

К ВОПРОСУ РАСЧЕТА ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЦЕМЕНТНОМ КАМНЕ

ЮХНЕВСКИЙ П. И., ШИРОКИЙ Г. Т.

Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь

Для целенаправленного управления процессами структурообразования и твердения в цементном камне с добавками актуальной задачей является определение энергетических характеристик исследуемых систем, в частности, тепловых эффектов химических реакций ΔH_f и стандартных энтальпий образования $\Delta H_{f,298}^o$ индивидуальных новообразований. В тех случаях, когда продукты реакции могут быть представлены разными соединениями, что наблюдается при гидратации алюминатных и силикатных фаз портландцемента, с помощью термохимических расчетов удастся установить, какая из реакций в данных условиях предпочтительнее и как изменить эти условия, чтобы получить конечные продукты заданного качества. Для установления сложной картины гидратационного твердения вяжущих с химическими добавками важно установить, протекают ли процессы как параллельные, последовательные или последовательно-параллельные, а также каковы промежуточные стадии реакций.

Энтальпии (теплоты) образования исходных минералов цемента и продуктов его гидратации приведены в справочной литературе [1]; задача сводится к определению энтальпии образования органо-минеральных соединений, т.е. продуктов взаимодействия минералов портландцемента с химическими добавками пластификаторами.

По результатам обобщенного анализа молекулярно-структурного строения действующих веществ известных нам добавок, пластификаторы могут быть классифицированы как вещества, состоящие из молекул, имеющих неполярную гидрофобную и полярную, возможно ионизированную функциональную группу (табл. 1) [2].

Таблица 1

Активные группы добавок пластификаторов

Наименование пластификатора	Продукт, обуславливающий пластифицирующий эффект	Ионогенные группы	Неионогенные группы
Сульфитно-дрожжевая барда, лигносульфонаты технические модифицированные	лигносульфонаты щелочных и щелочноземельных металлов	Ph-O^- , R-COO^- , R-CH_2- SO_3^-	Ar- R-
Упаренная последдрожжевая барда	аминокислоты	$-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$	R-
Оксифенолы	полиоксифеноляты	Ph-O^-	Ar-
Аминофенолы	арилоксиды в щелочной среде ароматические аминогруппы	Ph-O^- Ar-NH_2	Ar-
Сульфонаты фенолоформальдегидной смолы	фенолят-анионы алкилсульфонаты	Ph-O^- R-CH_2- SO_3^-	Ar- R-
Суперпластификаторы С-3, С-4, СМФ	арилсульфонаты, алкилнафталинсульфонаты	Ar-SO_3^-	Ar-
Суперпластификаторы 10-03, 30-03, М-1	арилсульфонаты меламинасульфонаты	Ar-SO_3^- R=SO_3^-	Ar-
Карбоксилаты фенолоформальдегидной смолы (ПО-2)	фенолят-анионы арилкарбоксилаты щелочных металлов	Ph-O^- Ar-COO^-	Ar-
Пластификатор адипиновый щелочной ПАЩ	карбоксилаты щелочных металлов	R-COO^- R-COOH	R-
Нитросоединения ароматические и нитроспирты щелочные	щелочные соли нитроновой кислоты, нитроэфиры	R- CH=NO_2^- R $-\text{CH}_2-\text{ONO}$	R-
Гиперпластификаторы	карбоксилаты	Ar-COO^- R-COO^-	Ar- R-

Примечание — Ar– ароматический радикал; Ph– фенил; R – органический радикал.

Как установлено нами [3], в процессе гидратации алита и образования тоберморитового геля C-S-H молекулы добавок пластификаторов закрепляются в межслоевом пространстве гидросиликатов кальция, вытесняя оттуда молекулы воды и образуя органосиликатные фазы. В результате такой замены гидросиликатная структура цементного камня частично теряет упругие свойства, что отражается в снижении модуля упругости бетона с добавками пластификаторами. Также по данным [4] адсорбция полинафталинсульфонатов натрия (ПНС) на C₃A идет одновременно с фазообразованием и намного больше, чем на гидроалюминатах. Из двух конкурентных процессов: C₃A + SO₄²⁻ + H₂O и C₃A + R-SO₃Na + H₂O преимущественно протекает последний с образованием интеркаляционных структур гидроалюминатов кальция, когда молекулы ПАВ встраиваются в кристаллическую решетку гидроалюмината, вытесняя молекулы воды. С увеличением молекулярной массы ПАВ в новообразованиях растет содержание гидратной воды и элементарных звеньев ПНС.

Чтобы предсказать возможности образования той или иной органической фазы цементного камня с химическими добавками, необходимо знать энтальпию ее образования и записать химическую реакцию. Для ее определения существуют экспериментальные и расчетные методы. Экспериментальные являются наиболее точными, но не всегда применимы и требуют больших затрат. Расчетные методы включают квантово-химические (метод Хартри-Фока, теория функционала плотности DFT, композитные методы и др.), методы сравнительного расчета и основанные на принципе аддитивности [5].

Полуэмпирические (AM, PM и др.), неэмпирические методы высокого уровня (HF, MP2) и методы теории функционала плотности предсказывают значения энтальпии образования с большой точностью. Специально для термодинамических расчетов в последние несколько десятилетий был разработан ряд аппроксимационных методов, из которых наиболее известны методы семейств Gaussian-n (Gn), CBS (Complete Basis Set), Weizmann-n (Wn), HEAT (High-accuracy extrapolated ab initio thermochemistry) и ccCA (correlation consistent composite approach), в которых расчет высокого уровня аппроксимируется серией расчетов более низкого уровня с целью достичь высокой точности в предсказании термодинамических характеристик системы.

Наиболее распространёнными и доступными пакетами квантово-химических программ являются GAMESS, HyperChem и MOPAC. Каждый из этих пакетов включает набор различных неэмпирических и полуэмпирических методов. Ранее нами [6] проведены квантово-химические расчёты структурных, электронных и энергетических характеристик макромолекулы полиметиленафталинсульфонатного суперпластификатора С-3 и пластификатора ЛСТ в зависимости от степени поликонденсации. Расчёты проводились с помощью программного пакета PC GAMESS [7]. Полученные расчётные характеристики для полиметиленафталинсульфонатов и лигносульфонатов приведены в таблице 2.

Для термохимических расчетов в термодинамике силикатов широко используют методы, основанные на принципе аддитивности [8]. Аддитивные методы основаны на предположении, что величина физико-химического свойства (например, энтальпии образования или сублимации) может быть представлена как сумма вкладов отдельных фрагментов (групповых вкладов). Значения групповых вкладов определяются на основе имеющихся экспериментальных значений.

Для расчета неизвестных значений энтальпий образования гидросиликатов кальция применяют способ Коттрелла (связевых эквивалентов), основанный на средних энергиях связей кристаллических тел по уравнению

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} = \sum n, E + \sum \Delta U_{\text{возг}} + \sum \Delta U_{\text{дис}} \quad (1)$$

где $\sum n, E$ – сумма средних энергий связи между атомами в молекуле соединения, кДж/моль;

$\sum \Delta U_{\text{возг}}$ – энергия возгонки твердых элементов, из которых образуется соединение (Si, Ca, Al и т.д.);

$\sum \Delta U_{\text{дис}}$ – энергия диссоциации газообразных молекул, из которых образуется соединение (O_2 , H_2 и т.д.).

Таким образом, для приближенных расчетов считают, что теплота образования сложной молекулы составляется аддитивно из теплот (или энергий) образования всех имеющихся в молекуле связей.

Значительное улучшение качества расчета энтальпий образования аддитивными методами достигается при укрупнении структурного элемента молекулы от атома до связи – метод связевых эквивалентов, а в особенности до группы – метод групповых эквивален-

тов [9]. Сущность метода состоит в том, что допускается равенство долей энергии отдельных структурных групп (оксидов, ионов, насыщенных молекул и т.д.) в одинаковых по структуре и принадлежащих к одной системе соединениях. Энтальпию образования соединения рассчитывают по формуле

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} = \sum D_i \quad (2)$$

где D_i – доля энергии отдельных структурных единиц.

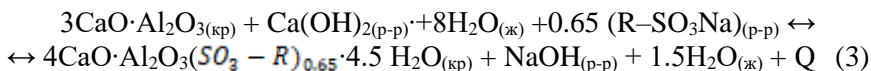
Метод применим для расчета энтальпии образования гидроалюминатов кальция, гидросульфалюминатов и гидрокарбоалюминатов кальция [9].

Таблица 2

Свойства полиметиленафталинсульфонатного суперпластификатора С-3 в зависимости от степени поликонденсации

Полиметиленафталинсульфонатный суперпластификатор С-3				Лигносульфонаты ЛСТ		
Степень поликонденсации, n	Теплота образования, Кдж/моль, H_f	Размер молекулы, R нм	Дипольный момент, D	Теплота образования, Кдж/моль, H_f	Размер молекулы, R нм	Дипольный момент, D
1.	-510,91	0,590	6,50	-1363,05	1,256	4,701
2.	-942,61	0,965	7,77	-2356,75	2,400	15,94
3.	-1368,80	1,529	9,36	-3495,89	3,270	21,51
4.	-1788,70	1,953	16,00	-4637,8	4,147	22,77
5.	-2187,31	2,229	15,93	-5786,28	4,953	30,33
6.	-2611,74	2,354	25,23	-6923,29	5,599	32,08
7.	-3051,06	2,906	20,92	-8053,6	6,406	31,78
8.	-3480,34	3,093	27,97	-9301,19	6,812	32,03
9.	-3904,43	3,474	29,69	-10547,1	7,358	30,23
10.	-4235,00	4,033	29,09	-11648,4	7,348	40,51
11.	-4634,74	4,009	22,77	-12582,2	9,249	43,11
12.	-5182,68	4,157	25,97	-	-	-
13.	-5620,00	5,393	27,78	-	-	-
14.	-6032,16	5,932	26,19	-	-	-
15.	-6479,26	6,109	22,81	-	-	-
16.	-6903,22	6,540	23,93	-	-	-
17.	-7502,12	5,140	25,80	-	-	-

Используя данные работы [4] запишем (с некоторыми допущениями) реакцию взаимодействия C_3A и ПНС в щелочной среде (для ПНС с $n=4$)



Чтобы определить тепловой эффект реакции, необходимо определить энтальпию образования новой органоминеральной фазы. Поскольку данные в литературе отсутствуют, воспользуемся методом структурной аналогии [9] и рассчитаем энтальпию образования $C_4AH_{4.5}$. За аналог примем C_3AH_6 , а в качестве структурных единиц CaO , Al_2O_3 и H_2O . Тогда согласно [9] рассчитаем энтальпию образования $C_4AH_{4.5}$

$$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4.5H_2O_{(кр)} \rightarrow 4CaO_{(кр)} + Al_2O_{3(кр)} + 4.5 H_2O_{(кр)} \quad (4)$$

$$\Delta H_{f,C_4AH_{4.5}}^{\circ} = \sum D_3 = 4(-635.09) + (-1675.69) + 4.5 (-298.85) = -5560.88 \text{ кДж/моль} \quad (5)$$

Для сравнения, энтальпия образования C_3AH_6 по справочным данным $\Delta H_f^{\circ} = -5545.47$ кДж/моль, а рассчитанная этим методом $\Delta H_f^{\circ} = -5374.06$ кДж/моль, т.е. ошибка составляет 3 %.

Теперь учтем 0,65 элементарного звена ПНС [6] в продукте реакции (3).

По данным табл.2 энтальпия образования добавки ПНС для степени поликонденсации $n=4$ составляет $\Delta H_f^{\circ} = -1788.70$ кДж/моль. Тогда $0,65 \cdot (-1788.70) = -1162.7$ кДж/моль, а суммарная энтальпия органоминеральной фазы с добавкой ПНС составит $\Delta H_f^{\circ} = -723.58$ кДж/моль и тепловой эффект реакции (4) $\Delta H_r = -417.18$ кДж/моль. Реакция экзотермическая.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин // -Л.: Химия, 1978. – 392 с.
2. Юхневский, П.И. О влиянии химического строения солей нитроновых кислот и анион-радикалов семихинона на свойства цементных композиций /П.И. Юхневский//Строительная наука и техника, –2006. –№3. – с.30–36
3. Юхневский, П.И. О модели структуры гидросиликатного геля и влиянии химических добавок пластификаторов /П.И. Юхневский,

В.М. Зеленковский, В.С. Солдатов// Строительная наука и техника. –2013.–№1. –с.25-29

4. Вовк, А.И. Гидратация трехкальциевого алюмината C_3A и смесей C_3A – гипс в присутствии ПАВ: адсорбция или поверхностное фазообразование? /А.И. Вовк// Коллоидный журнал. 2000, т.62, №1. –с.31-38

5. Хурсан С.Л. Сопоставительный анализ теоретических методов определения термодинамических характеристик органических соединений//Вестник Башкирского университета. 2014.т.19. №2. – с.395-401

6. Юхневский, П.И. Определение структурных и энергетических характеристик молекул пластифицирующих добавок С-3 и ЛСТ в зависимости от степени поликонденсации// Технологии бетонов, 2010, №1-2. –с.33-35

7. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz I.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Yengen I.H., Koseki S. / J. Comput. Chem., –1993. –v.14. –№7, –p.1347–1363

8. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. –4 –изд. –М., Стройиздат, 1986. –406 с

9. Мчедлов-Петросян, О.П. О роли структурной аналогии и стехиометрии при термодинамическом исследовании силикатов/ О.П. Мчедлов-Петросян, В.И. Бабушкин// Кристаллография, т.6, вып.6, 1961. –с.933-936

STUDY ON THE BEHAVIOR AND MECHANISM OF ACCELERATED AGING OF POLYUREA COATING UNDER XENON LAMP

*LYU PING, CHE KAIYUAN, ZHANG YUE,
ZHANG CHUNYAN, CHENYANG*
Qingdao University of Technology
Qingdao, China

Abstract : In this paper, the surface properties, mechanical properties, microstructure and chemical composition of polyurea coating under Xenon lamp for 1000 h was investigated, these aging behavior were characterized and aging mechanism was analyzed through SEM and FTIR. The results indicated that the tensile strength, tear strength only showed a slight decrease after aging for 1000h while contact angle and