

## THE FORMS OF WATER CONNECTION IN SILICATE COMPOUNDS AND BUILDING MATERIALS

K. Sasnauskas , H. Elzbutas & D. Palubinskaitė

To cite this article: K. Sasnauskas , H. Elzbutas & D. Palubinskaitė (1999) THE FORMS OF WATER CONNECTION IN SILICATE COMPOUNDS AND BUILDING MATERIALS, *Statyba*, 5:2, 100-107, DOI: [10.1080/13921525.1999.10531443](https://doi.org/10.1080/13921525.1999.10531443)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/13921525.1999.10531443>



Published online: 26 Jul 2012.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 52

---

## VANDENS RYŠIO FORMOS SILIKATINIUIOSE JUNGINIUIOSE IR STATYBINĖSE MEDŽIAGOSE

K. Sasnauskas, H. Elzbutas, D. Palubinskaitė

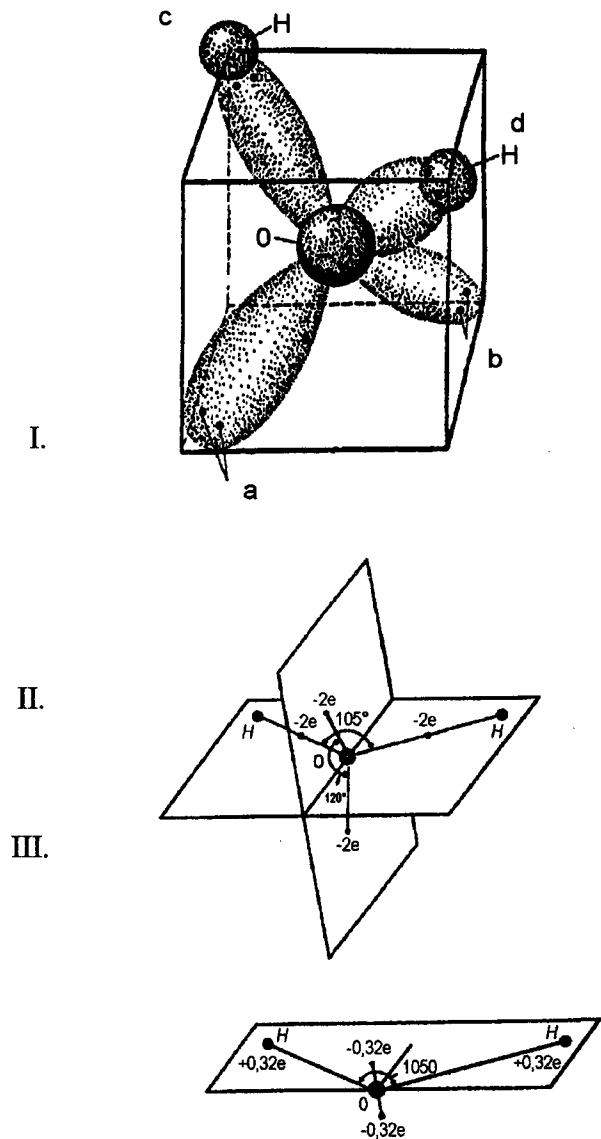
### 1. Įvadas

Tarp medžiagos bei gaminio savybių ir jų vidinės sandaros yra tiesioginis ryšys. Žinant šią priklausomybę galima paveikus medžiagos struktūrą išgauti tam tikras mechanines-stiprumines, fizikines-chemines ir kt. savybes. Nustatyta, kad keičiant silikatinių junginių sintezės arba statybinių medžiagų gamybos sąlygas, galima atitinkamų vidinių procesų eigą – kinetiką, kristalizaciją, polimerizaciją, kristalocheminę sandarą – nukreipti prognozuojama linkme kartu darant įtaką pagrindinėms gaminių charakteristikoms.

Neorganinių, tarp jų ir silikatinių medžiagų chemijoje *vandeniui* tenka svarbus vaidmuo. Kuriant bei apdorojant statybines medžiagas daugelyje procesų vandens poveikis būna esminis, jis pasireiškia įvairiose gamybos stadijose ir įvairiais būdais. Pvz., vandens ir rišliosios medžiagos santykis hidratacijos, rišimosi, kietėjimo, korozijos, difuziniuose ir kituose procesuose dažnai lemia medžiagos bei gaminio pagrindines savybes. Todėl pastaruoju metu vandens struktūrai ir ryšio formoms silikatiniuose ir statybiniuose medžiagose skiriamas vis didesnis dėmesys ir atliekami nuodugnesni tyrimai [1, 2, 3].

### 2. Vandens struktūra

Vandens molekulėje esantis deguonies atomas L sluoksnyje turi 6 elektronus, o du vandenilio atomai K sluoksnyje turi po vieną elektroną. Padėtyse c ir d yra po vieną protoną, nuo kurio spinduliuoja teigiamieji elektriniai krūviai, kurie gali pritraukti vieno atomo elektronų poros neigiamąjį krūvį. Jungties ryšio būvyje  $H_2O$  molekulėje šalia abiejų rišliųjų elektronų porų tarp O ir H yra dvi nesurištųjų (vienišos) elektronų poros, kurios yra a ir b padėtyse. Nuo jų sklinda neigiamieji elektros krūviai – jėgos, kurios sulaiko, t. y. pritraukia prisiartinančias teigiamąsias daleles (1 pav.).

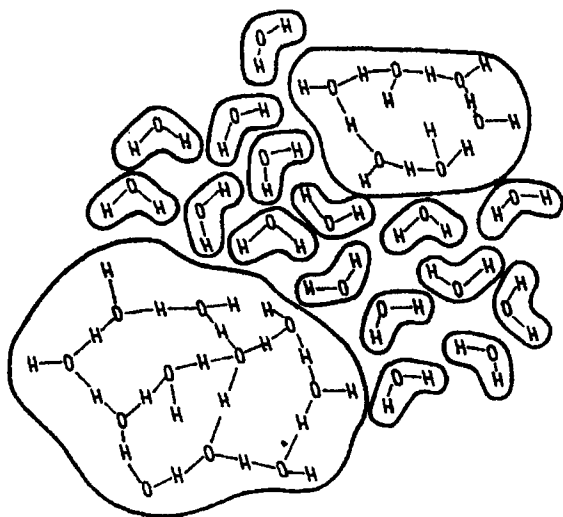


1 pav. I – tetraedrinis vandens molekulės struktūrinis modelis. Elektronų pasiskirstymas vandens molekulėje: II – pagal Dunkaną ir Pople'ą (1953), III – pagal Rawlinsoną (1951)

Fig 1. I – Tetrahedral structural model of a water molecule. Distribution of electrons in a water molecule: II – according to Duncan and Pople (1953), III – according to Rawlinson (1951)

Dėl tokios protonų ir elektronų sandaros susidaręs tetraedrinis vandens molekulės statinys turi asimetrinį krūvių pasiskirstymą, t. y. neigiamųjų krūvių masės centras nesutampa su teigiamųjų krūvių masės centru ir susidaro dipolis. To pasekmė yra didelė vandens dielektrinė konstanta ( $DK=78,54$  esant  $25^{\circ}\text{C}$ ). Vandens molekulės geometriniai matmenys yra: atstumas tarp branduolių O–H  $0,0958$  nm; tarp H–H  $0,163$  nm; molekulinis spindulys  $0,138$  nm; ryšio kampas, t. y. abiejų H branduolių su viduriniame taške esančiu O atomu  $104^{\circ}27'$ , t. y. H–O–H.

Nustatyta, kad skysta vandens struktūra susidaro dėl vandenilinių ryšių – tiltų. Vandenilinė jungtis atsiranda tarp jungtinių molekulių, kurios sudarytos iš vandenilio ir didelį elektroninį neigiamumą turinčių elementų: fluoro, deguonies, azoto. Vandenyje susidaro ryšys O–H...O, t. y. kai gretimų vandens molekulių du deguonies atomai yra sujungiami vieno vandenilio atomo (2 pav.).



2 pav. Vandens klasterinio modelio schema, t. y. atskirų molekulių ir tinklinės sandaros mišinys (pagal Nemethy ir Scheraga)

Fig 2. Schematic clustered model of water in liquid state, ie mixture of separate molecules and networked structure (according to Nemethy and Sheraga)

Vandenilinė jungtis – tai iš dalies kovalentinė ir iš dalies elektrostatinė trauka tarp vienos molekulės vandenilio atomo (kuris molekulėje traktuojamas beveik kaip grynas protonas) ir kitos molekulės: fluoro, deguonies arba azoto laisvosios elektronų poros. Molekulių junginiai, kuriuos jungia vandenilinė jungtis, vadinami asociacijomis. Vandens molekulės labiausiai asocijuotos  $+ 4^{\circ}\text{C}$  ( $277\text{K}$ ) temperatūroje, ir tuomet vandens tankis yra didžiausias. Vandenilinės

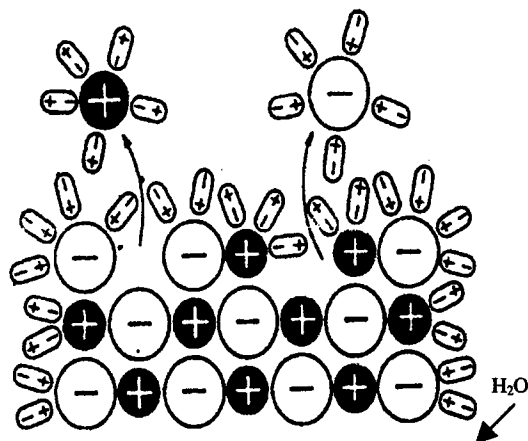
jungtys yra silpnos. Jų ryšio energijos kitimo intervalas –  $13\text{--}34$  kJ/mol. Vandenilinės jungties savybė skystame vandenyje yra tokia, kad jai lengviau išsilenkti, negu nutrūkti.

Dėl vandenilinių jungčių susidaro vandens molekulių agregatai  $(\text{H}_2\text{O})_n$  [4]. Kylant temperatūrai asociacijos lygis mažėja.

### 3. Hidratacija

Įvairūs jonai nevienodai yra linkę hidratuotis, t. y. sąveikauti su vandeniu. Vienu jonų hidratacija ryški, o kiti hidratuojasi menkai arba visai nesihidratuoja. Vieni jonai vandens struktūrą stabilizuoja, o kiti gali aktyviai ją ardyti.

Hidratuojantis jonams susidaro jonų hidratai arba akvakompleksai. Elektrolitams disocijuojant vandenyje susidarę jonai dėl elektrostatinių jonų dipolių tarpusavio sąveikos yra apgaubiami vandens molekulių. Jonų dydis ir krūvis lemia hidratiniame apvalkale sujungtų vandens molekulių skaičių ir jungties ryšio stiprumą. 1N tirpaluose nustatyti šie hidratacijos skaičiai, t. y. sujungtas arba kaimynystėje esantis vandens molekulių kiekis:  $\text{Mg}^{2+}\text{--}14$ ;  $\text{Ca}^{2+}\text{--}10\text{--}12$ ;  $\text{Sr}^{2+}\text{--}8$ ;  $\text{Ba}^{2+}\text{--}4$  [2, 4]. Kristalų jonų geba hidratuotis, t. y. apsigaubti  $\text{H}_2\text{O}$  molekulėmis, traktuojama kaip tirpimo proceso varomoji jėga.



3 pav. Joninio kristalo hidratacija vandenyje

Fig 3. Hydration of an ionic crystal in water

Vandens savybė tirpinti medžiagas yra aiškinama didele dielektrine skvarba ( $\epsilon \approx 81$  esant  $20^{\circ}\text{C}$ ). Remiantis Kulono dėsnio dviejų pakrautų dalelių tarpusavio sąveikos jėga vandenyje yra 81 kartą mažesnė negu ore arba vakuume, kai  $\epsilon = 1$ . Dėl to bet kurios medžiagos, esančios vandenyje, sąveikos jėgos tarp atominių branduolių teigiamųjų krūvių ir neigiamųjų

mųjų elektronų sumažėja 81 kartą. Šiuo atveju vidinių tarpmolekulinių ryšių energijos nepakanka ir dėl šiluminio judėjimo poveikio medžiagos dalelės nuosekliai pereina į tirpalą – hidratuojasi (3 pav.).

Dėl didelio vandens molekulių poliaringumo jame gerai tirpsta druskos ir junginiai iš poliarinių molekulių: cukrus, alkoholis ir pan.

Vandens molekulė, veikiamą tirpale esančio jono, t. y. jo elektrinio lauko, ne tik orientuojasi jono atžvilgiu pagal lauko kryptį, bet ir deformuojasi. Be to, polines molekules supa elektrinis laukas, kuris gali poliarizuoti gretimas daleles. Jos turi vadinamąjį permanentinį (nuolatinį) dipolinį momentą.

Vanduo neorganiniuose junginiuose bei mineraluose įvairių autorių klasifikacinėse schemose apibūdinamas gana schematiškai ir prieštarinčiai.

#### 4. Vandens ryšio formų tyrimas ir identifikavimas

Tiriant vandenį ir jo ryšio formas medžiagose yra taikomi įvairūs fizikiniai-cheminiai metodai:

1. Terminiai metodai. Pvz., termogramose endo- ir egzoeftai yra veikiami fizikinių-cheminių, daugeliu atvejų ir medžiagos masės kitimų.
2. Cheminiai metodai sunkiau pritaikomi, nes reikia užtikrinti, kad substancijoje neįvyktų struktūrinių pokyčių.
3. Rentgenodifrakcine analize yra nustatomos O atomų erdvinės padėtys.
4. Neutronų atlenkimo analize nustatoma H atomų erdvinė padėtis. Taikant paskutinius du metodus, gaunami tikslūs duomenys apie vandens molekulės arba OH – grupės padėtį gardelėje.
5. Branduolinis magnetinis rezonansas. Priklausomai nuo H atomų ryšio pobūdžio fiksuojami skirtingi rezonanso dažniai.
6. Dielektriniai matavimai kartu su kitais metodais suteikia vertingos informacijos nustatant vandens dielektrinės skvarbos ( $\epsilon$ ) bei nuostolių ( $tg\delta$ ) kitimus.
7. Viena tinkamiausių šiuo atveju yra infraraudonųjų spindulių, t. y. IR spektroskopija. Spektuose fiksuojami absorbciniai banginiai skaičiai skirtingoms vandens ryšio formoms yra skirtingi.

Dabartiniu metu diskutuojama dėl kelių *vandens ryšio formų* įvairiuose junginiuose, jas detaliau aptaria O. Heningas [5].

Remiantis skirtingomis dehidratavimo temperatūromis vanduo gali būti skirstomas:

1. Įgertasis, t. y. laisvasis vanduo užpildo dideles poras ir kaitinant iki 105°C temperatūros lengvai pašalinamas.
2. Adsorbcinis vanduo – įsitvirtina medžiagos mikrodalelių paviršiuje. Pašalinamas temperatūrai pakilus daugiau kaip 200°C.
3. Ceolitinis vanduo. Pvz., sukietėjusio cemento dalelių, KHS (kalcio hidrosilikatų), molių tarp sluoksnyje. Pašalinamas 50–300°C temperatūroje.
4. Konstitucinis vanduo yra sujungiamas hidratuojantis rišliosioms medžiagoms, cementui ir pan. Pašalinamas 200–1000°C temperatūroje.
5. Absorbciskai sujungtas vanduo. Pvz., dehidratuoto cemento skilimo produktuose – kapiliaruose absorbciskai sujungtas vanduo sunkiai pasišalina prieš sukepent cemento skilimo produktams. Pašalinamas, kai temperatūros aukštesnės kaip 800°C.

Čia pateikti kaitinimo metu pašalinamo vandens temperatūros intervalai yra apytiksliai ir prieštarinčiai, nes skirtingoms medžiagoms gali būti skirtingi. Pvz., chemiskai sujungtas vanduo lygiagrečiai gali šalintis temperatūrose, kai dar ne visai pasišalinęs adsorbcinis vanduo.

Derivatografiniai tyrimai patvirtino, kad šalinantis paskutiniams vandens likučiams energijos tenka sunaudoti daugiau. Šie vandens likučiai pašalinami apytikriai 500°C temperatūroje. Todėl, pvz., esant tarp sluoksniui vandeniui, remiantis vien temperatūra, kuri būtina jam pašalinti, negalima spręsti apie vandens ryšio formas.

K. Heide, E. L. Vysočanskis, L. B. Cimermanis [5, 6] teigia, kad jeigu vanduo yra poringojo kūno kapiliarų sorbcinių jėgų poveikio lauke, tai jo entropija skirsis nuo laisvojo vandens entropijos, ir tai nulemta vandens molekulių sutankinimo laipsnio sorbcinio lauko jėgomis. Taigi vandens struktūrų (chemiskai sujungto, sorbciskai sujungto ir esančio garų pusiausvyros fazėje) kitimo ir susidarymo procesas yra fazių entropijos kitimo priežastis. Nurodoma, kad formulėse sujungto ir adsorbciskai sujungto vandens entropija ir spindulių dydžio kriterijai yra skirtingi ir naudojami kaip skiriamieji rodikliai.

Junginiuose sujungtasis vanduo dar skirstomas į:

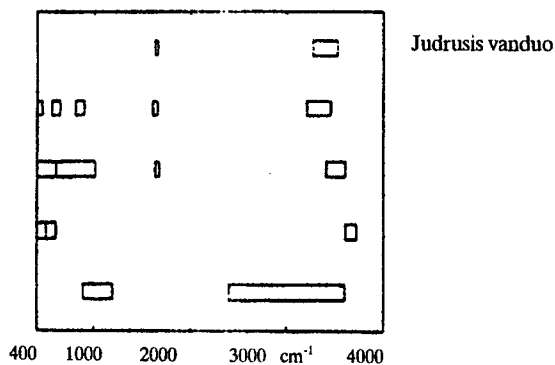
1. Hidroksilinių vandenį (pvz.,  $Ca(OH)_2$ ).
2. Hidratinių-kristalizacinių vandenį (pvz.,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ).

Skylant kristalhidračiams, K. Heide vandenį dar skirsto į tokias grupes:

1. Jų skilimo metu struktūrai įtakos neturintis kristalinis vanduo.
2. Gardelinis vanduo. Jam skylant gardelės struktūra šiek tiek deformuojasi.
3. Struktūrą lemiantis – koordinacinis vanduo. Gardelės struktūra persitvarko – pakinta.

Siūloma schema, kuria remiantis, atsižvelgiant į vandens ryšio formas kietose medžiagose, vanduo gali būti suskirstytas į 5 grupes:

1. Judrusis vanduo (laisvasis, adsorbcinis, kapiliarinis, tarp sluoksniu vanduo), pvz., ceolituose.
2. Kristalinis vanduo (gardelinis vanduo), pvz.,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
3. Kompleksinis vanduo (akvokompleksai), pvz.,  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ .
4. OH-grupės (kaip vanduo čia suprantamos ir OH-grupės, kai jos pateikiamos suminėse formulėse, t. y. interpretuojamos kaip  $\text{H}_2\text{O}$ ):
  - a) su gardelėje fiksuota padėtimi (vyraujant heteropolinei jungčiai), pvz.,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,
  - b) sujungtas su centriniu atomu (vyraujant kovalentinei jungčiai), pvz.,  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ .
5. Junginiai su oksoniu, t. y.  $\text{H}_3\text{O}^+$  jonais, pvz.,  $[\text{H}_3\text{O}]^+ [\text{NO}_3]^-$ . Kadangi statybinėse medžiagose – portlandcemente vyrauja bazinė terpė, ši grupė silikatinėms medžiagoms nebūdinga.



4 pav.  $\text{H}_2\text{O}$  ir OH-grupių absorbcinės sritys

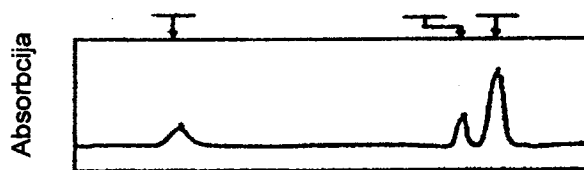
Fig 4. Absorption areas of IR of the  $\text{H}_2\text{O}$  and OH-groups

4 pav. pateikta junginiuose įvairiai sujungtų vandens molekulių ir OH-grupių IR absorbcijos sritys – banginiai skaičiai. Vandens ryšio formų nustatymą apsunkina IR absorbcijos sričių sutapimas.

Tarp 2 ir 3 grupių griežtą ribą sunkoka nustatyti, todėl abi grupės gali būti traktuojamos kaip konstitucinis vanduo (4 pav.).

#### 4.1. Judriojo vandens IR absorbcija

Atsižvelgiant į *izoliuotos*, t. y. artimos garų būviui, vandens molekulės charakteristikas (t. y. kai nėra jokio kaimyninių molekulių poveikio) ir į elektronų pasiskirstymą molekulėje, laisvųjų bei sujungtųjų vandens molekulių, t. y. OH-grupių, yra išskiriami šie pagrindiniai švytavimai [5]:



5 pav. Pagrindiniai vandens molekulių švytavimai

Fig 5. Principal oscillations of water molecules

Pirmojo švytavimo metu kinta dipolio momentas vidurinės ašies kryptimi, kurią atitinka absorbcinis banginis skaičius  $3658 \text{ cm}^{-1}$ . Jis žymimas kaip simetrinis valentinis švytavimas  $\nu_s\text{-OH}$ .

Antrasis – vandens molekulės deformacinis švytavimas, žymimas  $\delta\text{-OH}$  ir yra  $1595 \text{ cm}^{-1}$ .

Trečiasis švytavimas apibūdinamas kaip antisimetrinis valentinis švytavimas ir žymimas  $\nu_{as}\text{-OH}$ . Jis sukelia dipolio momento kitimą ir absorbuojamas, kai  $3756 \text{ cm}^{-1}$  (6 pav. 1 eil.).

Izoliuotai vandens molekulei pereinant į *kondensuotą* vandens arba ledo būvį, dėl vandenilinių jungčių poveikio susikuria vandens molekulių asociacija. Šių klasterinių, t. y. molekulių grupių  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_4$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_8$ , nesąveikaujančių su tų pačių molekulių grupėmis, struktūrų dydis kylant temperatūrai mažėja nuo kelių šimtų molekulių esant  $0^\circ\text{C}$  iki 1–2 molekulių esant  $370^\circ\text{C}$ .

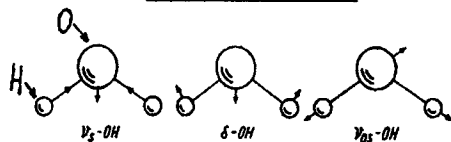
Kietoje substancijoje esant judriųjų vandens molekulių, yra fiksuojamos šios absorbcinės sritys:

$\nu\text{-OH}$  apie  $3400 \text{ cm}^{-1}$  (platus),

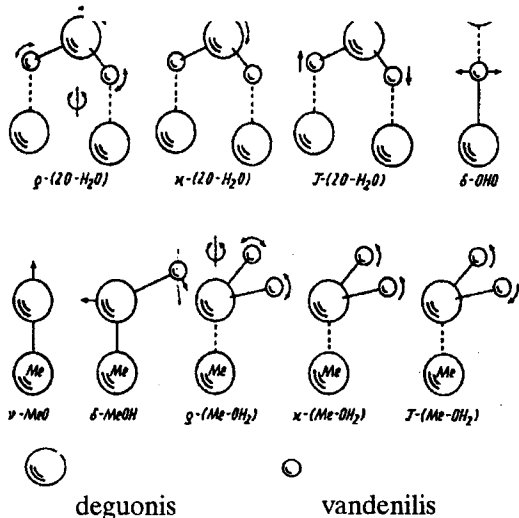
$\sigma\text{-HOH}$  apie  $1630 \text{ cm}^{-1}$  (intensyvumas nedidelis).

Jas užfiksavus galima numatyti apie daug vandens turintį junginį, pvz., aluminathidratą –  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ . Šių hidratų struktūroje yra tarp sluoksnių, kuriuose yra įsiterpęs vanduo.

### Vandens molekulė



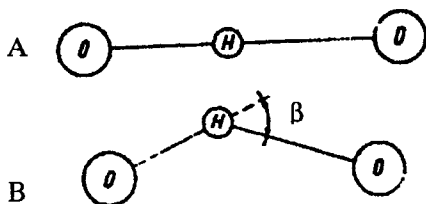
### Sujungtasis vanduo ir OH-grupės



6 pav. Laisvųjų ir sujungtųjų vandens molekulių, OH-grupių švytvimų rūšys:

- $\nu_s$  – valentinis, tempiamasis (valent, stretching)
- $\delta$  – deformacinis, lenkiamasis (deformational, bending)
- $\rho$  – sūpuoklinis (rocking, pendel)
- $\chi$  – švytuoklinis (wagging, kipp)
- $\tau$  – sukamasis (twisting, torsions)
- $\gamma$  – smūginis (knick)
- $\rho, \chi, \tau$  ir  $\gamma$  švytvimai dažnai traktuojami kaip deformaciniai  $\sigma$

Fig 6. Oscillations of the OH-groups in water molecules



7 pav. Vandenilinės H-jungtys  
A – tiesinė, B – nukrypimas  $\beta$  kampu

Fig. 7. Hydrogen H-combine:  
A – linear, B –  $\beta$  angle deflection

### 4.2. Kristalizacinio vandens IR absorbcija

Kristalizacinis vanduo sudaro integralinę gardelės dalį (pvz.,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Vandens molekulėms fiksuojantis prie elektriškai neigiamų atomų (deguonies), kristalinėje gardelėje susidaro H-ryšiai. Dėl susidarančių netiesinių H-tiltų (7 pav.) jungtis būna

nepatvari, todėl kristalizacinio vandens molekulė dažnai lengviau atskyla negu kompleksiskai prijungta vandens molekulė, nes šiuo atveju, be esančių valentinių ir deformacinių, pasireiškia ir 3 naujos švytavimo formos (6 pav. 2 eil.). Kai kietoje substancijoje yra kristalizacinio vandens, pasireiškia šie švytavimo banginiai skaičiai, atitinkantys absorbcinių spektrų sritis:

- $\nu$ -OH 3200–3500  $\text{cm}^{-1}$
- $\delta$ -(HOH) 1600–1630  $\text{cm}^{-1}$
- $\rho$ -(2O – H<sub>2</sub>O) 800–900  $\text{cm}^{-1}$  (sukimo apie C ašį)
- $\chi$ -(2O – H<sub>2</sub>O) 550–650  $\text{cm}^{-1}$  (sukimo apie A ašį)
- $\tau$ -(2O – H<sub>2</sub>O) 400–450  $\text{cm}^{-1}$  (sukimo apie B ašį)

A. Lasys, V. Morkūnienė ir kt. [7] nustatė, kad  $\alpha$  ir  $\beta$  pushidračiuose yra skirtingi kristalinio ir adsorbuoto vandens kiekių santykiai.

### 4.3. Kompleksinio vandens IR absorbcija

Sąvoka *kompleksinis vandens ryšys* taikytina tik tuomet, kai kristale esančios vandens molekulės yra susigrupavę su atitinkamais jonais ir su jais sudaro savarankiškas grupes. Akvakompleksuose vanduo, sujungtas su teigiamaisiais centrinių metalų jonais, dažnai sudaro kompleksus –  $[\text{Me}(\text{O}_2)_4]$  arba  $[\text{Me}(\text{O}_2)_6]$ . Ligando, t. y. kompleksinio junginio dalies fiksavimas prie metalo jono, vyksta ne tik dėl elektrostatiinių jėgų, bet ir dėl vienišų elektroninių jėgų poveikio.

Susidaro ligandas, t. y. molekulė arba jonas, kompleksiniame junginyje susijungęs koordinaciniu ryšiu su centriniu pozityviu metalo jonu – atomu.

Kompleksiškai sujungtų vandens molekulių absorbciniai banginiai skaičiai:

- $\nu$ -OH 3400–3600  $\text{cm}^{-1}$
- $\delta$ -(HOH) 1620–1640  $\text{cm}^{-1}$
- $\rho$ -(Me-OH<sub>2</sub>) 600–1000  $\text{cm}^{-1}$
- $\chi$ -(Me-OH<sub>2</sub>) 400–600  $\text{cm}^{-1}$
- $\tau$ -(Me-OH)<sub>2</sub> 400  $\text{cm}^{-1}$

Švytvimai, pasireiškiantys apie metalo ligandą, pateikti 6 pav. 3 eil.

### 4.4. OH-grupių IR absorbcija

Kai kietose medžiagose *H<sub>2</sub>O molekulės* (sorbcinis vanduo, kristalizacinis ir kompleksinis vanduo) yra šalutinėmis valentinėmis jungtimis prijungtos prie deguonies arba metalo, tai esant *OH-grupėms* turime pagrindinį valentinį ryšį. Kai šarminiuose ir žemės šarminiuose hidroksiduose yra *laisvųjų OH-grupių*, susidaro poliarinis ryšys, tačiau jeigu egzistuoja

**sujungtosios OH-grupės** (kaip alkoholiuose ir hidrokompleksuose), tuomet susidaro kovalentinis ryšys.

Pvz., kristaluose esančių OH-grupių IR absorbcinės sritys:

- a) laisvosios OH-grupės
  - v-OH 3600–3700  $\text{cm}^{-1}$
  - 3640  $\text{cm}^{-1}$  ksonotlitas
  - $\delta$ -MeOH 400–600  $\text{cm}^{-1}$
- b) OH – grupės su H–tiltais
  - v-OH 2400–2800  $\text{cm}^{-1}$   $\beta$  C<sub>2</sub>S hidratas
  - $\delta$ -MeOH 938–1072  $\text{cm}^{-1}$  Al(OH)<sub>3</sub>

#### 4.5. Hidroksidų IR absorbcija

Analizuojant Ca(OH)<sub>2</sub> spektrą nustatyta, kad šiame junginyje nėra H–tiltų. Fiksuojamasis pikas prie 3658  $\text{cm}^{-1}$  ir žemiau šio skaičiaus, iki 700  $\text{cm}^{-1}$  absorbcija nefiksuoja. H–tiltų nebuvimas yra aiškinamas dideliu OH–OH atstumu Ca(OH)<sub>2</sub> junginyje. Banginiai skaičiai 412 ir 433  $\text{cm}^{-1}$  priskiriami Ca–O gardelės švytavimams.

Al(OH)<sub>3</sub> dviejų kaimyninių sluoksnių OH-grupės yra tiesiai viena priešais kitą ir dėl to susidaro H–tiltai (vandeniliniai ryšiai).

#### 4.6. Kalcio aluminathidrato IR absorbcija

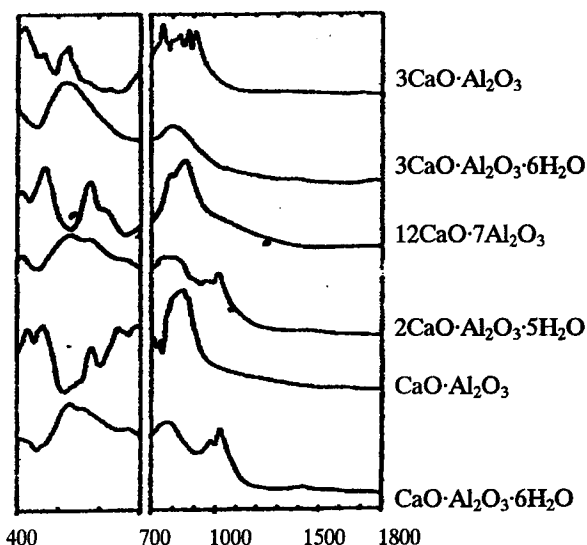
Pereinant nuo bevandenio aluminato į aluminathidratą, kinta IR spektrai (8 pav.). Vandeniui jungiantis į aluminathidratą galimi trys atvejai:

- a) laisvosios OH-grupės,
- b) H–tiltais sujungtos OH-grupės,
- c) papildomos vandens molekulės sluoksniuose.

Remiantis vien IR spektrais dar negalima spręsti apie kristalinio arba kompleksinio vandens buvimą. Atmetus laisvųjų OH-grupių egzistavimą (pvz., C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> junginiuose), dar negalima teigti, kad gardelėje yra papildomų vandens molekulių, vandeninių sluoksnių – judriojo vandens pavidalu. Pateiktų IR spektrų banginių skaičių intervalas yra 400–1800  $\text{cm}^{-1}$ .

**Moliuose:** kaolinite šalia sujungtų OH-grupių egzistuoja ir laisvosios OH-grupės (sritis – 3710  $\text{cm}^{-1}$ ), kurių nėra montmorilonite ir ilito spektruose.

K. Gasiūnas [8] PMR ir IR spektroskopijos metodais ištyrė magnio oksido hidratacijos procesus ir nustatė, kad Mg(OH)<sub>2</sub>, gauto hidratacijos eigoje, paramagnetinio rezonanso antrojo momento sugėrimo linijos dydis ir valentinių OH-švytavimų dydis priklauso nuo pradinės mišinio sudėties.



8 pav. IR absorbcijos kitimai pereinant į hidratą

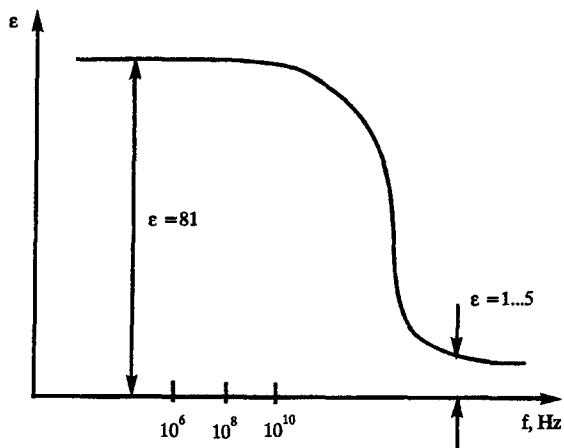
Fig 8. Changes in IR absorption in hydration process

#### 4.7. Vandens savybių dielektrometrija

Kaip buvo minėta, dėl asimetrinių krūvių pasiskirstymo vandens molekulėje jai būdingos aiškios dipolinės savybės, kurias akivaizdžiai iliustruoja didelė, palyginti su kitomis medžiagomis, dielektrinės skvarbos (konstantos) reikšmė. Charakteringa laisvojo vandens dielektrinės konstantos dažninė charakteristika pateikta 9 pav.

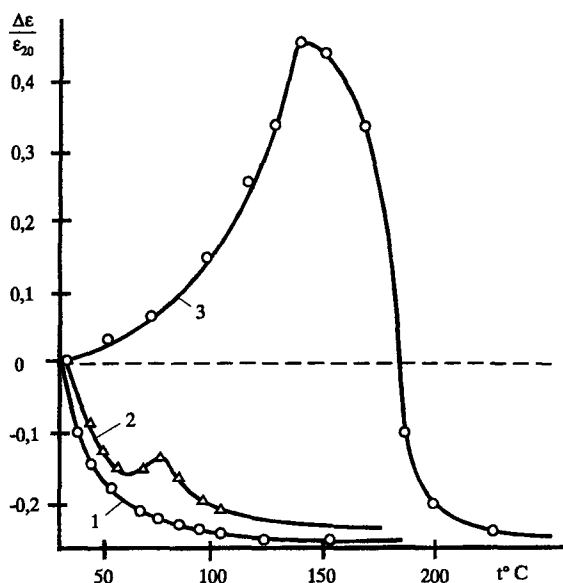
Kai elektrinio lauko poveikio dažniai  $f=10^{10}$  Hz atitinka vandens molekulės relaksacijos laiką  $\tau$  ( $2\pi f\tau = 1$ ), pasireiškia dielektrinės konstantos anomalija. Jos reikšmė nuo 81 (esant 20°C) sumažėja iki kelių vienetų, atitinkančių atominės ir elektroninės poliarizacijos įtaką. Paprastai dielektrometrijos praktiniams poreikiams – statybinėms medžiagoms – drėgmei, savitajam paviršiumi, poringumui, kietėjimo procesams ir kt., nustatyti yra naudojama žemesnioji vandens dielektrinės konstantos anomalijos zonos dažnių dalis. Esant šioms dažniams išryškėja vandens dielektrinių parametrų priklausomybė nuo vandens būvio junginiuose, jo ryšio energijos su kietųjų medžiagų paviršiumi bei šio paviršiaus charakteristikų.

Nustatyta [9], kad tos pačios inertinio komponento (pvz., kvarco) drėgmės **dielektriniai parametrai** ( $\epsilon$  ir  $\text{tg}\delta$ ) priklauso nuo jo dispersijos. Didėjant smulkumui dielektriniai parametrai mažėja, kas greičiausiai priklauso nuo skirtingo adsorbcinio ir laisvojo vandens pasiskirstymo kintant dispersijai.



9 pav. Vandens dielektrinės konstantos  $\epsilon$  priklausomybė nuo dažnio

Fig 9. Dependence of the dielectric constant of water  $\epsilon$  on frequency



10 pav. Dielektrinės konstantos (prie 100 MHz) pokyčio temperatūrinė priklausomybė: 1 – 0,63–1 mm smulkumo trupintas kvarcas; 2 – kvarco milteliai, savitasis paviršius 450 m<sup>2</sup>/kg; 3 – amorfinis SiO<sub>2</sub>

Fig 10. Dependence of dielectric constant on temperature 1 – 0,63...1 mm quartz, 2 – Quartz powder original area 450 m<sup>2</sup>/kg, 3 – Amorphous SiO<sub>2</sub>.

Individualūs kalcio hidrosilikatai (KHS) gali būti charakterizuojami skirtingomis absoliučiosiomis reikšmėmis ir savitomis dažnuminėmis dielektrinių parametų pereinamybėmis. Vienbazių KHS (C–S–H(I), tobermorito) šių parametų maksimumo temperatūrinis intervalas – iki 300°C. Negrįžtamas šių pereinamybių pobūdis, gautas vėsinant medžiagą, patvirtina, kad minėtieji KHS, kylant temperatūrai iki 300°C, nustoja dalies sujungtojo vandens.

10 paveiksle pateikiamos įvairaus smulkumo smulkinto kvarco ir amorfinio SiO<sub>2</sub>, sudrėkintų nedideliu vandens kiekiu (1,13–1,81%), temperatūrinės dielektrinės konstantos pokyčio priklausomybės.

Šiose temperatūrinėse priklausomybėse, neskaitant jų keliareikšmiškumo (temperatūros poveikio – jai didėjant vandens dielektrinė konstanta mažėja, džiūvimo proceso – vandens kiekis mažėja), išryškėja vandens ryšio energijos įtaka (šiuo atveju amorfinės kvarco dalies) dielektrinės skvarbos reikšmei. Keliant temperatūrą dėl vandens ryšio energijos sumažėjimo mišinyje didėja dielektrinės konstantos reikšmė. Kreivės maksimumo vieta temperatūrinėje skalėje ir jo intensyvumas apibūdina sujungtojo vandens kiekį ir jo ryšio energiją. Tyrinėjant šias medžiagas buvo apskaičiuota, kad vandens adsorbcinio sluoksnio storis sudaro iki 40 vandens molekulių ir jo pašalinimo intensyvumo zona yra 60°C temperatūroje.

## 5. Išvados

1. Apžvelgiama vandens struktūra ir H<sub>2</sub>O ryšio formos: judrusis vanduo, kristalizacinis, kompleksinis, ceolitinis, hidroksidinis, OH–grupės silikatiniuose junginiuose ir statybinėse medžiagose. Pateikiami jų identifikavimo metodai: IR spektroskopijos, dielektrinių matavimų ir kt.

2. Infraraudonųjų spindulių IR absorbcijos metodas kartu su kitais fizikiniais metodais: termografija, rentgenodifraktometrija ir kt., leidžia apibūdinti neorganinių junginių ir statybinių medžiagų, kuriuose yra H<sub>2</sub>O ir OH–grupės, charakteristikas ir iš dalies prognozuoti gaminių savybes.

## Literatūra

1. Дж. Митчел, Д. Смит. Акваметрия. Химия. М., 1980. 600 с.
2. O. Henning. Naturwissenschaftliches Grundwissen für Ingenieure des Bauwesens // Berlin: VEB Verlag für Bauwesen, 1973. 223 p.
3. В. В. Синюков. Вода. М.: Знание, 1987. 176 с.
4. Т. В. Кузнецова, И. В. Кудряшов, В. В. Тимашев. Физическая химия вяжущих материалов. М.: Высшая шк., 1989. 383 с.
5. O. Henning. Über die Infrarotabsorption von Wassermolekülen und OH-Gruppen in anorganischen Verbindungen // Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen. Weimar, 1968 (Hef 1.), S. 53–61.
6. Е. Л. Высочанский, Л. Б. Цимерманис. Гидратация и твердение цементов. Сборник трудов. Челябинск, 1969, 176–182 с.
7. А. Ю. Ласис, К. В. Гасюнас, В. А. Моркунене. О кристаллизационной воде в полуводном гипсе //



Сб. тр. ВНИИтеплоизоляция. Вильнюс, 1983, с. 63–71.

8. К. Гасюнас. Состояние воды в гидроксиды, гидроксидхлоридах и гидроксидсульфатах магния: Автореферат диссертации. Каунас, 1981. 18 с.
9. Г. П. Эльзбутас. Диэлектрические измерения в определении некоторых свойств силикатбетона и его компонентов: Диссертация. Каунас, 1971. 30 с.

Iteikta 1999 01 15

## THE FORMS OF WATER CONNECTION IN SILICATE COMPOUNDS AND BUILDING MATERIALS

K. Sasnauskas, H. Elzbutas, D. Palubinskaitė

### Summary

While altering manufacturing conditions of building materials and the factors influencing the synthesis of non-organic compounds a few inner processes such as kinetics, crystallisation, polymerisation and crystalline/chemical structure can be directed towards predictable results; thus the principal characteristics of products, ie mechanical, physical, chemical, etc, can be influenced.

An essential role is played by water in the chemistry of non-organic materials, including silicate compounds. This role manifests itself in different stages and ways.

This paper deals with the structure of water, with emphasis placed on the values of hydrogen connections, associations and dielectric constant  $\epsilon$  as well as on their influence on hydration, consequently, on the binding and hardening processes.

The paper also deals with the analysis and identification of different forms of water connections in compound mobile water, crystalline water, complex water as well as hydroxides. Application possibilities of the infrared absorption, ie spectroscopy, are presented in more detail.

Fig 9 shows the dependence of the dielectric constant  $\epsilon$  on frequency. Fig 10 shows the dependence of the dielectric constant  $\epsilon$  on temperature in amorphous  $\text{SiO}_2$  and quartz with different particle sizes mixed with a small amount of water (1,13...1,8 %). Possibilities of applying the dielectrometry method for defining characteristics of water and forms of water connection have been confirmed.

---

**Kęstutis SASNAUSKAS.** Habil Doctor, Professor. Kaunas University of Technology. Dept of Silicate Technology. Radvilėnų 19, 3028 Kaunas, Lithuania.

Doctor (1955), Habil Doctor (1972). Research interests: technology of silicates (systems  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  in hydrothermic conditions).

---

**Henrikas ELZBUTAS.** Doctor, Associate Professor. Kaunas University of Technology 1965. Dept of Building Materials. Studentų 48, 3031 Kaunas, Lithuania

Doctor (1971). Research interests: research methods of buildings materials, structural and hardening processes.

---

**Danutė PALUBINSKAITĖ.** Doctor, Senior Researcher. Kaunas University of Technology. Dept of Silicate Technology. Radvilėnų 19, 3028 Kaunas, Lithuania.

Doctor (1998). Research interests: technology of silicates (systems  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  in hydrothermic conditions).