

CHƯƠNG V

LÝ TÍNH CỦA CAO SU

Tính chất trực tiếp của cao su sống như tính chất bên ngoài: sự hiện hữu của mốc, tính chảy nhựa dính, độ khô (hay độ ẩm), độ sạch...; và tính chất bên trong: độ dẻo Mooney, khả năng lưu hóa... ta sẽ đề cập ở chương khác.

Ta đã khảo sát hóa tính của cao su thiên nhiên và bây giờ ta tiếp tục khảo sát lý tính của nó, là tính chất cơ bản của cao su.

Trong quá trình biến đổi thành vật dụng chế biến, cao su hầu như bao giờ cũng phải trải qua xử lý biến đổi tính chất của nó, đó là sự lưu hóa.

Theo nghĩa đơn giản nhất, lưu hóa là cho vào cao su một tỉ lệ lưu huỳnh nào đó (nhôi cán) và thực hiện hóa hợp chúng bằng cách nung nóng hỗn hợp ở một nhiệt độ và trong một thời gian thích hợp. Ngày nay ta còn cho vào cao su hợp chất hữu cơ gọi là chất gia tốc (accélérateur, accelerator) lưu hóa có tác dụng đôi là giảm thời gian nung nóng rất nhiều và cải thiện vài tính chất của sản phẩm lưu hóa được.

Ta sẽ khảo sát lưu hóa cao su thiên nhiên ở chương VI. Điểm duy nhất cần đề cập ở đây là sự biến đổi triệt để mà cao su phải chịu trong tiến trình lưu hóa. Trước khi lưu hóa, cao su là một chất có tính dẻo chiếm ưu thế hay trội hơn tính đàn hồi, nhất là lúc nó đã trải qua xử lý cơ học cần thiết để cho các chất phụ gia vào được (công đoạn dẻo hóa). Sau khi lưu hóa, trái lại chính

tính đàn hồi lại trở nên ưu thế hơn tính dẻo (tuy nhiên tính dẻo không phải hoàn toàn biến mất).

Như vậy ta cần tìm những sự khác biệt giữa lý tính cao su trước khi lưu hóa và lý tính của cùng cao su này sau khi lưu hóa. Thật thế, khi nói lý tính của một cao su ta phải hỏi lý tính của cao su ở trạng thái nào, đó là nguyên nhân ta đề cập lý tính đồng thời trong trường hợp cao su sống và trường hợp cao su lưu hóa ở chương này.

Nghiên cứu lý tính của cao su người ta đưa ra bảng kết quả như sau (bảng V.1), các trị số ghi trong bảng không được xem là hằng số vật lý tuyệt đối.

**Bảng V.1: Hằng số vật lý của cao su
(1 atmosphère, 25°C)**

Hằng số	Đơn vị	Hệ số	Cao su tinh khiết	Cao su thô loại mềm 2% S	Cao su lưu hóa	Ebonite 32% S
mắt sơ cấp	Angstrom (A ⁰)		a = 8,54 ÷ 0,05 b = 8,20 ÷ 0,05 c = 12,65 ÷ 0,05 (η) = 83°20'			
tỉ trọng (D)	g/cm ³		0,906	0,911	0,923	1,173
$\frac{dD}{dT}$	g/cm ³ /°C	x 10 ⁻⁶	- 595	- 620	- 611	- 241
độ dẫn nhiệt	j/s/cm ⁰ C (cal/s/cm ⁰ C)	x 10 ⁻⁶		1340 320	1430 ^b 342 ^b	1625 ^a 388 ^a
tỉ nhiệt (C _p ...)	J/g ⁰ C (cal/g ⁰ C)		1,880 0,449		2,14 ^c 0,510 ^c	1,43 ^c 0,341 ^c
$\frac{dC_p}{dT}$	J/g ⁰ C ² (cal/g ⁰ C ²)	x 10 ⁻³ x 10 ⁻³	5,0 1,2			
Nhiệt chảy ở 11°C	J/g (cal/g)		16,7 3,99			

Nhiệt cháy	J/g (cal/g)	$\times 10^3$ $\times 10^3$	45,25 10,82		44,45 10,63	33,11 7,92
chỉ số khúc xạ (nD)			1,519	1,519 ^d	1,5264	1,6 ^a
$\frac{d_{nD}}{dT}$	1/°C	$\times 10^{-6}$	350	350 ^d	350	
khuếch tán n_{4861} - n_{6563}			0,033			
độ nén ép $\frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dP}$	1/bar	$\times 10^{-6}$	53,7		51,0	24,3
$\frac{d(1 dV)}{dT (VdP)}$	1/bar/°C	$\times 10^{-9}$	260		262	110
hệ số Poisson (độ dẫn < 300%)					0,5 ^b	0,2
vận tốc (v)	m/s (mét/giây)				37 ^a	1560 ^a
$\frac{dV}{dT}$	m/s/°C				-0,244 ^a	
hàng số cách điện (ở 1.000 chu kỳ/ giây)			2,37	2,45	2,68	2,82
độ dẫn điện	ohm/cm	$\times 10^{-18}$	23	420	13	15
a: thành phần chưa chỉ rõ, b: hỗn hợp có chứa chất gia tốc lưu hóa, c: trị số trung bình ở giữa 25°C và 175°C, d: cùng trị số với trị số của cao su tinh khiết vì sự tinh khiết hóa có hiệu quả không đáng kể về quang học.						

Ta có thể khảo sát toàn bộ lý tính, nhưng ở đây ta chỉ khảo sát tính chất đặc biệt nhất mà thôi. Trong các tính chất vật lý của

cao su, tính quan trọng nhất là tính đàn hồi khác thường của nó, tức là tính mà nó có khả năng chịu được biến dạng rất lớn và sau đó trở về dạng ban đầu của nó một cách dễ dàng.

A. THỬ NGHIỆM KÉO DẪN

Người ta tiến hành khảo sát cao su chịu đựng như thế nào khi nó bị biến dạng. Như vậy vấn đề trước hết được đặt ra là sẽ chọn kiểu biến dạng được chấp nhận, vì cao su có thể cho biến dạng theo nhiều cách khác nhau như kéo dài, nén ép, uốn gấp, xoắn, v.v...

Trên thực tế người ta thường chọn lối kéo dài. Kiểu biến dạng này được chọn trước tiên vì nó thích hợp với nghiên cứu các yếu tố ở trạng thái thuần túy, tức là yếu tố phụ tham gia vào rất ít; kể đó vì nó giúp đo được lực tác dụng và hiệu quả của lực một cách thuận lợi và kết quả đo có thể ghi thành đồ thị dễ dàng.

Thử nghiệm kéo dẫn vốn là kéo dài các mẫu cao su bằng một động lực kế với một vận tốc dần đều và ghi kết quả trị số lực tác dụng vào mẫu thử cũng như độ dẫn dài. Hình dạng và kích cỡ của mẫu thử và động lực kế được sử dụng ta sẽ nói ở một chương khác.

Nếu muốn khảo sát thử nghiệm này cho chính xác, ta cần đo lực và độ dẫn khá nhanh, đó là phương pháp vì sao ngày nay người ta dùng các động lực kế phổ thông có ghi đồ thị; ngoài ra nó còn giúp cho ta thực hiện đo được một cách liên tục. Như thế kết quả là một đồ thị mà đường biểu diễn với độ dẫn là trục hoành và lực kéo là trục tung.

Đương nhiên đo như thế, trị số có được không phải là tuyệt đối, nhưng mục tiêu của ta là để so sánh tìm những đồng điểm hay dị điểm của các đường biểu diễn.

Như vậy những đường biểu diễn khác nhau có được, phải được đối chiếu với nhau và chính vì thế ta không thể dùng tổng lực

(lực chung) tác dụng vào mẫu thử, trừ phi dùng mẫu thử luôn luôn có mặt cắt thật bằng nhau; mà thực hiện mặt cắt của các mẫu thử bằng nhau tuyệt đối không phải là dễ và không bao giờ làm được. Như vậy ta phải thay thế tổng lực bằng lực tác dụng vào đơn vị mặt cắt (hay mỗi một mặt cắt). Ở điều kiện này, các lần đo đạc các mẫu thử có mặt cắt khác nhau phải được đối chiếu, ở giới hạn nào đó.

Theo lý thuyết, sự tính toán lực tác dụng vào đơn vị bề mặt này phải thực hiện chớp nhoáng, bởi vì mặt cắt luôn luôn bị giảm lần lượt theo độ dẫn tăng. Trên thực hành, người ta đồng ý đặt lực kéo ở mặt cắt thẳng góc của mẫu thử ban đầu.

Để tránh mọi mơ hồ về sau ta gọi “charge” (lực đầu) là thương số của tổng lực tác dụng vào mẫu thử và mặt cắt ban đầu của mẫu thử và “tension” (lực căng) thương số của cùng tổng lực và mặt cắt của mẫu thử được xét tới ngay tức thời.

Ta có thể lập một bài toán rất đơn giản có sự tương quan giữa lực căng và lực đầu, với điều kiện là thừa nhận thể tích của mẫu thử vẫn không đổi trong lúc dẫn căng (thực ra có thay đổi một ít).

Gọi C là “lực đầu”, T là “lực căng”, K là tổng lực tác dụng vào mẫu thử, S là mặt cắt ban đầu của mẫu thử và S' mặt cắt của mẫu thử khi chiều dài của nó hơn chiều dài ban đầu L là ιL dưới tác dụng của tổng lực K, tức là S' là mặt cắt của mẫu thử ở chiều dài L + ιL .

Ta có:

$$C = \frac{K}{S} \quad \text{và} \quad T = \frac{K}{S'}, \quad \text{hay} \quad \frac{T}{C} = \frac{S}{S'}$$

Giả sử thể tích vẫn không đổi, ta có:

$$S \times L = S' (L + \iota L)$$

hay:

$$\frac{S}{S'} = \frac{L + \iota L}{L} = 1 + \frac{\iota L}{L}$$

Như vậy hệ thức liên lạc giữa lực căng và lực đầu là:

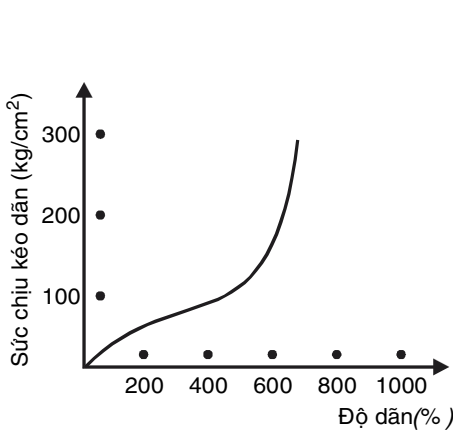
$$\frac{T}{C} = 1 + \frac{lL}{L}$$

$$\text{hay } T = C\left(1 + \frac{lL}{L}\right)$$

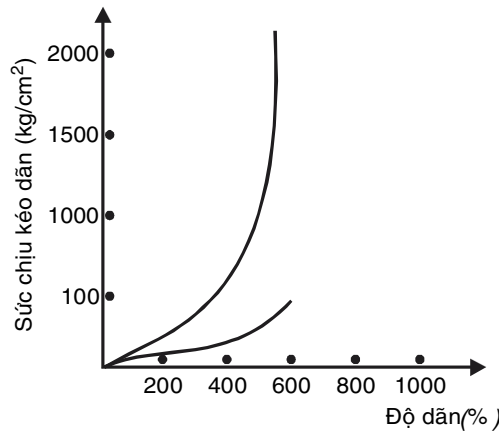
Trong trường hợp cao su, trị số $\frac{lL}{L}$ có thể trở nên rất lớn, do đó lực căng sẽ cao hơn lực đầu rất nhiều.

Với một động lực kế, ta ghi được đường biểu diễn của một mẫu cao su lưu hóa “thuần túy cao su”⁽¹⁾ như hình V.1. Nhưng đường biểu diễn có dạng tương tự với đường biểu diễn cao su sống (hình V.3) chỉ khác ở điểm trị số của lực thấp hơn đối với cùng một độ dãn.

Theo định nghĩa đã cho, một đường biểu diễn như thế là đường biểu diễn “lực đầu độ dãn”. Ta có thể đổi thành đường biểu diễn “lực căng độ dãn” như hình V. 2:



Hình V.1: đường biểu diễn “lực đầu độ dãn”



Hình V.2: đường biểu diễn “lực căng độ dãn” so sánh với đường biểu diễn “lực đầu độ dãn”

1. Hỗn hợp cao su lưu hóa “cao su thuần túy” là hỗn hợp chỉ có chứa các hóa chất cần thiết cho lưu hóa, ngoài cao su ra (tức là hỗn hợp chỉ gồm: cao su, lưu huỳnh và chất gia tốc lưu hóa) mà không có chất phụ gia nào khác.

So sánh hai đường biểu diễn với nhau ta thấy trị số lực căng đi tới đứt lên cao tới 2.000 kg/cm^2 đến 2.400 kg/cm^2 so với 250 kg/cm^2 đến 300 kg/cm^2 của lực đầu.

Ngoài sự khác biệt này ra, khác biệt chủ yếu mà ta nhận thấy là đường biểu diễn lực đầu có độ uốn cong trong khi đường biểu diễn lực căng lại không có.

Tóm lại, từ đây về sau ta chỉ nói tới đường biểu diễn lực đầu mà thôi, đó là đường biểu diễn được dùng duy nhất trên thực tế, và ta gọi đó là lực kéo dãn hay sức chịu kéo đứt.

Sau khi định rõ điều kiện thử nghiệm kéo dài cao su, ta tiến hành nghiên cứu thử nghiệm này.

Như đã nói, cao su sống thì kém đàn hồi hơn cao su đã lưu hóa. Sự phân biệt này chỉ có tính cách tổng quát, ta cần phải khảo sát kỹ hơn nữa.

Trước hết, khó khăn đầu tiên là định nghĩa cao su sống và cao su lưu hóa. Đương nhiên hai danh từ này đều có ý nghĩa định rõ riêng; nhưng nếu ta tách chúng ra, chúng có ý nghĩa mơ hồ (tức là ta chỉ gọi cao su thôi).

Cao su sống hiện hữu dưới một số lớn hình thức như tờ xông khói, crêpe, các loại cao su thứ phẩm (mủ chén, mủ dây...). Tất cả các dạng này đều là cao su sống, nhưng chất lượng cao su lại thay đổi tùy theo loại; và trong mọi trường hợp nó đã được xử lý công nghiệp và ít nhiều đã ảnh hưởng tới lý tính của nó.

Bên cạnh điều đó, cao su lưu hóa lại có thành phần rất biến thiên theo hóa chất mà ta nhồi trộn vào để biến đổi tính chất của nó.

Tuy nhiên, sự khó khăn để tìm định nghĩa tương thích này đã không gây trở ngại về nhận định: nếu ta so sánh một mẫu cao su sống nào đó với một mẫu cao su lưu hóa nào đó qua sự biến dạng như kéo dài chẳng hạn, ta nhận thấy mẫu cao su sống khi ngưng kéo (tức là buông ra) sẽ trở về dạng ban đầu của nó kém nhanh và kém đầy đủ hơn trường hợp của cao su lưu hóa.

Ta cũng cần nói tới một trường hợp mà khác biệt này trở nên rất nhỏ, đó là trường hợp của cao su sống chưa qua xử lý cơ học hay hóa học nào, như cao su có được từ cách cho latex bay hơi nước đơn thuần. Ở điều kiện bình thường, ta sẽ thấy cao su sống này cũng có tính đàn hồi như là cao su lưu hóa.

Các cuộc khảo sát của Jean Le Bras và nhiều nhà nghiên cứu cao su trên thế giới đưa ra những sự khác biệt giữa cao su sống và cao su lưu hóa xuất hiện rõ rệt hơn, nhất là xét các yếu tố ảnh hưởng tới cuộc thử nghiệm kéo dài như nhiệt độ và vận tốc dãn căng:

I. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Nếu làm lạnh cao su sống ở dưới nhiệt độ bình thường, ta sẽ thấy sức chịu kéo dãn của nó tăng lên, tức là phải dùng tới một lực kéo lớn hơn để cho mẫu cao su dãn tới một độ dãn đã định hoặc để cho nó đứt. Đồng thời độ dãn của mẫu thử bị giảm xuống rất nhiều và nếu ta làm lạnh xuống dưới -80°C , cao su sẽ hoàn toàn mất hết tính dãn căng. Ta nói nó đã bị *gel hóa*.

Ngược lại, nếu nâng cao nhiệt độ của mẫu cao su lên trên nhiệt độ bình thường, ta sẽ thấy sức chịu kéo của nó giảm xuống rất nhanh, trong lúc độ dãn đứt tăng lên.

Sau đây là bảng kết quả thử nghiệm của cao su sống (bảng V.2) và của cao su lưu hóa (bảng V.3):

Bảng V.2: Ảnh hưởng của nhiệt độ tới cơ tính cao su sống

Nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$)	Sức chịu kéo dãn (kg/cm^2)	Độ dãn (%)
-185	536	0
-80	380	50
0	88	1000
20	31,7	1.250
40	19	1.450
60	11,2	1.800
80	5	

Lưu ý: Những con số trong bảng chỉ có mục đích duy nhất là giúp ta đánh giá tầm quan trọng của sự thay đổi này mà thôi.

Bảng V.3: Ảnh hưởng của nhiệt độ tới cơ tính của cao su lưu hóa (hỗn hợp thuần túy cao su)

Nhiệt độ (°C)	Sức chịu kéo dãn (kg/cm ²)	Độ dãn (%)
-70	382	0
-40	284	680
-20	262	710
0	242	730
20	233	770
60	211	880
100	182	980
140	35	

Nhận định: Nếu làm lạnh cao su sống và cao su lưu hóa, hiệu quả sinh ra sẽ khá tương tự nhau; nếu nâng cao nhiệt độ lên, sức chịu kéo đứt cao su lưu hóa hạ xuống ít nhanh hơn trường hợp của cao su sống, đồng thời độ dãn của cao su lưu hóa tăng lên yếu hơn trường hợp cao su sống.

Như vậy, việc nâng cao nhiệt độ trong cuộc thử nghiệm kéo dãn đã làm xuất hiện một sự khác biệt rất rõ giữa tính chất của cao su sống và tính chất của cao su lưu hóa, chứng tỏ bản chất cao su sống nhiệt dẻo nhiều hơn cao su lưu hóa.

II. Ảnh hưởng của tốc độ kéo dãn:

Trong trường hợp cao su sống, tốc độ kéo dãn lần lượt có ảnh hưởng tới sức chịu kéo dãn và độ dãn kéo đứt và dạng của đường biểu diễn kéo dãn.

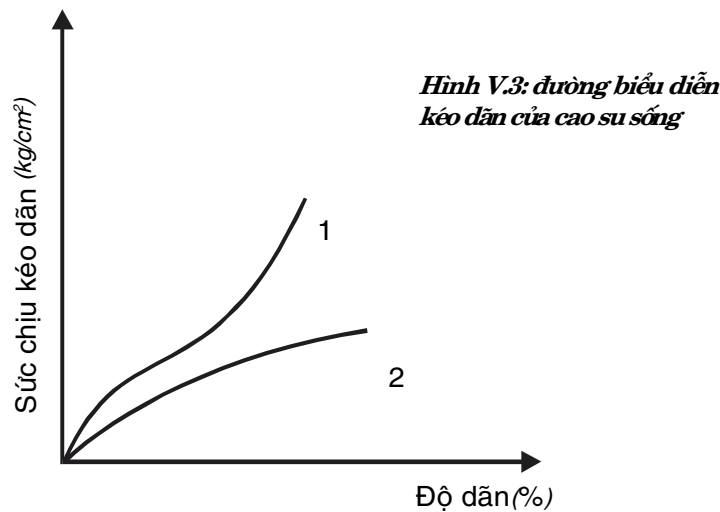
Nếu ta thử nghiệm liên tiếp các mẫu thử trên cùng một loại cao su và kéo dãn với các tốc độ khác nhau, ta sẽ thấy tốc độ kéo dãn càng lớn (tức là kéo càng nhanh) thì trị số của sức chịu kéo dãn và độ dãn càng cao.

Bảng IV.4 sau đây là kết quả kéo dài các mẫu cao su sống ở nhiệt độ 30°C với các tốc độ khác nhau:

Bảng IV.4: Ảnh hưởng của tốc độ kéo dãn tới cơ tính cao su sống

Tỉ lệ kéo dãn (% mỗi giây)	Thời gian cần thiết để đứt	Sức chịu kéo đứt (kg/cm ²)	Độ dãn (%)
50	20 giây	31,7	1.300
14	1 phút	25,6	1.280
3	5 phút	10,2	1.020
0,1	1 giờ	2,9	400
0,025	4 giờ	2,2	300

Về dạng của đường biểu diễn kéo dãn, ảnh hưởng của tốc độ kéo dãn được mô tả qua những đường biểu diễn của hình V.3:



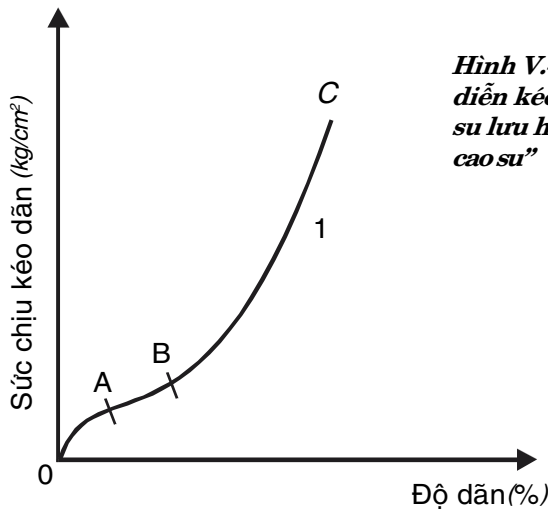
Khi tốc độ kéo dãn khá lớn, chẳng hạn khi tỉ lệ dãn là 50% mỗi giây, đường biểu diễn có dạng của đường biểu diễn 1 của hình V.3 này. Đặc tính của đường biểu diễn này là vào chu kỳ thử nghiệm lực kéo tăng nhanh trong khi độ dãn chỉ tăng lên tương đối ít cho đến khi bị đứt.

Ngược lại, nếu tốc độ kéo dãn nhỏ hơn, chẳng hạn tỉ lệ dãn là 3% mỗi giây, đường biểu diễn sẽ có dạng tương tự như đường biểu diễn 2 của hình V.3. Đặc tính của đường biểu diễn này là

từ một lúc nào đó lực kéo tăng lên rất ít đủ gây cho độ dẫn tăng lên rất lớn cho đến đứt.

Trong trường hợp cao su lưu hóa, ảnh hưởng của tốc độ kéo dẫn tới sức chịu đựng và độ dẫn đứt hay thay đổi, nhưng luôn luôn kém nổi bật nhiều hơn ở trường hợp cao su sống. Tổng quát hơn, vận tốc kéo tăng lên thì sức chịu đựng và độ dẫn đứt cũng tăng lên một ít, nhưng ở vài trường hợp nào đó kết quả có thể có sự giảm bớt về sức chịu kéo đứt hay độ dẫn hoặc cả hai.

Về dạng của đường biểu diễn kéo dẫn trong trường hợp cao su lưu hóa (hình V.4), sự biến thiên về tốc độ kéo chỉ làm biến đổi nó rất ít và trong mọi trường hợp, kể cả với tốc độ kéo cực nhỏ, ta không bao giờ có đường biểu diễn có dạng giống với đường biểu diễn cao su sống.



Hình V.4: đường biểu diễn kéo dẫn của cao su lưu hóa “thuần túy cao su”

Như vậy đây là khác biệt thứ hai thấy rõ giữa tính chất cao su sống và tính chất cao su lưu hóa, chứng tỏ cao su sống có tính dẻo hơn và cao su lưu hóa có tính đàn hồi hơn.

III. Ảnh hưởng của thành phần hỗn hợp:

Trước khi tìm hiểu tiếp, ta cần nghiên cứu tường tận đường biểu diễn kéo dẫn cao su lưu hóa, vì có bao nhiêu loại cao su lưu

hóa sẽ có bấy nhiêu thành phần hỗn hợp khác nhau và bởi thế ta có thể tiên đoán các đường biểu diễn kéo dẫn cũng sẽ có sự khác biệt.

Với một cao su lưu hóa loại thuần túy cao su, ta có đường biểu diễn như hình V.4 đã nói ở mục A-II ảnh hưởng của vận tốc kéo dẫn. Một đường biểu diễn như thế gồm có 3 phần:

- Phần thứ nhất OA có bề lõm quay về phía trục hoành. Nó biểu thị độ dẫn tăng nhanh hơn lực kéo.

- Phần thứ hai AB tương đối thẳng.

- Phần thứ ba BC, điểm C ứng với mẫu thử bị đứt, có bề lõm quay về phía trục tung, nó biểu thị từ ngay lúc thử nghiệm ứng với điểm 3 lực kéo dẫn tăng nhanh hơn độ dẫn.

Thay vì một hỗn hợp thuần túy cao su, nếu ta thử nghiệm các hỗn hợp có thành phần rất khác biệt nhau, ta sẽ nhận thấy 3 phần của đường biểu diễn có thể biến đổi theo cách khác.

Phần thứ nhất có thể trở nên rất nhỏ, nhưng luôn luôn hiện hữu. Ở vài trường hợp ít thấy, nó có thể trở thành toàn thể đường biểu diễn, phần AB và BC không còn nữa.

Phần thứ hai AB có chiều dài rất biến thiên và ở giới hạn dưới, có thể trở thành một đường cong đơn giản.

Sau cùng, phần BC tổng quát là phần quan trọng nhất của đường biểu diễn kéo dẫn, nó dễ dàng thay đổi. Đường cong của nó ở gần điểm B có thể lớn hơn ít nhiều và phần tận cùng của nó về phía điểm C có thể gần như thẳng đứng.

IV. Biểu thị của đường biểu diễn kéo dẫn:

Đường biểu diễn kéo dẫn của một mẫu cao su cho ta biết được lực kéo cần thiết để tạo ra một độ dẫn đã định hoặc độ dẫn tạo ra bởi lực kéo đã định. Đặc biệt ở giới hạn của đường biểu diễn, ta tìm được sức chịu kéo đứt và độ dẫn đứt.

Đôi khi người ta không chỉ biểu thị đặc tính một hỗn hợp cao

su qua các trị số của sức chịu kéo đứt và độ giãn khi đứt, mà người ta còn biểu thị qua tích số của chúng. Số có được gọi là “tích số giãn căng” được diễn tả đơn giản qua tích số của hai số:

$$P = R \times A$$

(với R là sức chịu kéo đứt và A là độ giãn khi đứt của một mẫu cao su và P là tích số giãn căng);

hoặc diễn tả qua tích số phần trăm:

$$P = \frac{R \times A}{100} \%$$

V. Module (Lực định giãn):

Nếu ta so sánh các mẫu cao su lưu hóa có thành phần khác nhau bằng cách kéo đơn giản bằng tay tới một độ giãn đã định, ta sẽ thấy rõ phải dùng sức kéo khác nhau, kể cả kéo tay những mẫu cao su này có kích thước đều giống nhau.

Để diễn tả bằng số những khác biệt này, người ta đo lực kéo cần thiết để sinh ra một độ giãn dài đã định. Trị số của lực kéo này được gọi là “module” và người ta biểu thị đặc tính của một hỗn hợp qua module của nó ở 300% hay 500% tức là lực kéo cần thiết để có được một độ giãn dài là 300% hay 500%.

Module có thể thấy ngay trên đường biểu diễn.

Ta phải lưu ý “module” này không phải là “module” của tính đàn hồi hay ứng suất đàn hồi.

Tuy nhiên, ở vài cuộc nghiên cứu khoa học nào đó, ta có thể dùng ứng suất đàn hồi Young để đo cho các độ giãn không quá vài %.

VI. Sự thay đổi thể tích cao su trong lúc giãn căng:

Như ta đã nói lúc đầu, cao su trong lúc bị giãn căng không thể giữ tuyệt đối thể tích không đổi. Thật thế, nếu ta kéo dài đẳng nhiệt cao su, ta sẽ thấy thể tích của nó vẫn không đổi cho các độ

dãn nhỏ (thực ra ở độ dãn nhỏ có sự tăng thể tích nhưng chỉ có thể làm rõ được qua các thí nghiệm cực tinh vi, dùng phương pháp cân thủy tĩnh học); nhưng từ một điểm tới hạn nó bắt đầu bị giảm xuống, nếu vào một lúc nào đó ta ngưng tăng lực kéo dãn mà chỉ giữ độ dãn đạt được, ta sẽ thấy có sự giảm thể tích theo thời gian. Độ dãn đạt được ứng với điểm tới hạn tùy thuộc vào nhiệt độ thử nghiệm và độ dãn càng lớn bao nhiêu thì nhiệt độ này càng cao bấy nhiêu.

Như đã nói tới giản đồ chiếu xạ tia X, sự giảm thể tích bởi sự kéo dãn dài là kết quả của sự kết tinh một phần cao su. Trái ngược với trường hợp của những chất có phân tử khối thấp, phần tinh thể này bị kết hợp chặt chẽ với pha vô định hình còn lại mà nó không thể tách ra được. Một trong các hiệu quả của sự lưu hóa là làm chậm tốc độ kết tinh. Đó là nguyên nhân cao su sống (khác với cao su lưu hóa) có thể kết tinh được ở nhiệt độ bình thường với các độ dãn dưới hơn 200%.

Sau đây là bảng kết quả về trị số của độ dãn tới hạn ở các nhiệt độ thử nghiệm khác nhau, cho trường hợp của một cao su lưu hóa “thuần túy cao su”: (Bảng V.5).

Bảng V.5: Độ dãn tới hạn ở nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ (C)	Độ dãn tới hạn (%)
0	vào khoảng 200
25	vào khoảng 400
60	vào khoảng 500
70	trên 600

Để thấy rõ sự thay đổi giảm thể tích theo thời gian như thế nào của cùng hỗn hợp cao su khi giữ độ dãn dài không đổi ở 600%, người ta đưa ra bảng V.6 như sau, trong đó lấy thể tích ban đầu làm đơn vị:

**Bảng V.6: Sự thay đổi thể tích theo thời gian
(của một hỗn hợp cao su “thuần túy cao su” dẫn ở 600%)**

Sau thời gian	Thể tích
5 giây	0,9935
30 giây	0,9912
1 phút	0,9901
1 giờ	0,9881
1 ngày	0,9865
7 ngày	0,9852
21 ngày	0,9847

Với những hỗn hợp cao su có phụ gia, tức là trong đó ta cho vào chất bột vô cơ, hiện tượng xảy ra cũng tương tự, nhưng sự giảm thật của thể tích có thể bị che lấp bởi sự tăng thể tích cùng lúc với kết quả tạo thành khoảng trống chung quanh các phần tử chất độn ở cao su.

VII. Độ dư của cao su:

Ngoài cuộc thử nghiệm đơn giản kéo dẫn cao su, trong đó ta đơn thuần kéo mẫu thử cho đến khi đứt, có một cuộc thử nghiệm kéo dẫn khác, theo đó ta không kéo cho tới đứt.

Nếu kéo dài một mẫu cao su tới một độ dẫn nào đó rồi buông ra, trước tiên ta nhận thấy mẫu cao su này trở về dạng ban đầu nhanh chóng (đàn hồi) tới chiều dài ban đầu của nó; nhưng nếu ta kéo tới một độ dẫn lớn và giữ trong một khoảng thời gian lâu, mẫu cao su không còn trở về đúng chiều dài ban đầu nữa và sự co rút này xảy ra trong thời gian chậm nhiều hơn cho đến khi không còn sinh ra sự biến đổi nào nữa. Sự khác biệt giữa chiều dài của cao su đã co rút và chiều dài ban đầu của nó, ta gọi là sự biến dạng dư hay độ dư của cao su.

Ta có thể làm mất một phần độ dư của cao su bằng cách gia nhiệt, chẳng hạn như ngâm vào nước nóng. Hiện tượng được giải thích là các lực đàn hồi gây co rút cao su được thuận lợi hóa tác

dụng của chúng qua sự giảm bớt độ nhót nội do sự nâng cao nhiệt độ.

Hiện tượng này thay đổi nhiều về cường độ tùy theo đó là cao su sống hay là cao su lưu hóa và hiện tượng thấy rõ ở cao su sống hơn là cao su lưu hóa.

Có 4 yếu tố ảnh hưởng tới độ dư cao su là: tốc độ kéo dãn, tỉ lệ dãn, thời gian dãn và nhiệt độ.

- Nếu ta kéo các mẫu cao su cùng loại với các tốc độ khác nhau, ở nhiệt độ không đổi và nếu ta buông chúng ra ngay từ cùng một độ dãn đã định, ta sẽ thấy độ dư càng lớn khi tốc độ kéo càng nhỏ.

- Nếu (ở cuộc thử nghiệm khác) ta kéo dài các mẫu cao su cùng một loại giống nhau với tốc độ không đổi tới các độ dãn khác nhau và buông chúng ra, ta sẽ thấy độ dãn càng lớn bao nhiêu thì độ dư cũng lớn theo bấy nhiêu. Chẳng hạn như bảng V.7 cho kết quả tác dụng như sau:

**Bảng V.7: Ảnh hưởng của tỉ lệ dãn
tới độ dư của cao su sống**

Độ dãn (%)	Độ dư sau 10 ngày (%)	Độ dư mất đi ở nhiệt độ 100°C (%)	Độ dư còn lại (%)
50	7,5	0	7,5
100	20	2,5	17,5
150	27,5	7,5	20
200	40	12,5	27,5
250	55	25	30
350	125	72,5	52,5

- Tiếp tục, nếu ta kéo dài các mẫu cao su giống nhau với một tốc độ không đổi cho tới một độ dãn đã định và nếu ta giữ chúng dãn căng trong suốt thời gian khác nhau, ta sẽ thấy mẫu cao su càng giữ dãn căng lâu bao nhiêu thì độ dư càng lớn bấy nhiêu. Ta có thể thấy ở kết quả trắc nghiệm ở bảng V.8 sau đây:

**Bảng V.8: Ảnh hưởng của thời gian dẫn căng
tới độ dư cao su sống**

Thời gian dẫn dài ở độ dẫn 200% (phút)	Độ dư sau 10 ngày để yên (%)	Độ dư mất đi ở nhiệt độ 100°C (%)	Độ dư còn lại (%)
5	22,5	5	17,5
10	27,5	10	17,5
30	40	12,5	27,5
60	52,5	17,5	35
120	62,5	20	42,5
240	67,5	20	47,5

Sau hết, nếu ta kéo dài các mẫu thử giống nhau giữ tốc độ dẫn dài, tỉ lệ dẫn và thời gian duy trì dẫn căng không đổi mà chỉ thay đổi về nhiệt độ thử nghiệm, ta sẽ thấy nhiệt độ thử nghiệm càng cao bao nhiêu độ dư càng lớn bấy nhiêu. Ảnh hưởng này được chứng tỏ ở bảng V.9 sau đây:

Bảng V.9: Ảnh hưởng của nhiệt độ tới độ dư cao su sống

Nhiệt độ thử nghiệm (C)	Độ dư sau 10 ngày (%)	Độ dư mất đi bởi nung nóng tới 100°C (%)	Độ dư còn lại (%)
20	17,5	2,5	15
25	22,5	5	17,5
35	30	10	20
40	47,5	25	22,5
60	55	10	45
70	70	15	55
85	90	15	75

Trong trường hợp cao su lưu hóa, độ dư thấp hơn cao su sống nhiều, nó cũng bị ảnh hưởng bởi những yếu tố nêu trên.

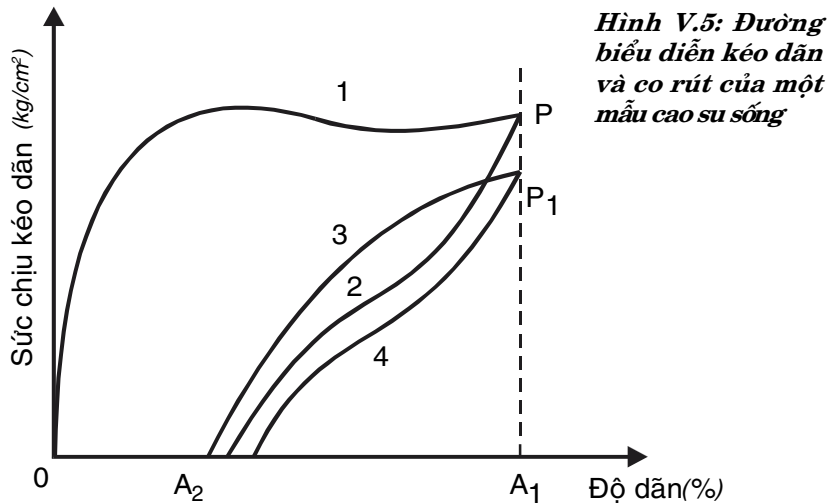
Hơn nữa, thành phần hỗn hợp cũng có ảnh hưởng tới độ dư của cao su lưu hóa, một số chất nhồi trộn vào cao su có xu hướng tăng độ dư lên.

VIII. “Hystéresis” của cao su (Hiện tượng trễ đàn hồi):

Nếu những thử nghiệm kéo giãn rồi co rút được thực hiện với một động lực kế có ghi đồ thị, ta có thể thấy có sự hiện diện của độ dư và các sự kiện cực quan trọng khác ở đồ thị.

Chẳng hạn ở trường hợp của một mẫu cao su sống, động lực kế có ghi đồ thị cho kết quả như sau: (hình V.5)

Đường biểu diễn 1 là đường biểu diễn dẫn căng. Theo dạng của nó, nó ứng với thử nghiệm kéo giãn thực hiện ở tốc độ nhỏ để tăng lớn độ dư.



Hình V.5: Đường biểu diễn kéo giãn và co rút của một mẫu cao su sống

Giả thiết ta cho động lực kế ngưng hoạt động vào lúc đạt được một độ dẫn A_1 ứng với điểm P của đường biểu diễn. Kế đó ta cho động lực kế hoạt động trở lại theo chiều nghịch. Lực dẫn căng và độ dẫn sẽ giảm xuống, ta nhận được một đường biểu diễn trở về số 2. Ta sẽ nhận thấy đường biểu diễn số 2 này tuyệt đối không chồng khít lên đường biểu diễn thứ nhất, nó giao với trục hoành tại điểm A_2 phía bên phải gốc O. Độ dẫn OA_2 là độ dư của cao su.

Hiện tượng của các đường biểu diễn đi và trở về không chồng khít lên nhau được gọi là “hystéresis” (trễ) của cao su. Nó có ý nghĩa rất rõ.

Thật thế, diện tích trong ở giữa đường biểu diễn 1 (tung độ PA_1) và trục hoành tỉ lệ với năng lượng cung cấp vào cao su để dẫn căng và diện tích trong giữa đường biểu diễn 2 (tung độ PA_1) và trục hoành tỉ lệ với năng lượng hoàn trả bởi cao su trong lúc co rút. Sự kiện là diện tích thứ hai nhỏ hơn diện tích thứ nhất chứng tỏ năng lượng hoàn trả bởi cao su nhỏ hơn năng lượng tiêu thụ để nó biến dạng, và diện tích trong ở giữa đường biểu diễn 1 và 2 tỉ lệ với năng lượng chưa hoàn trả bởi cao su.

Bấy giờ giả thử sau khi có được chu kỳ thứ nhất, ta không gỡ lấy mẫu thử ra mà lại cho động lực kế hoạt động trở lại theo chiều dẫn căng. Ta sẽ có được một đường biểu diễn mới số 3 khác hoàn toàn với đường biểu diễn kéo dẫn thứ nhất. Chứng tỏ cấu trúc bên trong cao su đã bị biến đổi bởi thử nghiệm lần thứ nhất. Cũng như lần thứ nhất, mẫu cao su được kéo tới độ dẫn A_1 thì ngưng rồi cho trở về, ta sẽ nhận được đường biểu diễn co rút số 4. Hai đường biểu diễn 3 và 4 này xác định một chu kỳ “trễ” thứ hai và ta thấy diện tích của chu kỳ mới này nhỏ hơn diện tích của chu kỳ đầu.

Nếu liên tục cho cùng mẫu cao su chịu dẫn căng rồi co rút, ta sẽ thấy các chu kỳ “trễ” liên tiếp có được đều có diện tích giảm dần và đi về giới hạn.

Trong trường hợp cao su lưu hóa, hiện tượng cũng xảy ra như thế nhưng với cường độ kém hơn nhiều và hơn nữa có sự tham gia của thành phần hỗn hợp vào hiện tượng. Cũng như trường hợp của độ dư, một số hóa chất cho vào cao su làm tăng được tính “trễ”.

Sự khác biệt về cường độ của độ dư và của “trễ” giữa cao su sống và cao su lưu hóa một lần nữa còn chứng tỏ đặc tính dẻo ưu việt của cao su sống và đặc tính đàn hồi ưu việt của cao su lưu hóa; nhưng sự kiện độ dư vẫn tồn tại ở cao su lưu hóa cũng chứng minh là sự lưu hóa không làm mất hoàn toàn được tính dẻo của cao su sống (sự kết tinh bởi kéo dài là một trong các

nguyên nhân chính của tính “trễ”). Cần phân biệt rõ “trễ” trước đó thể hiện đặc tính biến dạng chậm có biên độ lớn với “trễ” sinh ra ở sự biến dạng nhanh, cả đến biên độ của chúng cực nhỏ. Trong trường hợp cuối này, cơ năng mà cao su tiêu thụ không một tí gì là kết quả về tính dẻo hay sự kết tinh của nó, mà là do một hiện tượng có tính tương tự nào đó với tính nhót của chất lỏng.

Một phương pháp rất đơn giản có tính cách thực nghiệm để thay được tính “trễ” của cao su lưu hóa thứ hai này vốn là thả rơi tự do một quả bóng cao su đặc xuống một tấm thép. Vào lúc chạm tấm thép, lực rơi của quả bóng sẽ đổi thành xung lực, quả bóng biến dạng cho đến khi hấp thu hoàn toàn năng lượng này. Tiếp đó tính đàn hồi có xu hướng trả lại năng lượng này và ta thấy quả bóng tung lên không tới độ cao khởi đầu thả rơi, ta có thể kết luận năng lượng hoàn trả kém hơn năng lượng hấp thu nhiều.

IX. Hiện tượng nhiệt:

Ta vừa thấy một phần năng lượng cung cấp cho cao su để nó biến dạng nhanh, không được cao su hoàn trả khi ta cho nó trở về dạng ban đầu của nó. Năng lượng hấp thu một chiều này sẽ tự biến đổi thành nhiệt. Nhưng cũng như chất khác, cao su lưu hóa cũng có thể biến đổi hỗ tương được: cơ năng biến thành nhiệt năng và nhiệt năng biến thành cơ năng. Điều cần là vật liệu hoặc luôn luôn ở trạng thái quân bình với môi trường xung quanh, hoặc ta cho nó biến dạng rất chậm theo lối đẳng nhiệt hoặc ngược lại rất nhanh theo lối đoạn nhiệt.

Các hiện tượng nhiệt đi theo sự biến dạng của cao su đã được biết từ cuộc nghiệm xét do Gough thực hiện năm 1805. Joule là người đặt trở lại vấn đề dưới khía cạnh nhiệt động học, đã chú thích là cao su tự phát nóng lên khi nó bị biến dạng đột ngột và ngược lại nó tự nguội lại nếu ta làm cho nó ngưng biến dạng một



Hình V.6: con lắc Wiegand

cách đột ngột. Ông cũng nhận định là nếu ta gắn một đầu mẫu cao su vào một cái giá và làm dãn dài mẫu cao su này bằng cách treo một quả cân vào đầu còn lại, rồi gây co rút mẫu thử bằng cách nâng cao đột ngột nhiệt độ của nó. Toàn bộ các hiện tượng nhiệt này được gọi là hiệu ứng Gough–Joule. Cường độ của chúng tùy thuộc chủ yếu vào độ nhanh lẹ mà cao su bị biến dạng hay bị nóng lên. Nếu nó bị biến dạng hay bị nóng lên chậm, ta sẽ không thấy được gì cả.

Wiegand đã làm được một thiết bị giúp thấy rõ được sự đàn hồi của cao su kéo dài dưới tác dụng đột ngột của nhiệt. Thiết bị này được gọi là “con lắc Wiegand” có dạng như hình V.6.

Một băng cao su lưu hóa một đầu được gắn vào giá cố định của con lắc và đầu kia gắn vào phía dưới ống gỗ của con lắc. Như vậy băng cao su này phải chịu sức căng tối đa khi con lắc đi qua một trong các vị trí biên của nó và tối thiểu khi nó tới vị trí thẳng đứng. Thiết bị được đặt sao cho băng cao su nhận được một sức nóng đột ngột vào lúc mà con lắc đi tới mỗi một vị trí biên của nó, tức là khi cao su bị dãn căng (phương pháp phản chiếu parabol). Dưới tác dụng của nhiệt, băng cao su rút ngắn lại, làm cho con lắc kích động nhẹ khi nó đi theo chiều ngược lại.

Nếu ta dao động con lắc mà không có sự làm nóng, nó sẽ đứng lại vào một lúc nào đó, nhưng nếu ta cho nó dao động bằng cách làm cho băng cao su nóng lên ở mỗi một trong các vị trí biên của nó, ta sẽ nhận thấy sự chuyển động vẫn duy trì. Người ta đã làm được một máy nhiệt như thế hoạt động theo hiệu ứng Gough – Joule.

X. Racking:

Racking là một tính chất kỳ lạ của cao su sống, ta sẽ khảo sát ở đây vì nó liên quan tới sự giãn căng của cao su.

Nếu ta kéo giãn mạnh cao su sống và duy trì giãn dài, hạ thấp nhiệt độ của nó bằng một hỗn hợp sinh hàn, nó sẽ gel-hóa và lúc ấy ta buông hai đầu ra, nó không co rút lại (đàn hồi); nhưng nếu ta lấy hỗn hợp sinh hàn ra khỏi mẫu cao su, ta sẽ thấy nó tự co rút lại dần dần, khi nhiệt độ tăng lên tới nhiệt độ bình thường, cho tới gần chiều dài ban đầu của nó, gần độ dư.

Nếu ta bắt đầu thực nghiệm trở lại như thế, nhưng lần này vẫn giữ hai đầu của nó không cho co rút lại, lúc đã trở về tới nhiệt độ bình thường ta buông nó ra, ta sẽ thấy nó không rút ngắn lại và vẫn bị giãn dài nhất định như thế. Chính hiện tượng này gọi là “Racking”.

Nếu ta tiếp đó tăng mạnh nhiệt độ mẫu cao su lên chẳng hạn như nhúng vào nước sôi, tức thời ta thấy nó trở về chiều dài ban đầu của nó.

Người ta đã tìm cách định nhiệt độ thấp nhất để đạt được kết quả này và họ nhận thấy Racking tùy thuộc vào nhiệt độ mà cao su bị giãn dài trước khi đông giá hóa. Nhiệt độ giãn căng ban đầu càng cao bao nhiêu, thì Racking càng cao bấy nhiêu.

Khi đã chế tạo được một mẫu cao su Racking hóa, ta có thể bắt đầu trở lại công việc làm như thế, vừa cho nó có một độ giãn mới, vừa gel-hóa và vừa duy trì giãn dài trong lúc nó nóng lên trở lại. Ta có thể bắt đầu lại nhiều lần như thế, cho tới khi đạt được một mẫu cao su sống thường trực có độ giãn cao hơn độ giãn đứt bình thường của cùng một mẫu cao su.

Chẳng hạn, lần làm đầu tiên ta có thể cho mẫu cao su có độ giãn thường trực 1.000% hơi thấp hơn độ giãn đứt của một cao su sống chất lượng tốt. Sau 4 lần thực hiện, ta có thể đạt được độ giãn 2.000%, cao hơn độ giãn đứt ban đầu. Làm nhiều lần hơn

nữa, chẳng hạn 12 lần ta đạt được tới 4.000% và 50 lần độ dẫn lên tới 10.000%.

Ở một trạng thái dẫn căng thường trực như thế, tính chất vật lý của cao su hoàn toàn bị biến đổi. Dây cao su có được có vẻ như một cấu trúc sợi và giống như dây của vợt đánh cầu. Sức chịu kéo đứt tăng lên và độ dẫn căng giảm nhiều. Đồng thời tỉ trọng tăng lên như bảng kết quả thực nghiệm mà các nhà nghiên cứu đã chứng minh sau đây: (bảng V.10)

Bảng V.10: Ảnh hưởng của Racking tới tỉ trọng cao su sống

Racking (%)	Tỉ trọng
0	0,937
500	0,946
1.000	0,950
2.000	0,953
4.000	0,953

B. NÉN ÉP CAO SU

Các thử nghiệm nén ép cao su tương đối ít được thực hiện hơn thử nghiệm kéo dãn, dù rằng loại biến dạng này thường gặp trên thực tế hơn, nhất là trường hợp cao su lưu hóa. Lý do là khó thực hiện thử nghiệm nén ép một cách thích đáng.

Phương cách cổ điển là ép một mẫu cao su giữa 2 mâm song song không còn hợp cách nữa vì ở hai mặt tiếp xúc giữa mẫu cao su và mâm bàn ép có sự biến dạng tự do: mẫu cao su giảm chiều dày, làm cho hai mặt tiếp xúc này tăng lên. Như vậy cuộc thử nghiệm không còn chính xác.

Theo lịch sử, để tránh bất lợi này, hai nhà thực nghiệm Mỹ là Sheppard và Clapson đã dùng một kiểu bố trí hoàn toàn khác hẳn.

Họ khởi đi từ nguyên tắc làm giảm bề dày của một lá cao su theo hai cách khác nhau. Trước hết cho lực nén ép tác dụng

thẳng góc với mặt phẳng của lá cao su, rồi kéo dài lá cao su theo mọi phương, nhờ các lực dẫn căng tác dụng cùng một lượt và định vị ở mặt phẳng lá cao su. Các lực dẫn căng như vậy phải chọn cho thích hợp để gây ra cùng một hiệu quả như lực nén ép.

Để áp dụng nguyên tắc này, họ lấy quả bóng cao su dùng làm mẫu thử, thổi phồng lên với không khí. Dưới tác dụng của không khí, quả bóng phình lớn và bề dày cao su giảm xuống, như thế tại mỗi điểm của diện tích đều có một lực nén tác dụng.

Nhờ mẹo này người ta thực hiện được một hiệu quả giống với hiệu quả có được với các lực nén tác dụng tự do.

Sheppard và Clapson cho kết quả thử nghiệm nén ép cao su như sau (bảng V.11):

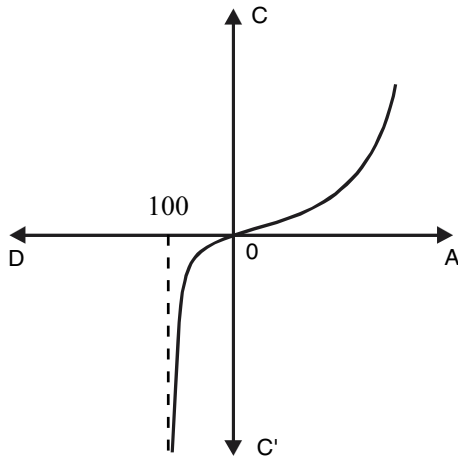
Bảng V.11: Nén ép cao su

Tỉ số diện tích trên diện tích ban đầu	Độ nén (%)	Trị số tương ứng của lực nén (kg/cm ²)
1,00	0	0
1,18	28,5	3,9
1,55	58,4	15,4
2,05	76,2	47,4
3,55	92,1	465
5,05	96,2	2.160
5,75	97,0	5.040
6,25	97,4	9.170

Lưu ý: Lực nén vỡ ứng với quả bóng nổ vào khoảng 9.000 kg/cm², trị số này nếu đem so với sức chịu kéo đứt ở thử nghiệm kéo dãn là vào khoảng từ 250 kg/cm² đến 300 kg/cm².

Kết quả này cho phép ta vạch ra một đường biểu diễn nén ép cũng như là ta vạch đường biểu diễn kéo dãn.

Ta cũng có thể gom hai đường biểu diễn vào chung cùng một đồ thị với lực kéo dãn đặt theo trục tung dương và lực nén theo trục tung âm, độ dãn tăng theo trục hoành dương và độ giảm bề



Hình V.7: đường biểu diễn nén ép và dãn căng

dày theo trục hoành âm. Như thế ta có một đường biểu diễn liên tục về sự biến dạng của cao su đi từ độ nén tới độ kéo đứt, như hình sau đây (hình V.7).

Ta nhận thấy đường biểu diễn nén ép ít phức tạp hơn đường biểu diễn kéo dãn, vì lực nén tăng cực nhanh và bề lõm của phần đường biểu diễn này bao giờ cũng quay về phía trục tung. Hiển nhiên đường

biểu diễn nén ép có một đường tiệm cận dọc ứng với sự giảm bề dày 100%.

Ngoài các cuộc thử nghiệm nén đơn giản, có thể thực hiện được thử nghiệm về độ dư và “tính trễ” nén ép như trường hợp thử nghiệm kéo dãn.

Đối với cao su sống, thử nghiệm nén ép thường được dùng tới nhiều, nhưng mục đích chủ yếu là để cung cấp một số kiến thức theo qui ước về độ dẻo. Thiết bị chuyên dùng này được gọi là máy đo độ dẻo.

C. BIẾN DẠNG LIÊN TỤC

Từ trước ta chỉ xét tới những trường hợp mà mẫu cao su thử nghiệm bị biến dạng một lần hay một số nhỏ lần. Đối với ứng dụng thực tế của cao su lưu hóa, khảo sát các mẫu cao su chịu một số rất lớn biến dạng cùng loại liên tiếp theo nhịp độ nhanh rất hữu ích. Ta có thể nghiên cứu tới sự biến dạng qua kéo dãn dài, nén ép hay xoắn.

Trong mọi trường hợp, ta nhận thấy sau một thời gian lâu hay mau có sự xuất hiện ở bề mặt cao su các đường rạn nứt càng lúc sâu rộng dần.

Các đường rạn nứt xuất hiện là do nhiều nguyên nhân mà trong đó sự oxide hóa cao su có ảnh hưởng quan trọng nhất. Thật thế, nếu ta làm thực nghiệm ở khí trơ hay khí nitrogen chẳng hạn (không có oxygen) ta sẽ làm chậm xuất hiện đường rạn nứt rất nhiều. Để các đường rạn nứt xuất hiện, không cần phải cho cao su tiếp xúc với một lượng oxygen thật lớn vì nếu ta thử nghiệm ở trong oxygen nguyên chất thay vì ở môi trường không khí, ta không thấy có sự tăng hiện tượng nào đáng kể.

Nhưng mặt khác, việc cho thêm vào cao su chất kháng oxygen (antioxygen) đã chứng tỏ oxygen không phải là nguyên nhân duy nhất làm xuất hiện các đường rạn nứt. Thật thế, nếu ta cho vào cao su các chất kháng oxygen khác nhau có hiệu quả so sánh được về phương diện phòng chống lão hóa bình thường cho cao su, ta sẽ thấy chúng có hiệu quả rất thay đổi về việc làm xuất hiện chậm các đường rạn nứt.

Tầm quan trọng của sự biến dạng liên tục lặp đi lặp lại là có sự liên tục lặp đi lặp lại hiện tượng “trễ” và hậu quả hiện tượng nhiệt của nó đi kèm theo. Bởi thế, một vật dụng cao su chịu biến dạng liên tục sẽ tự phát nóng lên cho đến khi nào nó đạt được tới một nhiệt độ ứng với trạng thái quân bình giữa lượng nhiệt trong cao su thoát ra và lượng nhiệt nhường lại ở môi trường xung quanh.

Đây là lý do vì sao vỏ xe⁽¹⁾ tự phát nóng lên trong lúc lăn bánh và vì sao một số cao su nhân tạo lại có “tính trễ” mạnh nóng lên nhiều hơn so với cao su thiên nhiên.

Sự nâng cao nhiệt độ này đôi khi rất quan trọng và dẫn đến hư hại ở phần trung tâm (ở trong) mẫu cao su.

1. Lớp xe: vỏ xe

D. TỈ TRỌNG CAO SU

Ta đã thấy cao su sống chịu một sự giảm nhẹ thể tích khi nó bị kéo dài. Nếu khối lượng không đổi, sự giảm thể tích sẽ gây ra sự tăng tỉ trọng cao su. Hiện tượng tăng tỉ trọng cũng được nhận thấy ở phần Racking cao su.

Đối với cao su lưu hóa, tỉ trọng đương nhiên tùy thuộc vào thành phần của hỗn hợp. Tỉ trọng của cao su đã lưu hóa có thể tính theo công thức $D = \frac{P}{V}$, với D là tỉ trọng cao su lưu hóa, P là khối lượng và V là thể tích cao su lưu hóa. Nhưng trường hợp muốn định hỗn hợp cao su chưa lưu hóa có tỉ trọng là bao nhiêu (thiết lập một hỗn hợp cao su), ta có thể áp dụng theo cách sau đây: tính ra thể tích từng nguyên liệu hóa chất sử dụng theo khối lượng sử dụng của chúng, tỉ trọng của hỗn hợp cao su lưu hóa sẽ là tổng khối lượng chia cho tổng thể tích, chẳng hạn như:

Thành phần hỗn hợp X	Khối lượng (kg)	Tỉ trọng	Thể tích (dm ³)
- cao su tờ xông khói	100	0,93	107,5
- oxide kẽm (ZnO)	5	5,6	0,89
- lưu huỳnh	3	2	1,5
- MBT (Bayer)	0,75	1,41	1,53
- stearic acid	1,25	0,92	1,36
	110 kg		111,78 dm ³

Vậy tỉ trọng của hỗn hợp lưu hóa X hay cao su lưu hóa X là :

$$D = \frac{110}{111,78} = 0,98$$

E. TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA CAO SU

Các tính chất điện học của cao su (cao su thô, cao su lưu hóa có chứa hoặc không chứa chất phụ gia vô cơ) đều quan trọng vì

chức năng của nó như là chất cách điện cao trong việc chế biến dây điện và dây cáp điện.

Ta biết cao su thô không phải là một chất hóa học nguyên chất. Ngoài hydrocarbon cao su ra còn có sự hiện diện của tỉ lệ nhỏ chất khác, chúng có ảnh hưởng xấu tới toàn bộ tính chất điện.

Đó là nguyên nhân mà ta muốn tìm cao su có tính chất điện tốt nhất, trước tiên ta phải tinh khiết hóa nó. Sự tinh khiết hóa này có thể thực hiện cho cao su khô bằng cách rửa, nhưng ta có thể tinh khiết hóa ngay chính từ latex.

Bảng V.12 sau đây chứng minh hàm lượng chất bẩn của một latex thay đổi như thế nào trong nhiều lần xử lý kem hóa:

Bảng V.12: Ảnh hưởng “kem hóa”⁽¹⁾ liên tục tới hàm lượng chất bẩn cao su.

	Chất chiết rút acetone (%)	Đạm (%)	Tro (%)
Latex thường	5,20	0,70	1,00
Sau 1 lần kem hóa	3,24	0,33	0,42
Sau 2 lần kem hóa	2,83	0,24	0,15
Sau 3 lần kem hóa	2,48	0,10	0,09

Về cao su lưu hóa, mặc dù đã có nhiều nghiên cứu, ta không thể nào lập được tương quan hoàn toàn đúng giữa hóa chất mà ta trộn vào cao su và tính chất điện cả hỗn hợp, nhằm xác định trước các tính chất điện của hỗn hợp này.

Sau hết, người ta cho biết có hạn chế tới những cuộc nghiên cứu về tính điện tạo ở cao su qua sự cọ xát và về tính cảm ứng từ của cao su.

1. Kem hóa: *crémage*, đó là phương pháp đậm đặc hóa latex tươi cũng vừa là một trong các phương pháp tinh khiết hóa.

F. TÁC DỤNG CỦA CHẤT LỎNG

Ở đây ta không nói tới tác dụng hóa học của các chất lỏng vào cao su.

Về phương diện vật lý, nhiều chất lỏng có tác dụng tới cao su thể hiện qua sự nở lớn hay chuyển thành dung dịch, nhất là ở trường hợp của các phó sản dầu mỏ: benzene, dẫn xuất benzene, chất béo, sulfur carbon, dẫn xuất halogen hóa của hydrocarbon, v.v...

Trong trường hợp cao su sống, khi ta cho nó tiếp xúc với một trong các chất lỏng này, kết quả có được sẽ khác nhau tùy theo cao su chưa qua một tiến trình xử lý nào hay cao su đã được xử lý.

Ở trường hợp thứ nhất, chẳng hạn nếu ta dùng cao su có được qua cách bốc hơi nước latex đơn giản, ta nhận thấy nó tăng nhanh thể tích lên nhiều hoặc ít cho tới một giới hạn nào đó nó không thay đổi nữa.

Ngược lại nếu ta dùng cao su đã qua xử lý ở máy nhồi cán, ta nhận thấy nó nở lên cho tới khi tan hoàn toàn trong chất lỏng thành một dung dịch đồng nhất và nhầy ít nhiều hoặc thành một "gel". Cao su càng ít bị nhồi cán bao nhiêu, độ nhớt của dung dịch càng lớn bấy nhiêu. Bảng V.13 sau đây chứng tỏ ảnh hưởng của sự nhồi cán cao su tới độ nhớt của dung dịch như thế nào.

Bảng V.13: Ảnh hưởng nhồi cán cao su tới độ nhớt dung dịch của nó

Số lần đi qua giữa 2 trục máy nhồi cán	Độ nhớt (centipoises)
0	27,9
7	16,1
15	9,6
37	3,4
100	1,5

Độ nhớt của dung dịch cao su cũng tùy thuộc vào độ đậm đặc của nó. Độ đậm đặc dung dịch càng lớn, độ nhớt càng cao cho trường hợp cao su đã qua một lần nhồi cán nhất định.

Như vậy trên thực tế người ta qui định có hai yếu tố ảnh hưởng tới độ nhớt của một dung dịch, độ đậm đặc và sự nhồi cán cao su.

Các yếu tố khác còn có thể có ảnh hưởng tới độ nhớt, chẳng hạn như bản chất của dung môi. Bảng V.14 sau đây cho độ nhớt của các dung dịch có được cho cùng một cao su ở cùng độ đậm đặc, ở nhiều loại dung môi khác nhau:

Bảng V.14: Ảnh hưởng bản chất dung môi tới độ nhớt

Dung môi	Độ nhớt (centipoises)
- tetrachlorocarbon	22,4
- heptan	15,7
- toluene	13,2
- benzene	12,5
- xylene	10,9
- sulfur carbon	9,7
- ether	3,9

Ta cũng có thể biến đổi được độ nhớt của một dung dịch bằng cách cho chất lỏng khác thêm vào mà chúng không hẳn là dung môi cao su. Chẳng hạn như, nếu ta cho một lượng nhỏ rượu hay acetone vào một dung dịch cao su benzene, sẽ giảm được độ nhớt của nó. Bảng V.15 sau đây chứng tỏ ảnh hưởng của chất lỏng không hẳn là dung môi tới độ nhớt của một dung dịch cao su:

Bảng V.15

ruợu	methylic	ethylic	amylic
- số c.c. (ml) cho vào	0 1 2	0 4 5	0 15 17
- độ nhớt (cp)	94 58 44	94 43 37	94 55 49

Trên thực tế, ta thường sử dụng các dung dịch không phải chỉ gồm có cao su và dung môi, mà còn có chất cần thiết cho lưu hóa và nhiều chất phụ gia khác. Vài chất có thể ngăn cản sự hòa tan thành dung dịch, như khói đen carbon chẳng hạn.

Dung môi tốt nhất của cao su sống là các hydrocarbon vòng, phương hương, chi phương; các hydrocarbon halogen hóa, vài ether (ethylic, isopropylic), ester (như acetate butyl), hợp chất dị hoàn (piperidine, thiophene), hợp chất sulfur hóa (sulfur carbon, ethylmercaptan), vài amine (dimethylaniline) hay cetone (oxide mesityl)... Ngược lại có một số chất không có tác dụng rõ ràng, ta có thể đề cập tới đa số hợp chất hydroxyl, acid carboxylic, cũng như một số aldehyde, ether, cetone (nhất là acetone), amine và hợp chất nitro.

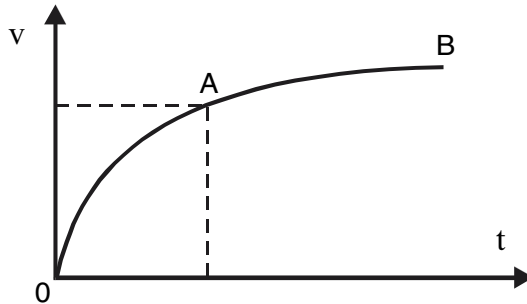
Các chất lỏng có ảnh hưởng tới cao su sống cũng có tác dụng tới cao su lưu hóa. Tác dụng này thể hiện ở nhiệt độ bình thường qua sự nở lớn thay đổi theo chất lỏng và thành phần hỗn hợp cao su lưu hóa. Bảng V.16 sau đây cho biết ảnh hưởng của nhiều chất lỏng khác nhau tới độ nở cao su lưu hóa:

Bảng V.16

Chất lỏng	độ nở (%)
- sulfur carbon	550
- benzene	290
- ether	150
- acetone	11
- rượu amylic	6,2

Ta không thể nào tìm được những tương quan giúp tiên liệu đầy đủ về sự kết hợp của cao su trong một môi trường chất lỏng theo hóa tính hay lý tính của chất lỏng ấy. Độ nở và tốc độ càng lớn bao nhiêu, thì độ nhớt và độ sôi của chất lỏng càng nhỏ thấp bấy nhiêu; nhưng điều này chỉ nghiệm đúng cho chất lỏng có cùng chức hóa học.

Ta có thể vạch một đường biểu diễn của một mẫu cao su nở trong một chất lỏng đã định bằng cách đặt trục hoành là thời gian ngâm và trục tung là độ tăng thể tích tương ứng. Đường biểu diễn nở theo thời gian tổng quát sẽ có dạng như hình V.8 sau đây:



Hình V.8: đường biểu diễn nở theo thời gian

Đường biểu diễn này có hai phần khác nhau rõ ràng. Phần thứ nhất OA ứng với độ nở tăng lên tương đối nhanh trong lúc đầu thử nghiệm. Phần thứ hai AB thể hiện độ nở tăng lên chậm hơn. Hệ số góc của phần này là một trong các đặc tính của tác dụng chất nở sử dụng.

Bảng V.17 sau đây cho vài kết quả đạt được trong thí nghiệm nghiên cứu về độ nở trong nhiều chất lỏng khác nhau của cao su lưu hóa đơn giản với lưu huỳnh:

Bảng V.17

	A	B	C
- tetrachloro carbon	659	133	8,9
- chloroform	651	71	24,0
- sulfur carbon	583	42	18,0
- toluene	504		
- xylene	501	101	7,6
- benzene	489	92	9,0
- ét xăng terebenthin	483	390	69,0
- dầu hỏa	389	98	8,4
- aniso	323	163	3,4
- dầu paraffin	303	460	1,0
- ether ethylic	243	39	3,0
- acetate amyl	237	168	13,0
- ether dầu hỏa	234		
- nitrobenzene	145	400	3,8
- aniline	14		0,1

Cột A là cột độ nở % tương ứng với điểm A của hình V.8; cột B là cột thời gian tính bằng giờ, nó tương ứng với điểm A và cột C là cột hệ số góc của phần gần như thẳng hàng của đường biểu diễn, hệ số góc này được diễn tả qua sự tăng độ nở trong 100% giờ (trong toàn bộ thời gian thí nghiệm).

Nếu ta thử nghiệm cho nở ở các nhiệt độ cao hơn nhiệt độ bình thường, ta sẽ thấy nhiệt tác dụng tới hai phần mà đã phân biệt ở đường biểu diễn nở theo cách khác biệt nhau. Trị số trực tung ở điểm A chỉ tăng lên nhẹ, trong lúc hệ số góc của phần AB trái lại tăng lớn một cách nổi bật. Điều này cho biết sự tăng độ nở liên tục nhạy với nhiệt độ cao hơn. Cũng có thể hòa tan được cao su lưu hóa nếu ta ngâm nó ở nhiệt độ đầy đủ và với thời gian khá lâu. Đây chính là nguyên tắc của phương pháp định lượng của chất độn ở cao su lưu hóa.

Về tốc độ nở, kết quả đạt được thay đổi khá nhạy theo dạng và thể tích của mẫu thử sử dụng. Như vậy để có kết quả có thể so sánh với nhau được, ta phải dùng những mẫu cao su có cùng dạng và thể tích.

Một tác dụng quan trọng tới cao su lưu hóa của chất nở là làm giảm cơ tính của nó một cách có hiệu quả.

Cao su đã nở trở nên ít căng dài và nhất là giòn nhiều hơn.

Chẳng hạn, một hỗn hợp cao su lưu hóa “thuần túy cao su” nở suốt 7 ngày trong xăng, sức chịu kéo đứt của nó từ 200 kg/cm² sẽ giảm xuống còn 15 kg/cm² và độ giãn từ 700% xuống còn 500% thì đứt. Đồng thời độ cứng bị giảm xuống nhiều.

Những hậu quả trở nên bất lợi nghiêm trọng khi ta chế tạo các vật dụng dùng vào mục đích tiếp xúc với chất lỏng có khả năng làm nở chúng lên (như “cúp bel” thắng). Ta có thể cứu vãn bằng cách lập thành phần hỗn hợp thích hợp; nhưng vấn đề này được đáp ứng nhiều hơn là phải dùng tới cao su nhân tạo và chất tổng hợp.