,5	9,75	165
	1,0	44,9	158
	1,5	183	156
	2,0	622	156

Tableau IV.

Pressions osmotiques d'un caoutchouc malaxé, échant. N° II.
Toluène, $t = 24,5^\circ$; p en atm. (K. H. Meyer, Wolff et Brossonnas²⁾).

c gr./lit.	$p \times 10^3$	$p/c \times 10^3$	Poids mol.
5,63	1,46	0,26	$270000 \pm 10\%$
8,85	2,90	0,328	
17,6	10,75	0,612	
30,2	30,15	1,00	
40,4	51,5	1,27	
Pressions osmotiques du caoutchouc crêpe. Benzène, $t = 7^\circ$ ³⁾ .			
4,3	0,36	0,084	$50000 \pm 10\%$
8,7	0,94	0,11	
12,9	2,05	0,16	

Genève, Laboratoires de Chimie inorganique et
organique de l'Université.

27. Zur Kenntnis der Diterpene.

(45. Mitteilung)⁴⁾.

Über den Abbau der Agathen-disäure mit Ozon

von L. Ruzicka, E. Bernold und A. Tallichet.

(15. II. 41.)

Die Konstitution der in den Manila- und Kauri-Kopalen vor-
kommenden Agathen-disäure, des wichtigsten Vertreters der Gruppe
der bicyclischen Diterpene, kann heute am besten durch Formel I
wiedergegeben werden. Sie ist auf Grund der Ergebnisse von Um-

¹⁾ Données de *Fikentscher*, Cellulosechemie **13**, 58 (1932).

²⁾ Helv. **23**, 930 (1940). ³⁾ B. **61**, 1939 (1928).

⁴⁾ 44. Mitt. Helv. **23**, 1357 (1940).