

ХИМИЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

В. В. ОВЧИННИКОВ

Казанская государственная архитектурно-строительная академия

CHEMISTRY IN CONSTRUCTION

V. V. OVCHINNIKOV

The important parts of chemistry in construction, such as chemical thermodynamics, the silicates of metals and astringents (bindings) and starting from them – polymers and destruction of constructing materials are presented. A short analysis of these parts about further chemization of construction has been given.

Приведены представления о наиболее важных разделах химии в строительстве, таких, как химическая термодинамика, силикаты металлов и вяжущие на их основе, полимеры и коррозия строительных материалов. Краткий анализ этих разделов заключает прогноз по дальнейшей химизации строительства.

ВВЕДЕНИЕ

Химия и строительство, две обширные и древние области деятельности человека, в течение многих веков развиваются в тесном контакте, взаимопроникая друг в друга. Можно с уверенностью сказать, что характерная особенность строительства – это быстрое освоение и продуктивное использование всего нового, что появлялось в химической науке. Современное развитие строительства трудно представить себе без использования продукции химической промышленности: применения и внедрения новых конструкционных полимерных материалов, пластических масс, синтетических волокон, каучуков, вяжущих и отделочных веществ и многих других полезных продуктов большой и малой химии. Техника строительства реконструируется по направлению не только интенсификации и модернизации самих процессов строительного производства, но и повышения значимости роли химических и физико-химических процессов. Внедрение таких процессов, как склеивание, сварка, формование, – это результат химизации строительства. Использование быстротвердеющих бетонов и растворов стало возможным после тщательного и продуктивного исследования химических реакций их компонентов. Применение вяжущих веществ совершенствуется в ходе изучения процессов, реализующихся при их твердении.

В статье нет возможности подробно остановиться на всех аспектах использования химических веществ и материалов в строительстве, однако некоторые основополагающие разделы строительной химии важно рассмотреть более подробно.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА – ОСНОВА СТРОИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ

Теоретическое обоснование химических проблем, с которыми встречается строитель в практической деятельности, должно основываться на фундаменте физической химии, среди ее методов наиболее важным является химическая термодинамика. Так, химическую термодинамику привлекают для анализа теоретической прочности твердых тел, изучения поверхностных явлений, выполняющих важную роль при решении проблем склеивания, пленкообразования, фазовых и

www.issep.rssi.ru

энергетических переходов. Термодинамический анализ позволяет обосновать направление, по которому протекают процессы гидратации минеральных вяжущих, устойчивость гидратных образований, определяющих прочность бетонов. Знание максимального тепловыделения, равно как и его скорости, необходимо при выборе цемента для гидротехнических и иных видов строительства. Без термодинамического анализа трудно оценить процессы коррозии строительных материалов и их защиты. Термодинамика играет важную роль в подведении теоретического фундамента под многочисленными химическими и физико-химическими процессами в строительном производстве [1].

Напомним, что термодинамика в применении к химии помогает определить возможность осуществления химических реакций и предел их протекания, выход целевых продуктов того или иного взаимодействия, то есть предельно возможную степень превращения реагентов в продукты реакций и сопровождающие их тепловые эффекты (последние, как правило, относят к стандартным условиям: температуре 298 К и давлению в 101 кПа). Пользуясь первым законом термодинамики, проводят расчеты энергетических балансов химических процессов, а с помощью второго и третьего рассчитывают химические равновесия, используя такие важные термодинамические функции, как свободная энергия ΔG^0 , энталпия ΔH^0 и энтропия ΔS^0 .

С помощью термохимических расчетов удаётся определить значения энергии связей между различными атомами. Важно подчеркнуть, что знание этих величин представляет не только научный, но и практический интерес, поскольку позволяет определить количество энергии, необходимой на разрушение (разрыв) и образование тех или иных химических связей в реакции. Применительно к веществам, которые входят в составы строительных материалов, вслед за известными физикохимиками В.И. Бабушкиным и О.П. Мчедловым-Петросяном, длительное время занимавшихся исследованиями в этой области, можно охарактеризовать средние энергии образующих их связей (табл. 1) [1, 2].

Из сопоставления средних значений энергий связи $\text{Ca}-\text{O}$ в вяжущих веществах и их гидратных образованиях следует, что включение молекул воды (гидратация) способствует увеличению энергии этой связи и поэтому энергетически выгодно. К этому следует добавить, что получение силикатов кальция из устойчивых форм SiO_2 и CaO требует затраты энергии и поэтому осуществляется в автоклавах при высокой температуре.

СИЛИКАТЫ МЕТАЛЛОВ И ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Динамичное развитие промышленности потребовало создания высокопрочных, огнеупорных, термостойких строительных материалов. В связи с этим внимание химиков было обращено к силикатам и другим тугоплавким соединениям [3].

Таблица 1. Средние значения энергии связей некоторых минералов

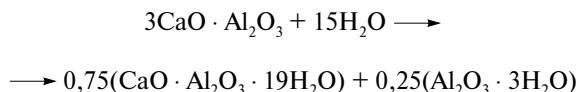
Формула	Связь	Энергия, кДж
CaO	$\text{Ca}-\text{O}$	537,6
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}-\text{O}$	592,5
$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Ca}-\text{O}$	550,6
$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}-\text{O}$	588,3
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}-\text{O}$	651,9
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}-\text{O}$	694,5
SiO_2 (кварц)	$\text{Si}-\text{O}$	443,5

Известно, что свойства соединений связаны главным образом с особенностями строения веществ и типами образующих их химических связей. Поэтому знание особенностей структуры и свойств силикатных и других тугоплавких соединений в различных состояниях (кристаллическом, жидком, стеклообразном и коллоидном) позволит целенаправленно осуществлять процессы их промышленного и лабораторного получения с заранее прогнозируемыми эксплуатационными свойствами.

Основу силикатных соединений составляют неорганические кислородные соединения кремния, включающие в себя тетраэдрическую группу $[\text{SiO}_4]^{4-}$ с силоксановыми (~30% ионности) связями $\text{Si}-\text{O}$ и $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$; причем их характерной особенностью является способность ассоциировать друг с другом, образуя циклические, длинные ленточные, двумерные и слоистые (пространственные) структуры [3].

Атомы Li , Na , K , Be , Mg , Ca , Fe , B , Al , входящие в состав силикатов, связаны с атомами кислорода ковалентно-ионными связями. Состав силикатов усложняется их склонностью к образованию твердых растворов.

Гидратационное твердение минеральных вяжущих материалов – достаточно важный процесс в строительной химии и может служить иллюстрацией того, как необходимо знание химии для понимания сущности реализующихся при этом реакций и осознанного управления ими. Достаточно отметить, что привлечение химических взглядов к теории твердения минеральных вяжущих веществ, равно как и приложение новых физико-химических исследований, позволило продвинуться вперед в изучении этих вопросов [1]. С точки зрения термодинамики процесс сводится к превращению в воде вяжущих веществ, характеризуемых избыточной свободной энергией, в такие соединения или так называемые гидратные новообразования, свободная энергия которых меньше и, следовательно, которые термодинамически более устойчивы. Это положение достаточно наглядно при гидратации трехкальциевого алюмината, свободная энергия ΔG и энталпия процесса ΔH составляют соответственно $-203,4$ и $-357,3$ кДж/моль:



Многие важные стадии сложной картины механизма гидратационного твердения вяжущих веществ изучены достаточно подробно, что позволило установить, что такого рода явления представляют собой совокупность последовательно (во многих случаях и одновременно) протекающих процессов растворения исходных вяжущих материалов с последующим выделением их в виде гидратных соединений.

Следует заметить, что между процессами растворения вяжущих веществ и неорганических солей есть много общего. Так, основные составляющие портландцементного клинкера при растворении в воде диссоциируют: алит ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) и белит ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) на ионы кальция и силикатные ионы, трехкальциевый алюминат ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) на ионы кальция и алюминатные ионы, четырехкальциевый алюмоферрит ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) на ионы кальция, алюминатные и ферритные ионы. Очевидно, что ионы гидратированы в воде в соответствии с обычной схемой растворения, присущей для неорганических труднорастворимых солей. Это дает основания полагать, что обозначения клинкерных минералов в виде окислов носят условный характер, поскольку все вяжущие, за исключением извести, относятся к классу неорганических солей.

Не затрагивая особенностей химической основы получения и технологии мономинеральных низкоосновных вяжущих материалов, таких, как однокальциевый алюминат, пятикальциевый трехалюминат, однокальциевый двухалюминат и др., отметим, что эти процессы, осуществляемые при высокой температуре, характеризуются получением термодинамически неустойчивых, метастабильных фаз, обусловливающих многие практически полезные свойства вяжущих.

В состав цементного камня, образующегося при выкристаллизовании новой фазы из пересыщенных растворов, входят гидросиликаты кальция – основные носители его прочности и долговечности: волокнистые тоберморитоподобные фазы – соединения общего состава $4\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а также гидросиликаты с отношением $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1,7 : 2$.

В настоящее время получены прочные структуры твердения при автоклавной обработке веществ, состоящих не только из атомов кальция, кислорода и кремния, но и из элементов других групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Поэтому проблему твердения минеральных вяжущих можно условно расположить на вершине пирамиды, средней частью и основанием которой служат разделы аналитической, коллоидной, физической химии и кристаллохимии.

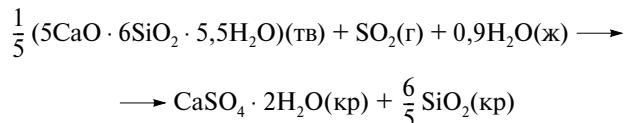
КОРРОЗИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Цементный камень как бетонных, так и иных строительных сооружений не остается неизменным по отношению к окружающей среде – он постепенно в течение определенного периода времени подвергается воздействию и разрушается быстрее, чем природные породы. Именно этот процесс разрушения строительных материалов принято называть коррозией строительных конструкций.

С позиций термодинамики все коррозионные процессы протекают в направлении образования веществ, более стойких (имеющих более отрицательное значение энталпии образования) в данных условиях по сравнению с исходными [1–3]. Таким образом, долговечность строительных материалов определяется их свойствами и агрессивностью окружающей среды. Для оценки возможности протекания реакции коррозии необходимо:

- знание составных частей корродируемого материала – бетона и химического состава окружающей среды;
- написать уравнения всех предполагаемых и протекающих реакций в изучаемой термодинамической системе;
- осуществить собственно термодинамический анализ – по возможности рассчитать изменение энергии Гиббса и констант равновесия. Если константа какого-либо равновесия мала, то есть реакция не осуществляется до конца, то этот процесс можно не принимать во внимание.

Рассмотрим взаимодействие твердого тоберморита с газообразным сернистым газом в присутствии кислорода воздуха и воды:

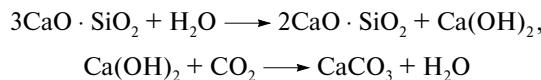


Энергия Гиббса ΔG при $p = 0,1$ МПа и температуре 298 К составляет $-333,8$ кДж/моль, то есть тоберморит в атмосферных условиях термодинамически неустойчив и при достижении в воздухе количества сернистого газа, определяемого равновесным парциальным давлением около 10^{-53} Па, будет подвергаться превращению в двуводный гипс. Так же проводят расчеты для взаимодействия составных частей цементного камня и бетона с углекислым газом и сероводородом. Данные по расчету реакций карбонизации цементного камня приведены в табл. 2 [4].

Аналогично можно оценить возможность взаимодействия составных частей цементного камня и бетона в средах с различным значением рН.

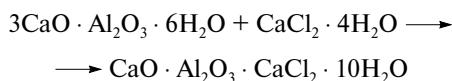
Наиболее часто процесс разрушения строительных материалов и конструкций происходит под действием воды, которая проникает в тело бетона различным

образом, и, двигаясь в его порах, растворяет и гидролизует кальцийсодержащие минералы с вымыванием гидрата окиси кальция, как это показано на примере процесса гидролиза трехкальциевого силиката – алита. На открытых поверхностях вода испаряется, а гидроокись кальция подвергается действию углекислого газа и приводит к образованию труднорастворимого углекислого кальция:



Основные случаи коррозии бетона вызваны в основном действием на него растворов солей, содержащихся в природных и промышленных водах. Большое разнообразие химических веществ, находящихся в водной среде, которая соприкасается с бетоном, не позволяет дать полную классификацию соединений по их агрессивному действию на бетон, однако приближенное деление по характеру коррозионных процессов возможно. Так, коррозионное действие кислот тем сильнее, чем более растворимы их кальциевые соли. Из-за этих причин даже достаточно слабая уксусная кислота относится к сильно агрессивным средам по отношению к бетону.

В бетоне, как правило, процессы осложняются возможностью образования более сложных соединений. В частности, при действии хлористого кальция на бетон хлорид-ион будет связываться гидроалюминатами кальция и образовывать гидрохлоралюминаты кальция по схеме



Возможное направление химических процессов, определяемое большей или меньшей термодинамической устойчивостью образующихся соединений, имеет большое значение для строительства. Например, введение поташа в цементное тесто понижает температуру замерзания раствора. Таким образом, добавка K_2CO_3 должна способствовать карбонизации гидроокиси кальция, являясь так называемым переносчиком углекислого газа в цементном камне. Включение в строительные растворы или бетоны солей, которые не связываются в

труднорастворимые соединения, допустимо только после тщательного анализа возможных химических процессов и их последствий.

Особый вид коррозии возникает при действии на бетон природных вод, содержащих сульфаты. В сооружениях, находящихся под действием агрессивных вод с сульфатами кальция, магния и натрия, разрушение проявляется в виде разбухания и искривления конструктивных элементов, происходит не только удаление составляющих из объема цементного камня, но, наоборот, образуются новые соединения, объем которых превышает объем твердой фазы компонентов цементного камня.

Эти и многие другие процессы могут служить иллюстрацией того, как реакции, вызывающие разрушение бетона, могут приводить и к торможению процессов коррозии за счет образования труднорастворимых продуктов.

Обследование сооружений, находящихся в различных условиях действия внешней среды и построенных из разных материалов, показывает, что они далеко не вечны. Химические и физико-химические процессы на их поверхности с окружающей средой или внутренние процессы, протекающие между составляющими цементного камня, между поровой жидкостью и заполнителем приводят к разрушению его монолитности и преждевременному выходу сооружений из строя. Поэтому тщательное изучение возможных процессов коррозии и разработка способов предупреждения коррозии – важная проблема как химиков, так и строителей.

ПОЛИМЕРЫ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Синтетические полимерные материалы стали применять в строительстве сравнительно недавно, не более 50–60 лет, однако они по праву заняли достойное место в этой области из-за своей используемости в конструкционных прочных материалах, применения в качестве связующих, в дорожных покрытиях, тепло- и гидроизоляторов [4]. Важными свойствами синтетических пластмасс являются их химическая стойкость, водонепроницаемость и стойкость к микроорганизмам. Широкое применение в строительных конструкциях получили стекло- и древесные пластики, полимербетоны, пенополиэтилен как отделочный материал. Несмотря на

Таблица 2. Результаты расчетов реакций карбонизации составных частей цементного камня и бетона

Уравнение реакции	ΔG , кДж/моль	Равновесные значения p_{CO_2} , Па
$\frac{1}{5}(5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O})(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г}) \longrightarrow \text{CaCO}_3(\text{тв}) + \frac{6}{5}\text{SiO}_2(\text{тв})$	-47,3	$10^{-3,3}$
$\frac{1}{3}(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г}) \longrightarrow \text{CaCO}_3(\text{тв}) + \text{Al}(\text{OH})_3(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-79,1	$10^{-8,8}$
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г}) \longrightarrow \text{CaCO}_3(\text{тв}) + 2\text{Al}(\text{OH})_3(\text{тв}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-97,8	$10^{-12,6}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г}) \longrightarrow \text{CaCO}_3(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-74,9	$10^{-8,1}$

различные области использования строительных пластмасс, можно сформулировать некоторые основные требования, относящиеся ко всем перечисленным материалам. Прежде всего это высокая долговечность и достаточная механическая прочность. Внимание к этим характеристикам обусловлено тем, что молекулярная решетка принадлежит к самым непрочным, а энергия разрыва связей между атомами в органических соединениях значительно меньше, чем в молекулах большинства неорганических соединений, применяемых в качестве строительных материалов (см. табл. 1). Этим обусловлена невысокая температура, при которой возможны эксплуатация пластмасс, а также их подверженность процессам окислительной деструкции, приводящим к изменению как физико-химических, так и технических показателей полимерных материалов. Под этим подразумеваются так называемые процессы старения полимерных материалов.

Широкое применение в дорожных покрытиях получили полимерцементные бетоны – затвердевшие смеси цемента и полимера с наполнителями или без них. Как показано выше, составляющие цемента, вступая в химическое взаимодействие с водой, образуют цементный камень, соединяющий частицы наполнителя в монолит. Полимер, будучи равномерно распределен в бетоне, улучшает сцепление цементного камня с наполнителем и отдельных цементных зерен между собой.

На основе бутадиенового и хлоропренового синтетических каучуков были разработаны составы латексцементных бетонов (полимерцементные бетоны, содержащие полимер в виде латекса). Бетоны, содержащие синтетические латексы и эмульсии регенерированного каучука, применяют для изготовления дорожных и аэродромных покрытий. К основным полимерным связующим относят также поливинилацетатные эмульсии, дивинилстирольные, дивинилнитрильные и карбоксилатные латексы и латекс сополимера винилиденхлорида с винилхлоридом. В качестве стабилизаторов смесей водных дисперсий полимеров с цементом часто используют казеин, кальцинированную соду, по-таш, метилцеллюлозу. Роль наполнителей в бетонах могут выполнять кварцевая мука и песок, искусственные пески, крошка известняка и скальных пород [1, 4].

В последнее время особую популярность приобрели лакокрасочные материалы, а также различные полимерные материалы в качестве разнообразных защитных и декоративных покрытий. Полимерное связующее должно обеспечивать достаточную твердость, необходимую эластичность, повышенную износостойкость и гидравлическую устойчивость. Поэтому направление исследований в этой области связано зачастую с исследованиями кинетики отверждения термопластичных, в частности полиуретанов и феноксисмолов [6], продуктов очистки эпоксидных полимеров, используемых для покрытий [7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткое рассмотрение некоторых вопросов химизации строительства заставляет задуматься о перспективах ее развития: будут ли в дальнейшем интенсивно развиваться процессы внедрения новейших достижений химии в строительное дело, получат ли развитие физико-химические методы контроля качества строительных материалов, как может осуществляться подобное развитие? Оценивая накопленный опыт можно полагать, что достойное место среди конструкционных материалов займут стеклопластики, теплоизоляционные и отделочные полимерные материалы, которые могут значительно изменить как технологию строительства, так и облик сооружений. Введение в строительные материалы и композиции новых типов металл- и элементоорганических низко- и высокомолекулярных соединений может придать свойства негорючести и микробостойкости, сочетания прочности и эластичности. Активнее следует применять изделия из небьющегося стекла, прозрачные материалы и новые кляющие и лакокрасочные композиции с высокой адгезией к бетону и металлу. По-прежнему высок спрос на металлоконструкции, использование прочных и легких сплавов. Сочетание различных неорганических и органических материалов должно привести к созданию новых видов стеклопластиков, бетонов, армированных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ратинов В.Б., Иванов Ф.М. Химия в строительстве. М.: Стройиздат, 1969. 198 с.
2. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.: Госстройиздат, 1965. 205 с.
3. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М.: Высш. шк., 1988. 399 с.
4. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. М.: Высш. шк., 1989. 382 с.
5. Иванов А.М., Алгазинов К.Я., Мартинец Д.В. Строительные конструкции из полимерных материалов. М.: Высш. шк., 1978. 238 с.
6. Гучинов В.А., Бажева Р.Ч., Лигидов М.Х. и др. // Лакокрасочные материалы. 1999. № 1. С. 38–39.
7. Чалых А.Е., Пименова В.П., Шодэ Л.Б. и др. // Там же. № 6. С.10–12.

Рецензент статьи Г.В. Лисичкин

Виталий Витальевич Овчинников, доктор химических наук, профессор кафедры химии Казанской государственной архитектурно-строительной академии. Область научных интересов – термохимия, структура и реакционная способность элементоорганических соединений. Автор 170 публикаций.