



УДК 541.11

Л.И. Лаптева, В.В. Овчинников

СТРОИТЕЛЬСТВО И ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Химия и строительство - две обширных и древних 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. В силу этих причин, 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 не только по направлению интенсификации и модернизации самих процессов строительного производства, но и по направлению повышения значимости роли химических и физико-химических процессов. Внедрение таких процессов, как склеивание, сварка, формование - это результат химизации строительства. Быстротвердеющие бетоны и растворы стали возможны за счет тщательного и продуктивного исследования химических реакций их компонентов, а применение вяжущих веществ совершенствуется в ходе изучения процессов, реализующихся при их твердении.

В настоящей 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, оперирующей многими методами, среди которых химическая термодинамика является наиболее важным. Так, химическая термодинамика привлекается для анализа теоретической прочности твердых тел, изучения поверхностных явлений, выполняющих важную роль при понимании проблем склеивания, пленкообразования, фазовых и энергетических переходов. Термодинамический анализ позволяет также обосновать механизмы протекания процессов гидратации минеральных вяжущих и устойчивость гидратных образований, от которых зависит 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 читателям, что термодинамика в применении к химии помогает определить возможность осуществления химических реакций и предел их протекания, выход целевых продуктов того или иного взаимодействия, т.е. предельно возможную степень превращения реагентов в продукты реакций и сопровождающие их тепловые эффекты (последние, как правило, стараются относить к стандартным условиям: температура 298 К и давление 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°), энтальпия (ΔH°) и энтропия (ΔS°).

Таблица

Средние энергии связей (кДж) некоторых минералов

Формула	Связь	Энергия
CaO	Ca—O	537,6
Ca(OH) ₂	Ca—O	592,5
3CaO*2SiO ₂	Ca—O	550,6
3CaO*2SiO ₂ *1,17H ₂ O	Ca—O	588,3
CaSO ₄ *0,5H ₂ O	Ca—O	651,9
CaSO ₄ *2H ₂ O	Ca—O	694,5
SiO ₂ (кварц)	Si—O	443,5



С помощью термодинамических расчетов удается определить 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 физико-химиками В.И.Бабушкиным и О.П.Мчедловым-Петросяном, в течение длительного времени занимавшихся исследованиями в этой области, можно охарактеризовать средние энергии образующих их связей (табл. 1) [1,2].

Из сопоставления средних значений энергии связи Са-О 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 SiO₂ и СаО требует затраты энергии и поэтому осуществляется в автоклавах при высокой температуре.

Силикаты металлов и вяжущие материалы

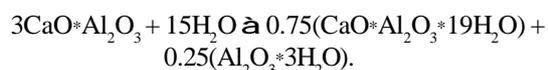
Динамичное развитие промышленности потребовало создания высокопрочных, огнеупорных, термостойких строительных материалов. В связи с этим, особое внимание химиков было обращено к силикатам и другим тугоплавким соединениям [3]. Известно, что свойства соединений связаны, главным образом, с особенностями 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 [SiO₄]⁴⁻ с силоксановыми (~ 30% ионности) связями Si-O и Si-O-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 и др., входящие в состав силикатов, связаны с атомами кислорода ковалентно-ионными связями. Состав силикатов усложняется их склонностью к образованию твердых растворов. Под конституцией понимают структуру веществ, наличие в решетке определенных группировок атомов или ионов, природу и прочность связей в решетке, способность элементов решетки вступать в реакции и замещаться другими элементами. Конституция силикатов трактовалась прежде в свете

алюмоосновной и алюмокислотной теорий. Согласно первой из них, утверждалось, что все силикаты, содержащие металлы, являются солями различных кремниевых кислот.

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 к теории твердения минеральных вяжущих веществ химических воззрений, 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, характеризующихся 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 энтальпия процесса ΔH составляют, соответственно, -203.4 и -357.3 кДж/моль:



Следует заметить, что между процессами растворения вяжущих веществ и неорганических солей имеется много общего. Так, основные составляющие порландцементного клинкера при растворении в воде диссоциируют: алит (3СаО*SiO₂) и белит (2СаО*SiO₂) - на ионы кальция и силикатные ионы, трехкальциевый алюминат (3СаО*Al₂O₃) - на ионы кальция и алюминатные ионы, четырехкальциевый алюмоферрит (4СаО*Al₂O₃*Fe₂O₃) - 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 носит 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 другие, отметим лишь, что эти процессы, осуществляемые при высокой температуре, характеризуются получением термодинамически неустойчивых, метастабильных фаз, обуславливающих многие практически полезные свойства вяжущих.

В состав цементного камня, образующегося при выкристаллизовывании 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 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1.7 \div 2$.

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. В силу этих причин, 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 подвергается воздействию и разрушается быстрее, чем природные породы. Именно этот процесс разрушения строительных материалов принято называть "коррозией строительных конструкций".

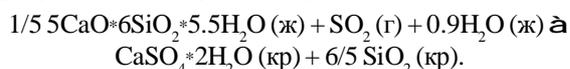
С позиций термодинамики все коррозионные процессы протекают в направлении образования веществ, более стойких (имеющих более отрицательное значение энтальпии образования) в данных условиях по сравнению с исходными [1-3]. Таким образом, долговечность строительных материалов определяется их свойствами и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

а) знание составных частей корродируемого материала - бетона и химического состава окружающей среды;

б) написать уравнения всех предполагаемых и имеющих место реакций в изучаемой термодинамической системе;

в) осуществить собственно термодинамический анализ - по возможности рассчитать изменение энергии Гиббса и констант равновесия, описанных в п.б) реакций. Если константа какого-либо равновесия очень мала, т.е. реакция не осуществляется до конца, то этот процесс можно не принимать во внимание.

Например, рассмотрим взаимодействие твердого тоберморита с газообразным сернистым газом в присутствии кислорода воздуха и воды:



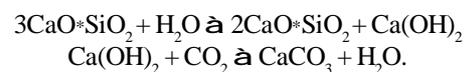
Энергия Гиббса (ΔG) при $p=0.1$ МПа и температуре 298 К составляет -333.8 кДж/моль; т.е. тоберморит в атмосферных условиях является термодинамически неустойчивым и при достижении в воздухе количества сернистого газа, определяемого равновесным парциальным давлением около 10^{-53} Па, будет подвергаться превращению в двухводный гипс.

Таким же образом проводят расчеты для взаимодействия составных частей цементного камня

и бетона с углекислым газом и сероводородом [4].

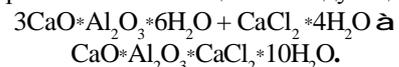
Аналогично можно оценить возможность взаимодействия составных частей цементного камня и бетона в средах с различным значением pH.

Наиболее часто процесс разрушения строительных материалов и конструкций осуществляется 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 гидроксид кальция подвергается действию углекислого газа и приводит к образованию труднорастворимого углекислого кальция.



Основные случаи коррозии бетона вызываются, в основном, действием на него растворов солей, содержащихся в природных и промышленных водах. Большое разнообразие химических веществ, находящихся в водной среде, соприкасающейся 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. В силу 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 следующей схеме:



Обследование сооружений, находящихся в самых различных условиях действия внешней среды и построенных из разных материалов, показывает, что они далеко не вечны. Химические и физико-химические процессы, осуществляющиеся 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 - это 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 в силу своей используемости в конструкционных прочных материалах, применения в качестве связующих, в дорожных покрытиях, тепло- и гидроизоляторов [4]. Важными свойствами синтетических пластмасс (часто в отличие от природных) является их химическая стойкость, водонепроницаемость, стойкость к микроорганизмам. Широкое применение в строительных конструкциях получили стекло- и древесные пластики, полимербетоны, пено- и сотовые пластики как отделочный материал. Несмотря на 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.). Этим обусловлена невысокая температура, при которой возможна 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 наполнителей. Как было 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.

В последнее время особую популярность приобрели лакокрасочные материалы, а также различные полимерные материалы в качестве разнообразных защитных и декоративных покрытий. В этом отношении 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 феноксиэпоксидных смол [6], продуктов очистки эпоксидных полимеров, используемых для покрытий [7], и многое другое.

Заключение

Весьма 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 имеющийся накопленный опыт, можно полагать, что достойное место среди конструкционных материалов займут стеклопластики, теплоизоляционные и отделочные полимерные материалы, которые могут значительным образом 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 биостойкости, сочетания прочности и эластичности. Активнее должны применяться изделия из небьющегося стекла, прозрачные материалы и новые клеящие 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. Внедрение в строительную практику элементов химической кибернетики, автоматических устройств для анализов, рентгеноструктурного и газового анализов позволит прогнозировать долговечность изделий, конструкций и элементов зданий и сооружений с учетом длительного воздействия на них разнообразных агрессивных сред и разрабатывать эффективную защиту от последних.

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.: Высшая школа, 1988. - 399 с.
4. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1989. - 382 с.
5. Иванов А.М., Алгазинов К.Я., Мартинец Д.В. Строительные конструкции из полимерных материалов. М.: Высшая школа, 1978. - 238 с.
6. Гучинов В.А., Бажева Р.Ч., Лигидов М.Х., Флоев В.З., Микитаев А.К. //Лакокрасочные материалы. 1999. №1. - С. 38-39.
7. Чалых А.Е., Пименова В.П., Шодэ Л.Б., Бусыгин В.Б., Иваненко О.И., Цейтлин Г.М. //Лакокрасочные материалы. 1999. № 6. - С.10-12.