



(12) **BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) 
1-0022106

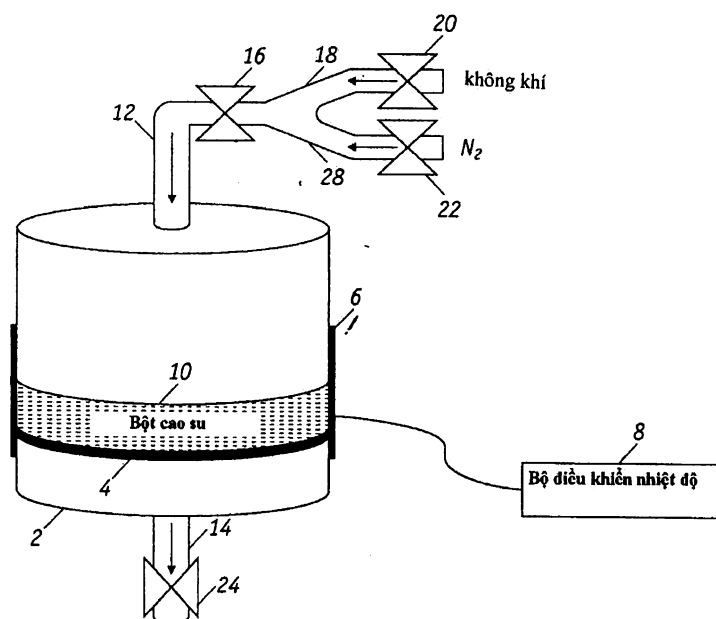
(51)⁷ **C04B 18/22, 28/02, C08J 11/10**

(13) **B**

- (21) 1-2013-02968 (22) 22.03.2012
(86) PCT/US2012/030048 22.03.2012 (87) WO2012/134928 04.10.2012
(30) 13/078,913 01.04.2011 US
(45) 25.11.2019 380 (43) 25.02.2014 311
(73) ALLNEW Chemical Technology Company (TW)
4th Fl, No. 16, Ln 120, Neihu Road, Neihu District, Taipei, Taiwan 11493
(72) Kuo-Ji YEN (TW), Maw-Tien LEE (TW), Liang-Hsign CHOU (TW), Jen-Ray CHANG (TW)
(74) Công ty TNHH Tâm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) **HỖN HỢP BÊ TÔNG VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT CÁC THÀNH PHẦN CỦA BÊ TÔNG**

(57) Sáng chế đề cập tới hỗn hợp bê tông. Hỗn hợp bê tông này bao gồm các hạt cao su được oxy hóa một phần có các nhóm chức hoạt động bề mặt có thể được chọn từ nhóm bao gồm của các sulfoxit ($R-SO-R$), các sulfon ($R-SO_2-R$), các lưu huỳnh trioxit ($R-SO_3$) và các hỗn hợp của chúng, và chất liên kết có thể là phân ngưng tụ của khí được tạo thành bằng cách oxy hóa một phần vụn cao su với sự có mặt của oxy, trong đó, R là các hydrocacbon của các hạt cao su. Ngoài ra, sáng chế cũng đề cập tới phương pháp tạo các hạt cao su được oxy hóa một phần và các chất liên kết, mà thích hợp để sử dụng làm các thành phần của bê tông.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập tới bê tông được cao su hóa, mà được tạo thành từ các lớp cao su phế thải. Cao su vụn được oxy hóa một phần bằng kỹ thuật xử lý bề mặt, nhờ đó bề mặt cao su kỵ nước được chuyển hóa thành bề mặt ưa nước. Quá trình oxy hóa này đồng thời tạo ra phần ngưng tụ của khí, bao gồm chủ yếu là các lưu huỳnh oxit hoạt hóa, mà có tác dụng làm chất liên kết giữa hỗn hợp cao su đã được oxy hóa một phần, ưa nước và xi măng ưa nước. Bê tông được cao su hóa được tạo ra từ cao su vụn đã được xử lý và chất liên kết có các đặc tính cơ học về cơ bản là được cải thiện hơn so với bê tông được cao su hóa truyền thống. Cụ thể sáng chế đề cập đến hỗn hợp bê tông và phương pháp sản xuất các thành phần của bê tông.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Việc loại bỏ lớp cao su phế thải là vấn đề quan tâm lớn trên thế giới. Riêng Mỹ hàng năm đã có thêm khoảng 270 triệu lớp phế thải (3,6 triệu tấn) vào số lượng hàng tỉ lớp hiện có, hiện đang tràn ngập các bãi phế thải và gây nên tác động lớn đến môi trường và sức khỏe. Nhiều chính phủ đề xuất các chi phí cho phép hoặc các thuế đặc biệt để đài thọ cho các khoản chi phí gắn với việc loại bỏ lớp thải này.

Việc tái chế các lớp thải ở dạng của cao su vụn trong bê tông đã được phát triển như là một giải pháp hiệu quả về chi phí cho vấn đề này. Bê tông được cao su hóa, vốn có tỷ trọng thấp hơn nhưng mềm hơn bê tông thông thường, cứng và chịu tác động tốt và được sử dụng, ví dụ, để ngăn cản tiếng ồn, cách nhiệt và làm giảm dao động. Không may là, khi cao su vụn thay thế một số cốt liệu trong bê tông, thì độ bền nén và độ bền kéo của bê tông được cao su hóa được tạo thành bị giảm một cách tương ứng. Nó làm hạn chế lượng cao su vụn có thể được kết hợp và rút ngắn giới hạn của ứng dụng của bê tông được cao su hóa. Patent Mỹ số 5,456,751 của Zandi và đồng tác giả bộc lộ các hỗn hợp bê tông chứa từ 0,05% đến 20% khối lượng các hạt cao su có nguồn gốc từ các lớp phế thải được tái chế. Việc bổ sung cao su làm giảm độ bền nén của bê tông từ ~ 27.579 pka (4.000 psi) đến ~13.100 pka (1.900 psi). Việc giảm này xuất hiện ngay cả khi có sự hiện diện của "chất siêu dẻo" để tăng cường độ kết dính của các hạt cao su

của lớp xe vào vữa xi măng, vốn là vấn đề chính của bê tông được cao su hóa. Patent Mỹ số 5,762,702 của Guy đề cập đến các hỗn hợp bê tông được cao su hóa chứa khoảng từ 3,5% đến 4,0% khối lượng của các hạt được nghiền bao gồm cao su, các sợi và thép, thu được hoàn toàn từ lớp phế thải, phụ gia tro bay và chất siêu dẻo. Mẫu thử bê tông hình trụ từ hỗn hợp bê tông thể hiện độ bền nén từ ~ 27.579 pka (4.000 psi) ở thời gian bảy ngày. Tuy nhiên, sáng chế này không đề cập tới dữ liệu kiểm tra.

Công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 20050096412 của Petr và đồng tác giả mô tả hỗn hợp bê tông chứa cốt liệu cao su, có các hình dạng hình học đặc trưng, cùng với các chất siêu dẻo, tro bay, sợi cacbon, sợi thủy tinh và thép được trộn với các hỗn hợp bê tông để làm thay đổi các tính chất của các thành phẩm cuối cùng. Độ bền nén của bê tông được cao su hóa là thấp hơn so với bê tông truyền thống.

Lý do chính của việc làm giảm các độ bền nén và độ bền kéo của bê tông được cao su hóa là do các hạt cao su vụn tạo thành các liên kết vật lý tương đối yếu với nền xi măng. Các chất siêu dẻo có mặt để tăng cường gắn kết vật lý giữa các hạt cao su kỵ nước và nền xi măng ưa nước tạo thành hỗn hợp bê tông được cao su hóa phần nào đó bền hơn.

Các kỹ thuật bề mặt khác nhau đã được phát triển để thúc đẩy việc liên kết mạnh hơn giữa các hạt cao su và nền xi măng bao quanh. Các kỹ thuật này yêu cầu, ví dụ việc rửa sạch các hạt cao su bằng nước, biến đổi về mặt cao su bằng cách khắc axit và xử lý plasma, và sử dụng các chất liên kết. Việc xử lý natri hydroxit (NaOH) tỏ ra thu được kết quả tốt nhất trong việc tăng cường kết dính của các hạt lớp cao su vào vữa xi măng mặc dù bê tông được cao su hóa được tạo thành vẫn thể hiện việc giảm 33% độ bền nén khi so với bê tông thông thường. Xem, Segre, N. và Joeke, I., "Use of tire rubber particles as addition to cement paste", Cement and Concrete Research 2000, 30 (9), 1421-1425,

Chou và cộng sự đã đề xuất phép phân tích theo lý thuyết để giải thích hiệu quả của của các chất phụ gia cao su trên các tính chất cơ học của bê tông được cao su hóa và chỉ ra rằng, việc bổ sung của các hạt cao su có thể ngăn chặn việc phân tán của nước trong bê tông được cao su hóa, dẫn tới việc hydrat hóa không đủ và không hoàn hảo trong một số vùng, thậm chí khi các hạt cao su được xử lý từ trước bằng hóa học bằng natri hydroxit. Việc gắn kết được làm giảm tại bề mặt tiếp xúc giữa xi măng và

các hạt cao su là thông số thiết yếu làm giảm độ bền nén trong bê tông được cao su hóa. Xem, Chou, L. H.; Lu, C. K.; Chang, J. R.; Lee, M. T., " Use of waste rubber as concrete additive", Waste Manage Res 2007, 25 (1), 68-76,

Hiện tại, Chou và cộng sự đã báo cáo việc sử dụng các vụn cao su phế thải được oxy hóa một phần để làm tăng tính chất ưa nước và để làm các chất phụ gia cho vữa. Xem, L.H. Chou, Mortars with Partially Oxidized Waste Rubber Crumbs," Advanced Materials Research Vols. 156-157 (2011) trang 1421-1424 và Chou và các đồng tác giả, "Effects of partial oxidation of crumb rubber on properties of rubberized mortar," Composites: Part B Engineering Vol. 41, Issue 8, (2010) các trang 613-616,

Các giải pháp kỹ thuật đã biết yêu cầu cần phải có các kỹ thuật được cải tiến để biến đổi các tính chất bề mặt của các hạt cao su để làm tăng cường độ kết dính giữa các hạt và nền xi măng bao quanh và để sản xuất bê tông được cao su hóa bền hơn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế dựa một phần vào việc oxy hóa bề mặt một phần cao su vụn để tạo ra tính ưa nước bề mặt. Bề mặt cao su được biến đổi như vậy tương tác mạnh với bề mặt ưa nước của nền xi măng bao quanh. Việc oxy hóa một phần cũng biến đổi một số vật liệu cao su chứa các nhóm chức sulfua (-S-) thành phần ngưng tụ của khí, trong đó phần lớn các nhóm chức sulfua được biến đổi về cơ bản thành các nhóm sulfon ($\text{R-SO}_2\text{-R}$), các sulfoxit (R-SO-R), và các lưu huỳnh trioxit (R-SO_3) hoạt hóa. Phần ngưng tụ của khí được tạo thành là chất liên kết tuyệt vời tạo thuận tiện cho việc liên kết giữa các hỗn hợp các hạt cao su được oxy hóa một phần và xi măng. Phần ngưng tụ của khí có tác dụng làm chất liên kết giữa cao su được biến đổi và xi măng theo cách tương tự như với các chất siêu dẻo thương mại. Các hạt cao su được oxy hóa một phần cùng với phần ngưng tụ của khí là đồng sản phẩm có thể được trộn với các hỗn hợp xi măng để tạo ra bê tông được cao su hóa với các tính chất cơ học về cơ bản được cải thiện. Bê tông được cao su hóa được cải thiện là linh hoạt hơn và có thể được áp dụng trong các ứng dụng không phù hợp với bê tông được cao su hóa thông thường.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất hỗn hợp bê tông bao gồm xi măng và các hạt cao su vụn được oxy hóa một phần và có chứa lưu huỳnh, các gốc ưa nước bao gồm các nhóm chức hoạt hóa. Các gốc này được ưu tiên phản ứng với các gốc ưa nước có mặt trong nền xi măng và bao gồm, ví dụ, các sulfoxit (R-SO-R), các sulfon (R-

$\text{SO}_2\text{-R}$) và/hoặc các lưu huỳnh trioxit (R-SO_3). Hỗn hợp bê tông cũng ưu tiên chứa chất liên kết dạng lỏng bao gồm nhóm chức được chọn từ nhóm bao gồm các sulfoxit, các sulfon, các lưu huỳnh trioxit và hỗn hợp của chúng.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất hỗn hợp bê tông bao gồm (i) xi măng, (ii) các hạt cao su được oxy hóa một phần và có các nhóm chức hoạt hóa bề mặt được chọn từ nhóm bao gồm các sulfoxit (R-SO-R), các sulfon ($\text{R-SO}_2\text{-R}$), các lưu huỳnh trioxit (R-SO_3) và các hỗn hợp của chúng, và (iii) chất liên kết là phản ngưng tụ của khí được tạo thành bằng cách oxy hóa một phần cao su vụn với sự có mặt của khí oxi.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập tới phương pháp tạo các hạt cao su được oxy hóa một phần và các chất liên kết, thích hợp để sử dụng làm các thành phần bê tông, bao gồm bước gia nhiệt các hạt cao su với sự hiện diện của oxy để oxy hóa một phần các hạt cao su sao cho bề mặt của các hạt tạo thành các gốc ưa nước bao gồm các nhóm chức được chọn từ nhóm bao gồm các sulfoxit (R-SO-R), các sulfon ($\text{R-SO}_2\text{-R}$), các lưu huỳnh trioxit (R-SO_3) và các hỗn hợp của chúng. Gia nhiệt các hạt cao su cùng lúc tạo ra các đồng sản phẩm phản ngưng tụ của khí có tác dụng như là chất liên kết giữa các hạt cao su và xi măng trong các hỗn hợp bê tông. Hiệu quả của chất liên kết là ít nhất so sánh được với hiệu quả của các chất siêu dẻo hiện thương phẩm.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là sơ đồ thiết bị phản ứng oxy hóa một phần theo mẻ;

Fig.2 thể hiện phổ FT-IR của cao su vụn chưa được xử lý (Đường cong A), của cao su vụn đã được xử lý (Đường cong B), và của phản ngưng tụ của khí (Đường cong C);

Fig.3 thể hiện phổ H-NMR của phản ngưng tụ của khí (trong dung dịch D-metanol);

Fig.4 thể hiện phổ C-NMR của các mẫu tan được trong nước trong phản ngưng tụ của khí;

Fig.5 thể hiện phổ H-NMR của các mẫu tan trong nước trong phản ngưng tụ của khí (trong D-clorophom);

Fig.6 là hình vẽ sơ lược của thiết bị phản ứng oxy hóa một phần liên tục;

Fig.7 là ảnh SEM của sản phẩm hydrat hóa được tạo thành từ xi măng và vữa hydrat hóa bởi nước;

Fig.8 là ảnh SEM của sản phẩm hydrat hóa được tạo thành từ xi măng và vữa hydrat hóa bằng phần ngưng tụ của khí pha nước;

Fig.9 là ảnh SEM của sản phẩm hydrat hóa được tạo thành từ xi măng và vữa hydrat hóa bằng phần ngưng tụ của khí pha dầu;

Fig.10 là ảnh SEM của sản phẩm hydrat hóa được tạo thành từ xi măng và vữa cao su vụn chưa được xử lý;

Fig.11 là ảnh SEM của sản phẩm hydrat hóa được tạo thành từ xi măng và vữa xử lý cao su vụn; và

Fig.12 là ảnh SEM của sản phẩm hydrat hóa được tạo thành từ xi măng và vữa chất siêu dẻo (Ettringite).

Mô tả chi tiết sáng chế

Các hạt cao su vụn được kiểm tra được tái chế từ các lớp phế thải trong quy trình mà ban đầu tách thành phần cao su khỏi các sợi thép, các sợi thủy tinh và các vật liệu không phải là cao su khác; sau đó cao su không có tạp chất được thu hồi từ việc làm lạnh đông lạnh sử dụng nitơ lỏng hoặc các phương tiện thích hợp khác. Sau đó, cao su được nghiền cơ học và được sàng thành các hạt có kích thước không đồng đều có kích thước mong muốn thường trong các khoảng từ 100-1.000 μm và ưu tiên là từ 300-600 μm . Cao su vụn bao gồm cao su tự nhiên, cao su styren-butadien, cao su butadien, cao su butyl, và/hoặc cao su isopren. Các polyme này được liên kết chéo bởi các hỗn hợp lưu huỳnh hữu cơ mà cải thiện tuổi thọ và độ bền của cao su được xử lý. Cao su được xử lý cũng được bổ sung phụ gia bao gồm kẽm oxit, cacbon đen, canxi cacbonat, và các chất chống oxy hóa.

Các hỗn hợp lưu huỳnh hữu cơ, có công thức chung là R-S-R, có thể được oxy hóa thành các sulfoxit hữu cơ (R-SO-R), các sulfon hữu cơ (R-SO₂-R), và các trioxit hữu cơ (R-SO_x) dưới các điều kiện được kiểm soát và thành các khí SO_x khi đốt cháy ở các nhiệt độ cao. Với các hạt cao su vụn, 'R' thể hiện các thành phần cao su hydrocacbon được kết nối tới các nhóm chức chứa lưu huỳnh. Nhóm chức sulfoxit (-S=O) là hoạt động hơn nhóm sulfon (-SO₂), đến lượt nó lại hoạt động hơn nhóm sulfua

(-S-). Ví dụ, dimetyl sufoxit hoạt hóa hơn dimetyl sulfon và hoạt hóa hơn rất nhiều so với dimetyl sulfua. Theo sáng chế, việc oxy hóa một phần thay đổi tính chất hóa học của bề mặt của các hạt cao su vụn bằng cách chuyển đổi nhóm chức sulfua (-S-) thành nhóm sulfon ($-SO_2$), và ưu tiên là thành nhóm sulfoxit ($-S=O$). Ngoài ra, ít nhất một phần của các hạt cao su được chuyển hóa thành phần ngưng tụ của khí.

Fig.1 minh họa hệ thống theo mẻ được cấu hình để oxy hóa một phần lượng định trước của cao su vụn được đưa vào bình thiết bị phản ứng theo mẻ dạng trụ 2 được trang bị với màng lọc lưới 4 để đỡ lớp hạt cao su được cố định 10 nằm trong vùng phản ứng. Đầu vào khí 12 và đầu ra khí 14 được định vị ở đỉnh và đáy của bình 2, một cách tương ứng. Đầu vào khí 12 được kết nối với nguồn khí 18 và oxy 28, Các van 16, 20 và 22 điều chỉnh luồng hỗn hợp không khí/oxy, oxy và không khí một cách tương ứng. Không khí đóng vai trò như là nguồn nitơ, khí trơ, điều chỉnh tốc độ oxy hóa. Khi vận hành, hỗn hợp của nitơ và không khí được nạp vào trong vùng thiết bị phản ứng và qua lớp hạt cao su xốp ở tốc độ điều được điều khiển trong một khoảng thời gian đủ cho tỉ lệ thể tích không khí so với nitơ (A/N) mong muốn được thiết lập; do đó, các van 16 và 24 được đóng. Tỉ lệ thể tích A/N thường nằm trong giới hạn từ 5/1 đến 1/7 và ưu tiên là từ 1/2 đến 1/5.

Bình sau đó được gia nhiệt với vòng gia nhiệt bằng điện 6 được bọc quanh phía bên ngoài của bình; cặp nhiệt (không được thể hiện) đo nhiệt độ trong vùng phản ứng và các tín hiệu từ đó được truyền thông tới bộ phận điều khiển nhiệt độ 8 bao gồm rơle điện tử để điều chỉnh nhiệt độ của vòng gia nhiệt 6. Bình được gia nhiệt tới nhiệt độ oxy hóa một phần mong muốn thường nằm trong khoảng 100 đến 500°C và được ưu tiên là từ 200 đến 300°C. Phản ứng oxy hóa một phần được thực hiện trong khoảng thời gian định trước thường kéo dài từ 30 phút tới 3 giờ và ưu tiên là từ 45 phút tới 2 giờ trước khi thiết bị phản ứng được cho phép làm lạnh tới nhiệt độ phòng. Các hạt cao su được oxy hóa một phần, có biểu hiện bên ngoài dính và nhiều dầu, được loại bỏ lần đầu khỏi thiết bị phản ứng trước khi phần ngưng tụ của khí được thu thập bằng cách rửa thiết bị phản ứng bằng dung môi hữu cơ thích hợp. Phần ngưng tụ của khí là tan hoàn toàn trong axeton, để nó có thể được sử dụng để loại bỏ phần ngưng tụ dính từ thiết bị phản ứng. Như được mô tả dưới đây, một phần của phần ngưng tụ là cũng tan được trong nước.

Sử dụng quy trình này, hạt cao su được oxy hóa một phần trong thiết bị phản ứng được cấu hình như được thể hiện trên Fig.1 với vùng phản ứng có đường kính xấp xỉ là 8,2cm và chiều cao là 19,5 cm. Tỉ lệ không khí với nitơ là 1/4 (hoặc tỉ lệ thể tích oxy với nitơ O/N là 0,04). Thiết bị phản ứng được gia nhiệt ở nhiệt độ 250°C trong một giờ. Phản ngưng tụ của khí được phân tích với phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) và phổ cộng hưởng từ hạt nhân (nuclear magnetic resonance - NMR). Các nhóm chức của hạt cao su đã được oxy hóa một phần được phân tích với phổ FT-IR. Phổ kế FT-IR được sử dụng từ công ty Shimadzu Company (mẫu FTIR-8400) và phổ kế NMR từ Varian Company (mô hình Varian NMR-300MHz).

Fig.2 thể hiện phổ FT-IR của (i) chưa được xử lý cao su vụn (Đường cong A), (ii) cao su vụn được xử lý tại nhiệt độ 250°C dưới điều kiện A/N là 1/4 (Đường cong B), và (iii) phản ngưng tụ của khí được thu thập từ thiết bị phản ứng dưới cùng một điều kiện xử lý (Đường cong C). Đường cong thể hiện ba quá trình hấp thụ trong lân cận của các vùng: 3.000 cm^{-1} gây ra bởi việc giãn liên kết C-H, 1.500 cm^{-1} gây ra bởi việc uốn liên kết C-H, và 1.000 cm^{-1} gây ra bởi việc giãn liên kết S=O. Đường cong B thể hiện tăng trong việc hấp thụ gần với 1.000 cm^{-1} , hầu hết gây ra bởi việc biến đổi của các phân tử lưu huỳnh bề mặt thành các sulfoxit (R-SO-R) và/hoặc các sulfon (R-SO₂-R) bởi việc oxy hóa một phần có điều khiển. Một cách đáng ngạc nhiên là, việc hấp thụ trong Đường cong C gần với 1.000 cm^{-1} tăng một cách nhanh chóng, chỉ thị rằng phản ngưng tụ của khí chứa hầu hết là các sulfoxit, các sulfon hoạt hóa, và thậm chí là các trioxit hoạt hóa hơn (R-SO₃).

Phản ngưng tụ của khí được tạo ra từ lớp cao su phế thải qua việc oxy hóa một phần có thể được sử dụng như là chất liên kết tương đương với hoặc tốt hơn các chất siêu dẻo truyền thống liên quan đến việc tăng cường một cách đáng kể độ bền liên kết giữa các hạt cao su được oxy hóa một phần và nền xi măng. Việc oxy hóa các nguyên tử lưu huỳnh trên bề mặt cao su làm biến đổi bề mặt kỵ nước thành bề mặt ưa nước, có xu hướng cải thiện khả năng liên kết của nó với bề mặt ưa nước của nền xi măng. Liên kết bề mặt này được tăng cường rất nhiều bởi sự tồn tại của phản ngưng tụ của khí hoạt hóa trong đó các thành phần lưu huỳnh hữu cơ đã được oxy hóa thành chủ yếu là các sulfoxit, các sulfon, và các trioxit.

Phần ngưng tụ của khí còn tiếp tục được xem xét qua H-NMR bằng cách hòa tan mẫu phần ngưng tụ của khí vào trong các dung môi D-metanol và D-clorophom và đưa các dung dịch vào phân tích phổ NMR. Fig.3 minh họa phần ngưng tụ được hòa tan trong D-metanol chứa R-SO-CHR, R-SO₂-CHR, R-S-CHR₂, R₃-SH, và các hydrocacbon được oxy hóa. Phổ H-NMR tương tự cũng được thu từ chất ngưng tụ được hòa tan trong dung dịch D-chlorophom. Các kết quả này chỉ thị rằng oxy được điều khiển không chỉ oxy hóa các nguyên tử lưu huỳnh trên bề mặt cao su tại các nhiệt độ cao mà oxy cũng có thể thúc đẩy việc phá vỡ các liên kết C-S của các nguyên tử lưu huỳnh bề mặt để nhờ đó tạo ra các sulfoxit và các sulfon hoạt hóa trong phần ngưng tụ của khí ở tỉ lệ A/N và các nhiệt độ cao hơn.

Do các nhóm chức chính trong phần ngưng tụ của khí, như các sulfoxit, các sulfon, các lưu huỳnh trioxit, hầu hết là ưa nước và có thể tan được trong nước, nước được sử dụng để tách các thành phần này từ phần ngưng tụ của khí. Pha nước chứa các nhóm chức chính này sau đó sẽ được phân tích bởi C-NMR và H-NMR và phổ được thể hiện trên các Fig.4 và Fig.5, một cách tương ứng. Phổ C-NMR thể hiện tám đỉnh mạnh ám chỉ rằng pha nước bao gồm chỉ có 8 hỗn hợp cacbon. Cũng thấy rõ từ phổ H-NMR rằng tín hiệu R-SO_x-R là rất mạnh và thậm chí là mạnh hơn tín hiệu của dung môi (D-clorophom) được sử dụng trong phân tích. Do độ mạnh tín hiệu của R-SO_x-R gần như là một nửa của độ mạnh của R-CH₂-R, nên nó đề xuất rằng phần đáng kể của các nguyên tử lưu huỳnh trong phần ngưng tụ của khí được oxy hóa thông qua việc oxy hóa một phần được điều khiển.

Việc oxy hóa một phần trên quy mô lớn của cao su vận ưu tiên được thực hiện trong hệ thống thiết bị phản ứng liên tục 30 như được mô tả trên Fig.6 trong đó các thông số vận hành được giám sát một cách cẩn thận để tối đa hóa không chỉ là lượng mà còn hoạt tính, của phần ngưng tụ của khí mong muốn. Không khí 36 và khí nitơ 38 được trộn và được gia nhiệt trong bộ gia nhiệt sơ bộ 34 tới nhiệt độ định trước thường trong giới hạn từ 100 đến 500°C và ưu tiên là từ 150 đến 350°C và được ưu tiên hơn là từ 200 đến 300°C trước khi hỗn hợp đi vào phần dưới gần đáy của thiết bị phản ứng 32, các hạt cao su được tạo ra 40 được nạp một cách liên tục qua phần trên gần đỉnh của thiết bị phản ứng 32 ở tốc độ được giám sát để thời gian ở lại của các hạt cao su trong vùng phản ứng là xấp xỉ từ 30 phút đến 3 giờ và được ưu tiên là từ 45 phút tới 2

giờ. Các hạt cao su được khuấy bởi luồng đi lên của hỗn hợp khí không khí/nitơ khi chúng đi xuống và được rút ra khỏi đáy của thiết bị phản ứng 32 khi cao su vụn được xử lý 46 ở trong đệm di chuyển chậm.

Để điều khiển nhiệt độ thiết bị phản ứng và tránh việc oxy hóa quá mức, tỉ lệ thể tích không khí so với nitơ (A/N) được ưu tiên được duy trì ở giới hạn từ 5/1 đến 1/7 và ưu tiên hơn ở trong giới hạn từ 1/2 đến 1/5. Nếu A/N là quá cao với mức oxy nhiều hơn mức oxy mong muốn trong hỗn hợp khí, thì nhiệt độ thiết bị phản ứng sẽ giảm nhanh chóng gây ra việc oxy hóa quá mức và tạo ra các hạt cao su khô tối thiểu hoặc không có phần ngưng tụ của khí. Trái lại, nếu A/N là quá thấp thì các nhóm chức (R-S-R) trên bề mặt cao su vẫn không bị ảnh hưởng thậm chí với việc điều khiển nhiệt độ tốt. Các hạt cao su đã được oxy hóa một phần ưu tiên là có biểu hiện bên ngoài là dính và có nhiều với lượng phần ngưng tụ của khí đo được tích tụ trong bộ ngưng tụ làm nguội của thiết bị phản ứng.

Theo sáng chế, bằng cách kết hợp các hạt cao su được oxy hóa một phần và đồng thời tạo ra phần ngưng tụ của khí vào hỗn hợp xi măng, bê tông được cao su hóa có độ bền nén, độ bền uốn và độ bền kéo được cải thiện có thể được tạo ra. Bê tông thông thường là hỗn hợp có thể được làm cứng bao gồm các vật liệu xi măng (hoặc các hỗn hợp xi măng), cốt liệu nhỏ như cát, cốt liệu thô, và nước. Các tỉ lệ tương đối của các thành phần trong các hỗn hợp bê tông có thể thay đổi phụ thuộc vào các tính chất mong muốn của sản phẩm được xử lý. Xem, ví dụ, patent Mỹ số No. 5,624,491 của Liskowitz và các đồng tác giả và 5,456,751 của Zandi và các đồng tác giả, được kết hợp ở đây làm tài liệu tham khảo.

Các hạt cao su được oxy hóa sẽ thường có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20 theo khối lượng, ưu tiên là từ 2% đến 10% khối lượng và ưu tiên hơn là từ 3,0% đến 7,5% khối lượng của hỗn hợp bê tông. Khi được bổ sung, chất liên kết dạng lỏng (phần ngưng tụ của khí) sẽ thường có mặt với lượng ít nhất là 0,1% theo khối lượng và ưu tiên là từ 0,1% theo khối lượng tới 1,0% theo khối lượng của hỗn hợp bê tông.

Bằng cách kết hợp các hạt cao su được oxy hóa, tỉ lệ cốt liệu thô cần phải được sử dụng là ít hơn. Do có thể đạt được các tính chất cơ học vượt trội với phần ngưng tụ của khí, nên không cần có chất siêu dẻo để tạo ra bê tông được cao su hóa theo sáng

chế. Các hỗn hợp bê tông được tạo ra bằng các hạt cao su được oxy hóa một phần sẽ thể hiện các độ bền cơ học vượt trội. Các tính chất này còn tiếp tục được cải thiện từ 25% đến 50% với việc bổ sung chất liên kết.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Cao su vụn được xử lý bề mặt theo sáng chế này và các hạt cao su được oxy hóa một phần và phản ngưng tụ của khí được sử dụng để tạo bê tông được cao su hóa như được mô tả trong trong các ví dụ sau.

Ví dụ 1

Để phân tích các hiệu quả của việc thay đổi các điều kiện oxy hóa một phần, các lớp cao su phế thải được nghiền cơ học và được sàng tới kích thước 300-600 μ m. Các hạt cao su được đặt trong thiết bị phản ứng quy mô phòng thí nghiệm như được thiết lập trên Fig.1, hỗn hợp của không khí và khí nitơ ở tỉ lệ A/N là 1,25 được nạp vào thiết bị phản ứng 30 phút trước khi bít kín thiết bị phản ứng. Việc oxy hóa một phần được thực hiện bằng cách nâng nhiệt độ thiết bị phản ứng tới 150°C trong khoảng thời gian là một giờ và được cho phép làm nguội tới nhiệt độ phòng. Các hạt cao su được oxy hóa một phần được loại bỏ khỏi thiết bị phản ứng và phản ngưng tụ của khí được loại bỏ bằng axeton. Cách để tránh việc oxy hóa quá mức là để kiểm tra một cách trực quan các hạt cao su được oxy hóa một phần để đảm bảo rằng chúng có biểu hiện bên ngoài là dính và có nhiều dầu. Ít nhất lượng đo được của phản ngưng tụ của khí được thu từ thiết bị phản ứng bằng cách rửa bằng axeton. Việc oxy hóa một phần được lặp lại trên cao su vụn tươi tại nhiệt độ 200°C và 250°C.

Ví dụ 2

Các hạt cao su vụn được oxy hóa một phần cùng với phản ngưng tụ của khí được đồng tạo thành ở ba nhiệt độ theo ví dụ 1 được thu thập một cách tách biệt và được trộn với xi măng Portland để chuẩn bị các mẫu xi măng được cao su hóa để so sánh. Xi măng Portland từ công ty xi măng Đài Loan được sử dụng. Bảng 1 liệt kê các thành phần trong xi măng.

Bảng 1

Thành phần	% khối lượng	
	Trung bình	Giới hạn
CaO	63	59-65
SiO ₂	22	19-25
Al ₂ O ₃	7	5-9
Fe ₂ O ₃	3	1-5
MgO	2	1-4
SO ₃	2	1-3

Trong việc chuẩn bị các mẫu vữa để kiểm tra, xi măng Portland với cát Ottawa tiêu chuẩn (từ công ty U.S. Silica) được trộn với lượng 0%, 1,5%, 3,0%, 4,5%, và 6,0% khối lượng của các hạt cao su cùng với phần ngưng tụ của khí kèm theo, được oxy hóa một phần tại các nhiệt độ 150, 200, và 250°C. Các mẫu chỉ chứa các hạt cao su, xi măng và cát chưa được xử lý cũng được tạo ra để làm đối chứng. Nước được bổ sung cho các hỗn hợp ở tỉ lệ khối lượng là 0,62:1 để hydrat hóa để tạo ra các mẫu bê tông được cho phép để yên trong 3, 7, 14, 28, và 56 ngày trước khi kiểm tra.

Ví dụ 3

Trong ví dụ này, các độ bền nén của các mẫu bê tông được tạo ra trong ví dụ 2 được đo sử dụng phương pháp tiêu chuẩn ASTM C109, Các kết quả kiểm tra được tổng hợp trong Bảng 2,

Bảng 2

Phụ gia cao su		Độ bền nén bê tông (MPa)				
Thành phần (% khối lượng)	Xử lý	3 ngày	7 ngày	14 ngày	28 ngày	56 ngày
0		19,3	24,9	29,7	34,8	39,2
1,5	Không được xử lý	14,6	22,1	23,3	27,4	28,6
1,5	150°C	12,1	17,1	21,1	23,5	28,0
1,5	200°C	12,1	17,1	21,6	24,2	28,8
1,5	250°C	20,9	28,9	32,6	36,9	40,9
3,0	Không được xử lý	8,3	12,2	12,6	15,5	16,5
3,0	150°C	11,2	15,2	18,1	18,3	20,6
3,0	200°C	11,1	16,2	19,8	20,6	24,0
3,0	250°C	13,8	20,5	22,4	26,2	28,0
4,5	Không được xử lý	9,5	10,7	13,1	15,2	17,4
4,5	150°C	11,4	12,4	13,4	15,2	18,0
4,5	200°C	10,6	13,5	13,5	16,0	18,1
4,5	250°C	30,0	40,7	45,1	45,3	56,3
6,0	Không được xử lý	9,5	11,0	14,5	16,3	19,4
6,0	150°C	7,4	8,5	12,7	14,2	16,1
6,0	200°C	9,1	10,7	13,2	15,3	16,4
6,0	250°C	21,4	32,1	36,4	41,2	42,1

Dữ liệu trên thể hiện rằng việc bổ sung các hạt cao su chưa được xử lý vào hỗn hợp xi măng làm giảm độ bền nén của bê tông được cao su hóa tỉ lệ với lượng cao su chưa được xử lý được bổ sung. Hơn nữa, việc oxy hóa một phần ở nhiệt độ thấp, như tại các nhiệt độ 150°C và 200°C, tạo ra cao su được xử lý gây ra ít hoặc về cơ bản là không có cải thiện nào trong độ bền nén của bê tông được cao su hóa. (Điều này không loại trừ hiệu quả của việc oxy hóa một phần tại các nhiệt độ thấp hơn này bằng cách sử dụng các điều kiện vận hành khác nhau theo tỉ lệ A/N và/hoặc thời gian phản ứng.) Tuy nhiên, cao su được xử lý được tạo ra ở nhiệt độ 250°C làm tăng độ bền nén của bê tông được cao su hóa một cách đáng kể so với bê tông thông thường. Ví dụ, 56 ngày sau khi hydrat hóa các hỗn hợp, độ bền nén của bê tông được cao su hóa chứa 4,5 và 6,0 % khối lượng cao su được xử lý một cách tương ứng là, 56,3 và 42,1 MPa so với 39,2 MPa của bê tông ban đầu. Điều này thể hiện cải thiện trong độ bền nén của bê tông được cao su hóa theo sáng chế từ 40% đến 225% so với bê tông được cao su hóa được tạo ra từ cao su và xi măng chưa được xử lý.

Mong muốn rằng các hỗn hợp bê tông chứa cao su đã được oxy hóa một phần theo sáng chế và chất liên kết từ phần ngưng tụ của khí sẽ có độ bền nén ít nhất là 40 MPa và ưu tiên là từ 40 to 60 MPa sau khi được xử lý trong khoảng 50 ngày hoặc hơn nữa, tốt hơn so với bê tông thông thường.

Ví dụ 4

Các độ bền uốn của các mẫu bê tông được tạo ra trong ví dụ 2 được đo sử dụng phương pháp tiêu chuẩn ASTM CI 90 và các kết quả được tóm tắt trong Bảng 3,

Bảng 3

Phụ gia cao su		Độ bền uốn bê tông (MPa)				
Thành phần (% khối lượng)	Xử lý	3 ngày	7 ngày	14 ngày	28 ngày	56 ngày
0		3,8	5,1	5,7	6,1	6,4
1,5	Không được xử lý	3,1	4,3	5,3	5,5	5,7
1,5	150° C	2,8	3,3	4,2	5,0	5,4
1,5	200° C	2,8	3,4	4,4	5,0	5,6
1,5	250° C	4,1	5,5	6,2	6,5	7,0
3,0	Không được xử lý	2,3	2,7	3,2	3,7	3,7
3,0	150° C	2,4	3,0	3,5	3,9	4,1
3,0	200° C	2,8	4,3	4,7	5,1	5,6
3,0	250° C	2,4	4,0	4,4	5,0	5,4
4,5	Không được xử lý	2,4	3,0	3,1	3,5	3,5
4,5	150° C	2,2	2,7	2,9	3,1	3,1
4,5	200° C	2,2	3,0	3,2	3,7	4,1
4,5	250° C	4,2	5,1	5,9	6,2	6,4
6,0	Không được xử lý	2,4	3,0	3,2	3,8	4,2
6,0	150° C	1,8	2,3	2,8	3,2	3,9
6,0	200° C	2,1	2,6	3,0	3,6	4,1
6,0	250° C	3,9	5,3	5,8	6,2	6,6

Dữ liệu này thể hiện rằng việc bổ sung cao su chưa được xử lý vào hỗn hợp bê tông làm giảm độ bền uốn của bê tông thu được. Dữ liệu còn tiếp tục đề xuất rằng việc sử dụng cao su được xử lý ở nhiệt độ thấp không tăng cường độ bền uốn của bê tông khi so với việc sử dụng cao su đã được xử lý. Lý do có thể là việc oxy hóa một phần tại các nhiệt độ thấp (150 và 200°C) không biến đổi các nhóm chức lưu huỳnh bề mặt

cao su (R-S-R) thành các sulfoxit hoặc các sulfon (R-SO_x-R) hoạt động hơn và không tạo ra chất liên kết phần ngưng tụ của khí hoạt động. Cuối cùng, một lần nữa quan sát được rằng việc bổ sung cao su được xử lý tại nhiệt độ 250°C vào hỗn hợp bê tông tạo thành bê tông được cao su hóa thể hiện độ bền uốn là có thể so sánh được với bê tông thông thường. Nó thể hiện cải thiện trong độ bền uốn của bê tông được cao su hóa theo sáng chế từ 20% đến 90% so với bê tông được cao su hóa được tạo thành từ cao su đã được xử lý và xi măng.

Mong muốn là các hỗn hợp bê tông chứa cao su đã được oxy hóa một phần theo sáng chế và chất liên kết từ phần ngưng tụ của khí sẽ có độ bền uốn ít nhất là 5,4 MPa và ưu tiên là từ 5,4 MPa đến 6,6 MPa sau khi được xử lý trong khoảng 50 ngày hoặc lâu hơn, là có thể so sánh được với bê tông thông thường.

Ví dụ 5

Các độ bền kéo của các mẫu bê tông được tạo ra trong ví dụ 2 được đo sử dụng phương pháp tiêu chuẩn ASTM C348 và các kết quả được thể hiện trên Bảng 4,

Bảng 4

Phụ gia cao su		Độ bền kéo bê tông (MPa)				
Thành phần (% khối lượng)	Xử lý	3 ngày	7 ngày	14 ngày	28 ngày	56 ngày
0		2,2	2,5	2,8	3,2	3,3
1,5	Không được xử lý	1,8	2,1	2,2	2,4	2,5
1,5	150° C	1,5	1,7	2,1	2,3	2,4
1,5	200° C	1,5	1,7	2,1	2,3	2,5
1,5	250° C	2,3	2,7	3,0	3,4	3,4
3,0	Không được xử lý	1,4	1,6	1,8	2,1	2,1
3,0	150° C	1,5	1,8	1,9	2,4	2,6
3,0	200° C	1,5	1,9	2,1	2,6	2,7
3,0	250° C	1,5	2,0	2,2	2,8	2,9
4,5	Không được xử lý	1,3	1,3	1,6	1,7	2,1
4,5	150° C	1,3	1,4	1,5	1,6	1,8
4,5	200° C	1,2	1,6	1,9	1,9	2,1
4,5	250° C	2,1	2,6	3,4	3,2	3,1
6,0	Không được xử lý	1,3	1,3	1,7	1,8	1,9
6,0	150° C	1,2	1,3	1,6	1,7	1,9
6,0	200° C	1,3	1,3	1,7	1,8	1,9
6,0	250° C	2,1	2,7	3,1	3,3	3,3

Một lần nữa, các kết quả chỉ rõ rằng việc kết hợp cao su chưa được xử lý hoặc cao su được xử lý ở nhiệt độ thấp có thể làm giảm một cách đáng kể độ bền kéo của bê tông được cao su hóa khi so sánh với bê tông thông thường. Tuy nhiên, việc sử dụng cao su được xử lý được oxy hóa tại nhiệt độ 250°C tạo ra bê tông được cao su hóa mà độ bền kéo được duy trì tại mức của bê tông thông thường.

Các kết quả từ các ví dụ 2 đến 4 minh họa rằng việc oxy hóa một phần các hạt cao su tại nhiệt độ cao hơn (250°C) được ưu tiên để nâng độ bền cơ học, bao gồm các độ bền nén, độ bền uốn và các độ bền kéo, của bê tông được cao su hóa tới mức có thể so sánh được với bê tông thông thường hoặc thậm chí là cao hơn. Mong muốn rằng đối với hệ thống thiết bị phản ứng theo mẻ như được minh họa trên Fig.1, việc oxy hóa tại nhiệt độ thiết bị phản ứng trong khoảng từ 200 đến 250° C sẽ tạo thành cao su được oxy hóa một phần và phần ngưng tụ của khí là thích hợp để kết hợp vào trong các hỗn hợp xi măng tuy nhiên thời gian tồn tại trong thiết bị phản ứng cũng như nồng độ oxy của khí nạp vào thiết bị phản ứng cũng cần được tối ưu hóa. Điều này thể hiện cải tiến trong độ bền kéo của bê tông được cao su hóa theo sáng chế lớn hơn từ 30% đến 80% so với bê tông được cao su hóa được tạo thành từ cao su và xi măng chưa được xử lý.

Mong muốn là các hỗn hợp bê tông theo sáng chế chứa cao su đã được oxy hóa một phần và chất liên kết từ phần ngưng tụ của khí sẽ có độ bền kéo ít nhất là 2,9 MPa và ưu tiên là từ 3,1 MPa đến 3,4 MPa sau khi được xử lý trong khoảng 50 ngày hoặc nhiều hơn, là có thể so sánh được với độ bền kéo của bê tông thông thường.

Ví dụ 6

Việc oxy hóa một phần được mô tả trong ví dụ 1 tạo thành các hạt cao su đã được oxy hóa một phần và phần ngưng tụ của khí được bao gồm các thành phần tan trong nước (pha nước) và không tan trong nước (pha dầu). Sau khi phần ngưng tụ của khí được khôi phục bằng axeton, các thành phần tan trong nước được tách từ phần ngưng tụ với nước. Các hạt cao su đã được oxy hóa một phần và các thành phần phần ngưng tụ của khí được trộn một cách độc lập với xi măng Portland và kiểm tra. Để so sánh, cao su chưa được oxy hóa (tức là, chưa được xử lý) cũng được kiểm tra. Năm hỗn hợp xi măng được kiểm tra để xác định hiệu quả của phần ngưng tụ của khí làm chất liên kết giữa các hạt cao su và nền xi măng. Năm hỗn hợp xi măng bao gồm các thành phần và tỉ lệ khối lượng trộn sau:

- (1) xi măng và nước (tỉ lệ khối lượng trộn: 1/1)
- (2) xi măng và pha nước của phần ngưng tụ của khí (1/1)
- (3) xi măng và nước và pha dầu của phần ngưng tụ của khí (1/1/0,1)
- (4) xi măng và nước và cao su đã được xử lý (1/1/1)
- (5) xi măng và nước và cao su đã được oxy hóa một phần (1/1/1)

Sau khi các hỗn hợp được tạo thành, mỗi mẫu được cho phép trải qua các phản ứng hydrat hóa để tạo thành sản phẩm hydrat hóa. Tinh thể và hình thái học bề mặt của các sản phẩm hydrat hóa được quan sát với ảnh hiển vi điện tử quét (scanning electron microscopy - SEM) sau 28 ngày. Các hình vẽ Fig.7 đến Fig.11 là các ảnh SEM riêng rẽ của hình thái học bề mặt và các kích thước tinh thể của các sản phẩm hydrat hóa được tạo ra từ xi măng trong các hỗn hợp của nó với (i) nước, (ii) pha nước của phần ngưng tụ của khí, (iii) pha dầu của phần ngưng tụ của khí (không được tách bởi nước), (iv) các hạt cao su chưa được xử lý, và (v) các hạt cao su được oxy hóa một phần, một cách tương ứng.

So sánh ảnh SEM của sản phẩm hydrat hóa ban đầu (Fig.7) với hình ảnh của sản phẩm hydrat hóa được tạo ra bằng cách kết hợp pha nước của phần ngưng tụ của khí (Fig.8) và hình ảnh của sản phẩm hydrat hóa được tạo ra bằng cách kết hợp pha dầu của phần ngưng tụ của khí (Fig.9), chỉ báo rằng bề mặt của sản phẩm hydrat hóa ban đầu có các miếng thừa và mỏng trên bề mặt của vữa, trong đó các hình ảnh thu được bằng cách bổ sung các chất ngưng tụ chứa các tinh thể kim nhọn có bề mặt mịn hơn nhiều. Bề mặt mịn được tăng cường này tạo thuận tiện cho việc liên kết chặt chẽ giữa cao su đã được oxy hóa một phần và nền xi măng. Sản phẩm hydrat hóa được tạo thành từ xi măng được trộn với cao su chưa được xử lý (Fig.10) và sản phẩm được tạo thành từ xi măng được trộn với cao su được oxy hóa một phần (Fig.11) cũng được so sánh. Trên Fig.10, bề mặt của sản phẩm hydrat hóa thể hiện các điểm và các miếng có tất cả các kích thước khác nhau che phủ bề mặt cao su chưa được xử lý, và giao diện của cao su và xi măng chưa xử lý là có thể nhìn thấy được tách biệt, thể hiện rằng các tinh thể hydrat hóa của xi măng không khít hoàn toàn vào các khe của cao su chưa được xử lý, mà chỉ bị hút bám một cách vật lý trên bề mặt cao su.

Trái với Fig.11 thể hiện rằng hình thái học bề mặt của sản phẩm hydrat hóa được tạo thành từ xi măng và cao su được xử lý có bề mặt tinh thể mũi kim nhọn và bề mặt của cao su được xử lý và xi măng không xuất hiện. Các tinh thể xi măng ưa nước khấp chặt chẽ với các khe của cao su kỵ nước "gốc". Việc oxy hóa một phần không chỉ biến đổi R-S-R thành R-SO_x-R trên bề mặt cao su làm cho nó ưa nước và hoạt hóa hơn để cho nó sẽ liên kết tốt hơn với xi măng, mà còn tạo phần ngưng tụ của khí hoạt hóa và ưa nước chủ yếu là R-SO_x-R và RSO₃, có xu hướng che phủ toàn bộ bề mặt của cao su được xử lý khi nó ngưng tụ từ pha khí thành pha lỏng, và về cơ bản là cải thiện việc liên kết giữa cao su được xử lý và xi măng.

Ví dụ 7

Ví dụ này minh họa rằng cơ chế để tăng cường độ bền kết dính giữa cao su và xi măng bằng cách sử dụng phần ngưng tụ của khí theo sáng chế là tương tự như của trường hợp áp dụng chất siêu dẻo. Để thể hiện sự tương tự này, ảnh SEM của vữa được hydrat hóa bao gồm bê tông thông thường và chất siêu dẻo, như Ettringite được bộc lộ bởi Plank, và cộng sự được thể hiện trên Fig.12, (Plank, J.; Hirsch, C; "Impact of Zeta Potential of Early Cement Hydration Phases on Superplasticizer Adsorption", Cement and Concrete Research, 2007, 37 (4), 537-542). Bằng cách so sánh ảnh SEM của Fig.8 (hoặc Fig.9) với ảnh của Fig.12, rõ ràng là cả phần ngưng tụ của khí và chất siêu dẻo đều tạo ra các tinh thể kim nhọn tương tự trên bề mặt bê tông. Mong muốn thay thế các chất siêu dẻo đắt tiền hơn bằng phần ngưng tụ của khí, là sản phẩm kèm theo từ việc oxy hóa một phần cao su được phục hồi từ các lớp phế thải để tạo thành bê tông được cao su hóa được cải tiến.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hỗn hợp bê tông bao gồm xi măng và các hạt cao su, mà các hạt cao su này bao gồm các polyme được tạo liên kết ngang bởi các hợp chất lưu huỳnh hữu cơ, các hạt cao su này được oxy hóa một phần sao cho các hợp chất lưu huỳnh hữu cơ trên bề mặt của các hạt được chuyển hóa thành các nhóm chức hoạt hóa bề mặt, mà được chọn từ nhóm bao gồm các sulfoxit ($R-SO-R$), các sulfon ($R-SO_2-R$), các lưu huỳnh trioxit ($R-SO_3$) và các hỗn hợp của chúng, và chất liên kết là phần ngưng tụ của khí, mà được tạo thành bởi việc oxy hóa một phần cao su vụn với sự có mặt của khí oxy, trong đó R là các hydrocacbon trong polyme của các hạt cao su.
2. Hỗn hợp bê tông theo điểm 1, trong đó chất liên kết có mặt với lượng ít nhất là 0,1% khối lượng của hỗn hợp bê tông.
3. Hỗn hợp bê tông theo điểm 2, trong đó chất liên kết dạng lỏng có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 1,0% khối lượng của hỗn hợp bê tông.
4. Hỗn hợp bê tông theo điểm 1, trong đó các hạt cao su có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 20% khối lượng của hỗn hợp bê tông.
5. Hỗn hợp bê tông theo điểm 4, trong đó chất liên kết dạng lỏng có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 3% đến 7,5% khối lượng của hỗn hợp bê tông.
6. Hỗn hợp bê tông theo điểm 1, trong đó hỗn hợp bê tông này khi hóa rắn có độ bền nén ít nhất là 40MPa.
7. Hỗn hợp bê tông theo điểm 1, trong đó hỗn hợp bê tông này khi hóa rắn có độ bền uốn ít nhất là 5,4MPa.
8. Hỗn hợp bê tông theo điểm 1, trong đó hỗn hợp bê tông này khi hóa rắn có độ bền kéo ít nhất là 2,9MPa.
9. Hỗn hợp bê tông theo điểm 1, trong đó hỗn hợp này không chứa chất siêu dẻo.
10. Phương pháp tạo các hạt cao su được oxy hóa một phần và các chất liên kết, mà thích hợp để sử dụng làm các thành phần của bê tông, phương pháp này bao gồm bước gia nhiệt các hạt cao su với sự có mặt của oxy để oxy hóa một phần các hạt cao su, mà bao gồm các polyme được tạo liên kết ngang bởi các hợp chất lưu huỳnh hữu cơ, sao

cho các hợp chất lưu huỳnh hữu cơ trên bề mặt của các hạt được chuyển hóa thành các nhóm chức được chọn từ nhóm bao gồm các sulfoxit ($R-SO-R$), các sulfon ($R-SO_2-R$), các lưu huỳnh trioxit ($R-SO_3$) và các hỗn hợp của chúng, trong đó R là các hydrocacbon trong polyme của các hạt cao su, và để tạo thành phần ngưng tụ của khí, mà có tác dụng làm chất liên kết cho bê tông.

11. Phương pháp theo điểm 10, trong đó phương pháp này còn bao gồm các bước:

(a) gia nhiệt các hạt cao su trong hỗn hợp của oxy và khí trơ tới một nhiệt độ và khoảng thời gian đủ để oxy hóa một phần các hạt cao su và tạo ra sản phẩm phụ ở thể khí;

(b) làm nguội các hạt cao su đã được oxy hóa và sản phẩm phụ ở thể khí; và

(c) thu hồi các hạt cao su đã được oxy hóa một phần và phần ngưng tụ của khí.

12. Phương pháp theo điểm 10, trong đó phương pháp này còn bao gồm các bước:

(a) đưa phần nạp chứa các hạt cao su vụn vào phần trên của thiết bị phản ứng liên tục ở đỉnh hoặc gần với đỉnh với tốc độ đủ để thiết lập thời gian tồn tại cần thiết trong thiết bị phản ứng;

(b) gia nhiệt sơ bộ hỗn hợp khí của không khí và khí trơ tới nhiệt độ đủ để khơi mào và duy trì việc oxy hóa một phần các hạt cao su;

(c) đưa hỗn hợp khí đã được gia nhiệt sơ bộ vào trong phần dưới của thiết bị phản ứng;

(d) rút một phần các hạt cao su đã được oxy hóa một phần khỏi thiết bị phản ứng; và

(e) thu thập phần ngưng tụ của khí từ bộ làm lạnh trên đầu của thiết bị phản ứng.

13. Phương pháp theo điểm 10, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước gia nhiệt các hạt cao su trong hỗn hợp của không khí và nitơ có tỷ lệ thể tích của không khí so với nitơ (A/N) nằm trong khoảng từ 5/1 đến 1/7.

14. Phương pháp theo điểm 10, trong đó phương pháp này bao gồm bước gia nhiệt các hạt cao su tới nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 500°C.

15. Phương pháp theo điểm 10, trong đó phần ngưng tụ của khí bao gồm thành phần hòa tan trong nước và thành phần không hòa tan trong nước.

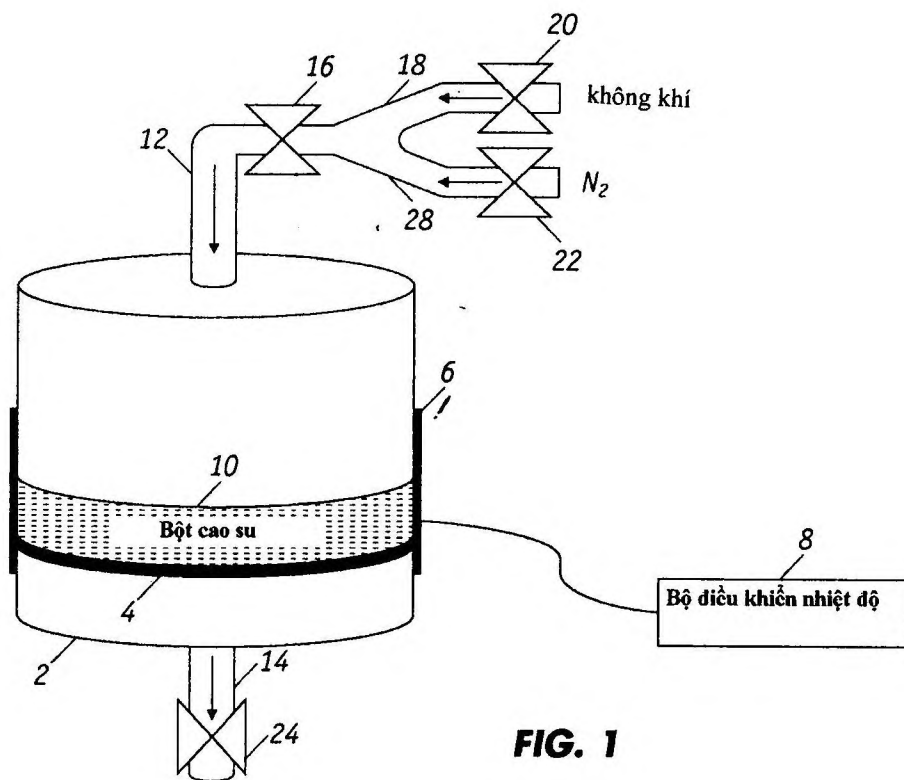


FIG. 1

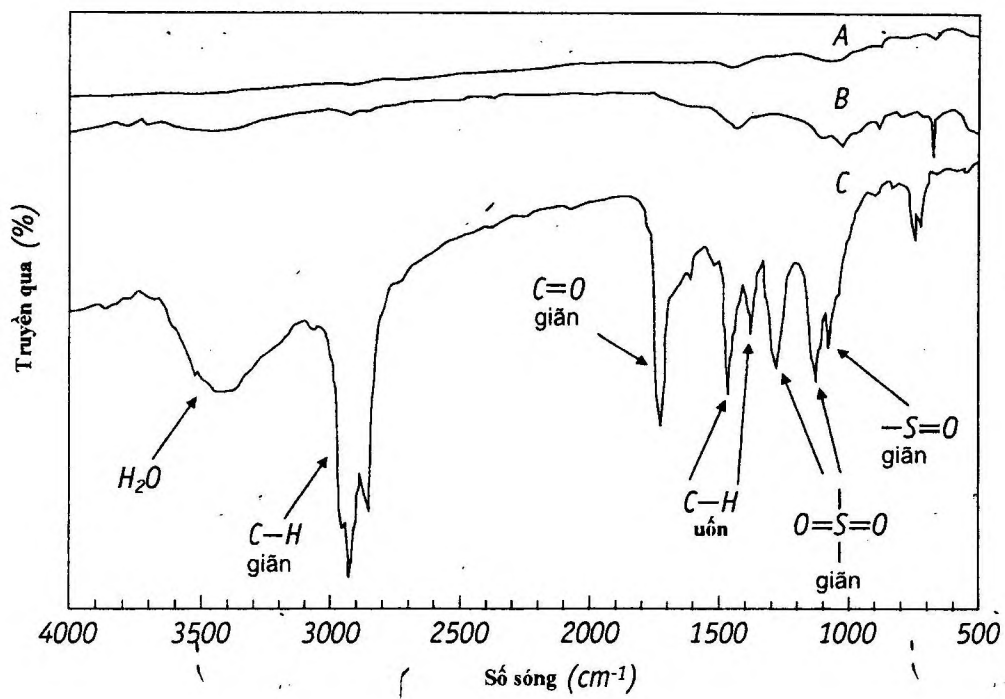


FIG. 2

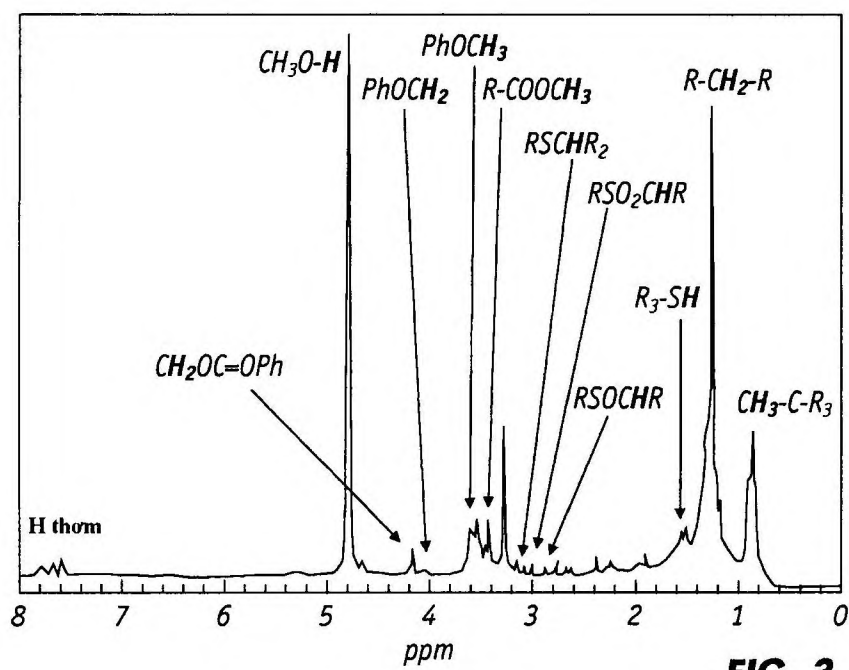


FIG. 3

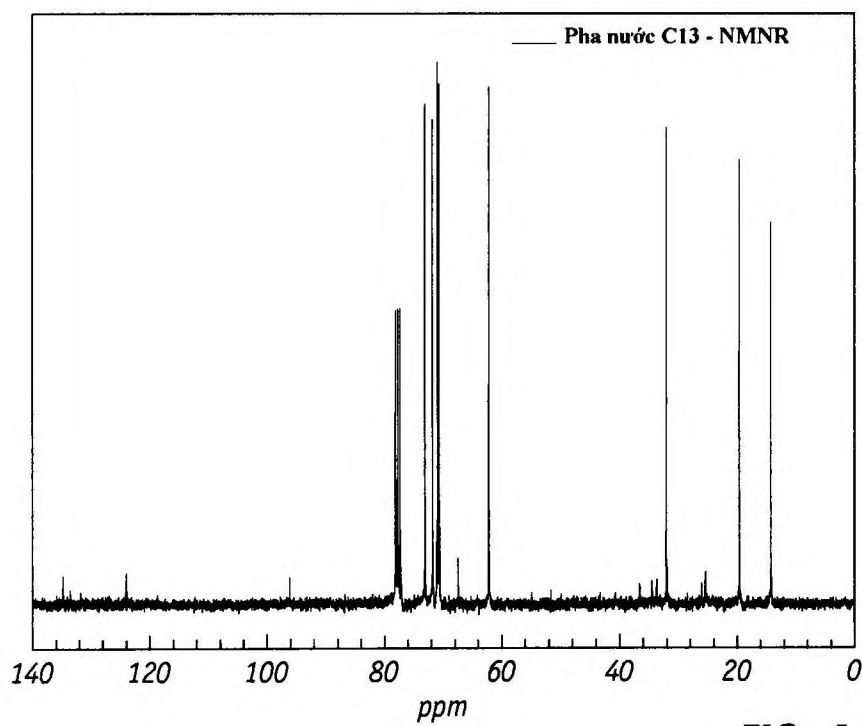
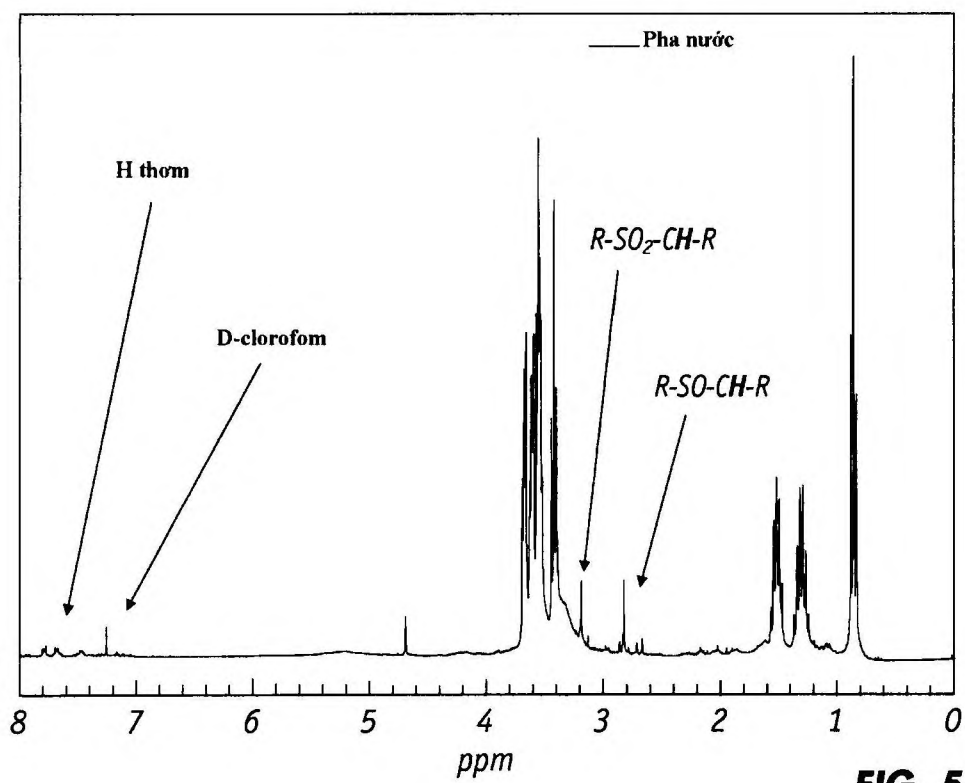
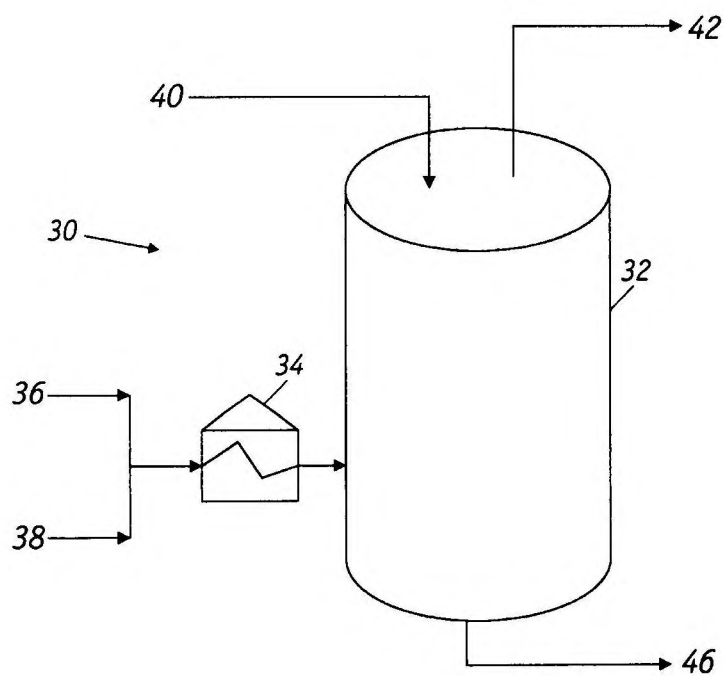
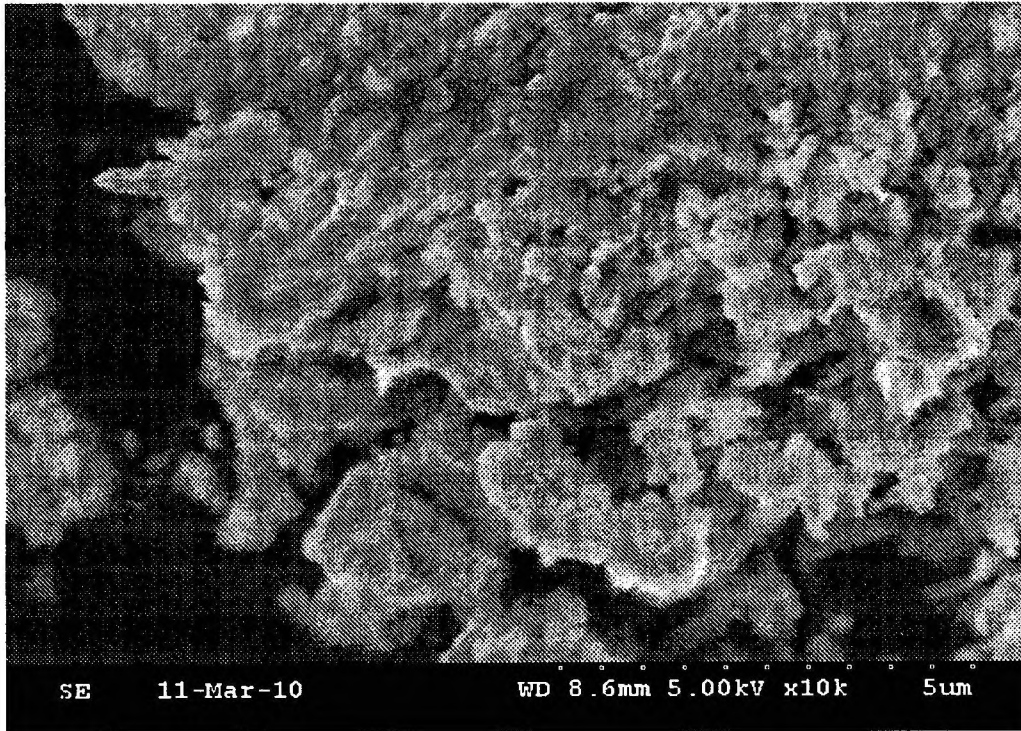
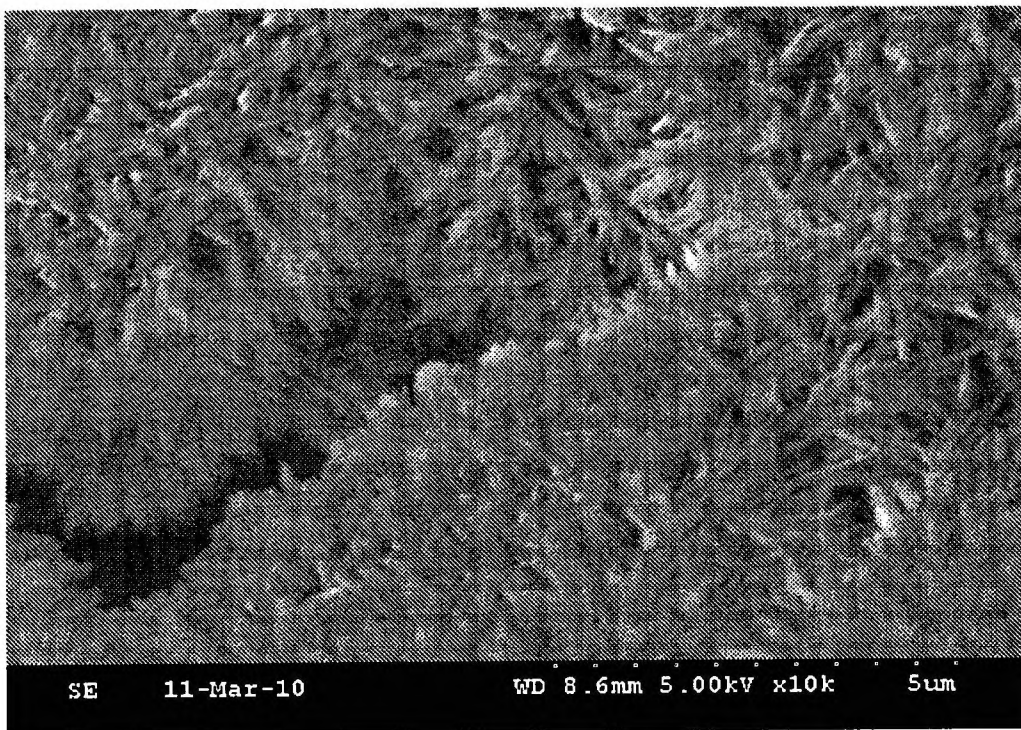
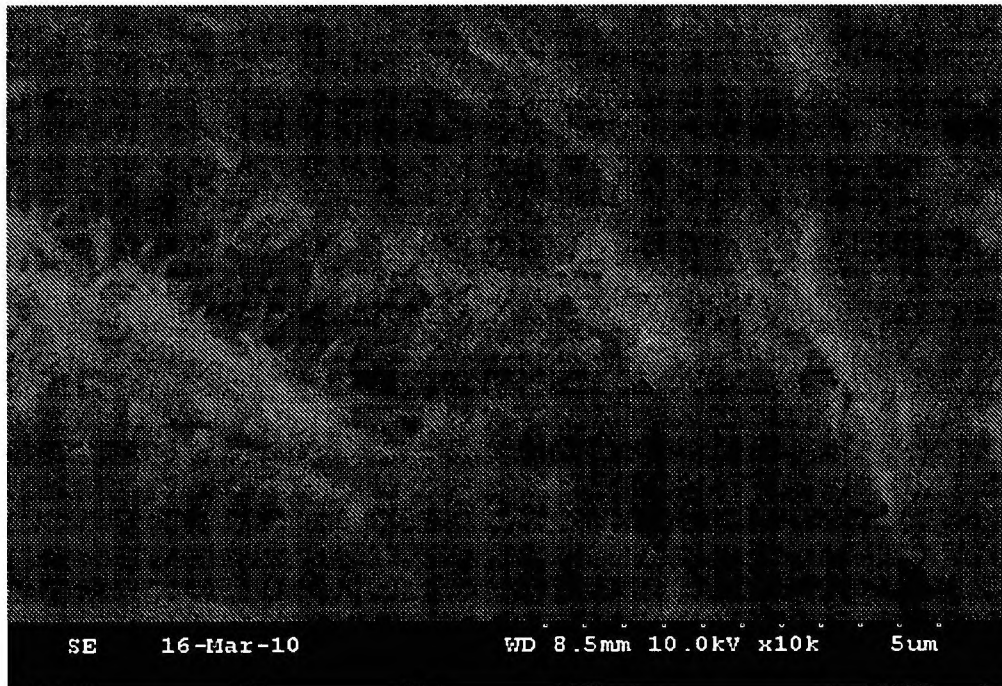
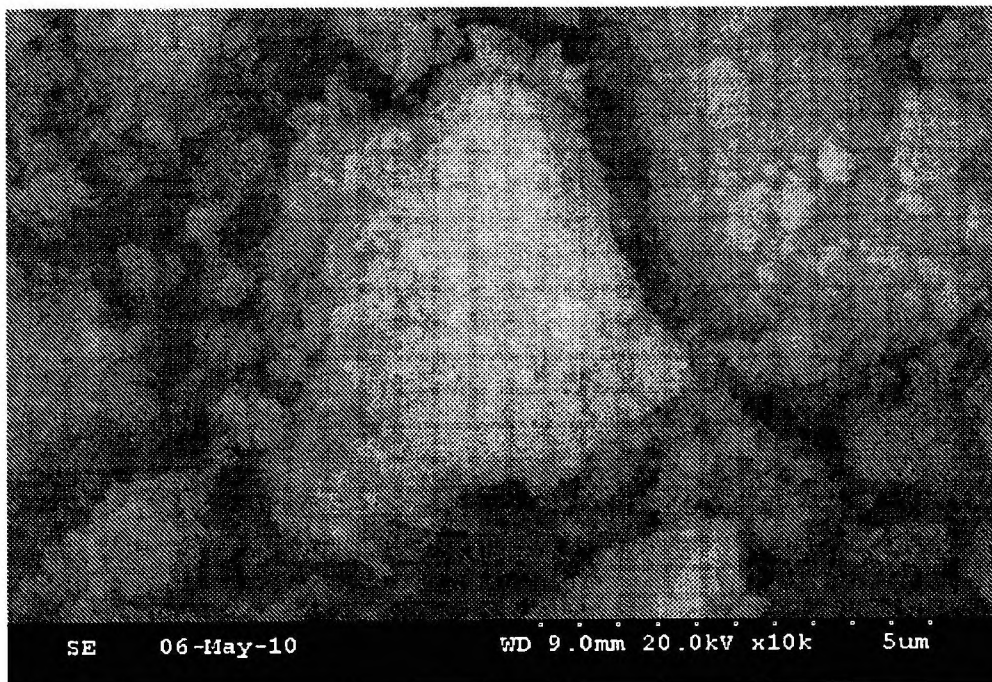
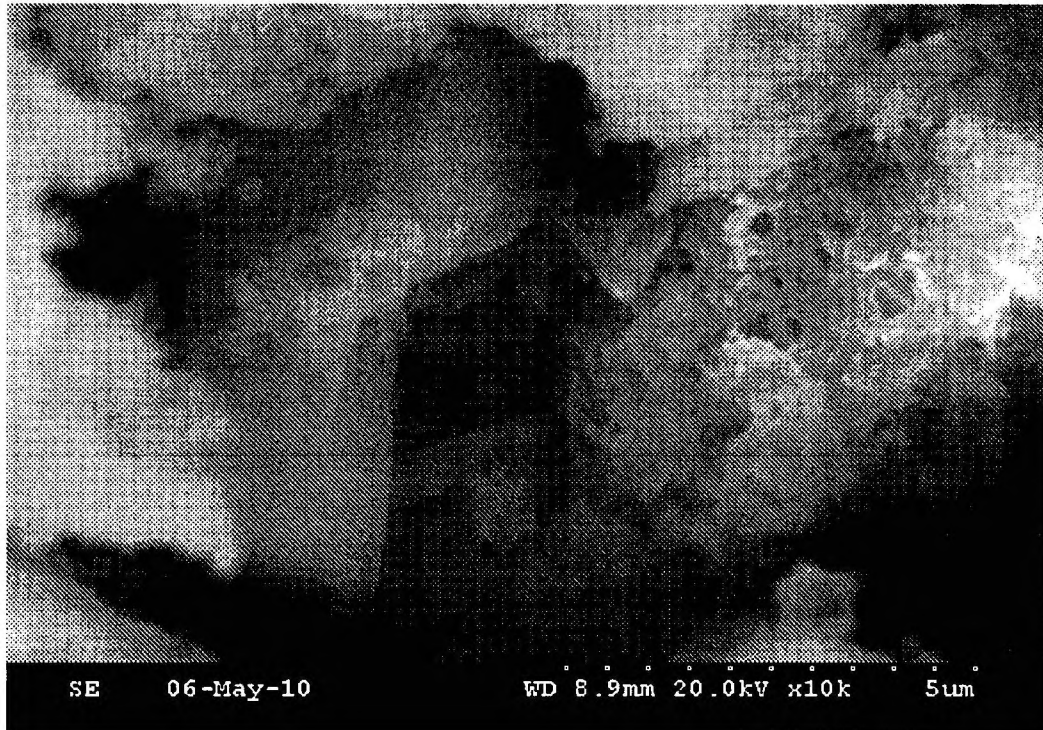
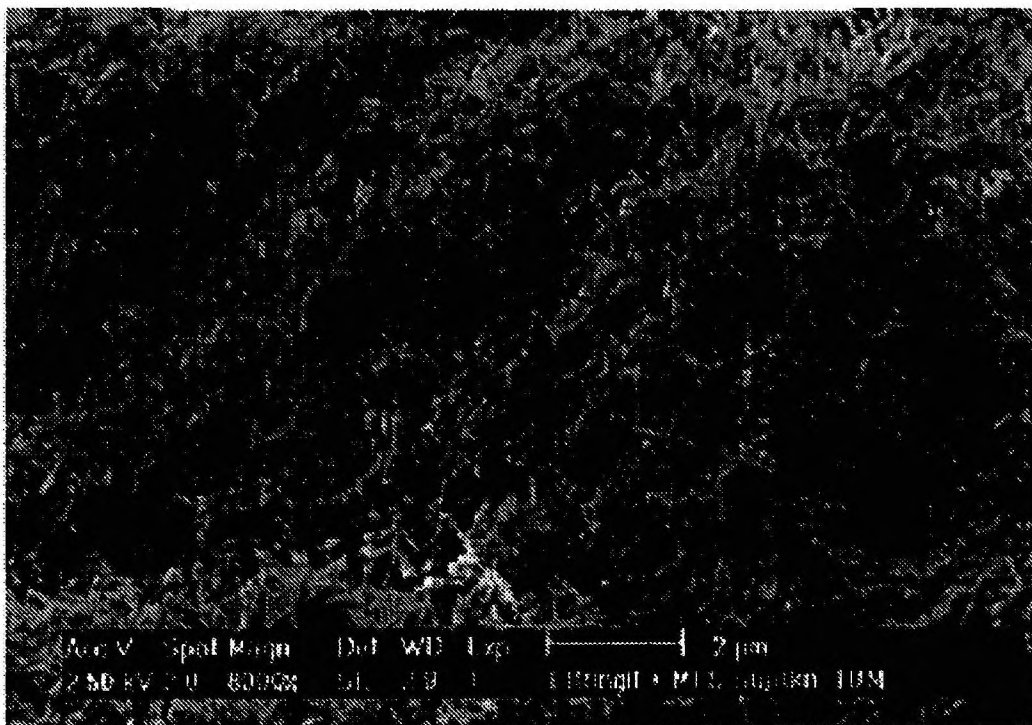


FIG. 4

**FIG. 5****FIG. 6**

**FIG. 7****FIG. 8**

**FIG. 9****FIG. 10**

**FIG. 11****FIG. 12**