

А.Г. Гребенюк, Д.Б. Наседкін, Ю.В. Плюто

КВАНТОВОХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ГІДРОФОБІЗАЦІЇ ПОВЕРХНІ СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ СИЛІКОНАТАМИ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: nasiedkindm@gmail.com

Методом теорії функціоналу електронної густини досліджено взаємодію аніонів метилсилікатної $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}^-$ та фенілсилікатної $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}^-$ кислот з поверхнею кремнезему. На основі аналізу розрахованих енергетичних характеристик оцінено імовірність перебігу цих процесів. Встановлено, що реакціям утворення метилсилікатної $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ та фенілсилікатної $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_3$ кислот з їхніх аніонів в присутності діоксиду вуглецю для зв'язування гідроксид-іонів в формі гідрокарбонат іонів сприяє гідратація аніонів (енергетичний ефект складає -61 та -46 кДж/моль відповідно для метилсилікатної та фенілсилікатної кислот). Конденсація метилсилікатної кислоти з силанольними групами поверхні кремнезему є більш ефективною, ніж фенілсилікатної (енергетичний ефект складає відповідно -36 та -26 кДж/моль).

Ключові слова: силікатні матеріали, гідрофобізація, силіконати лужних металів, діоксид вуглецю, квантовохімічне моделювання

ВСТУП

Гідрофобізація поверхні пористих силікатних будівельних матеріалів широко використовується для захисту фасадів та стін будівель від негативного впливу факторів навколишнього середовища [1, 2]. Ця група матеріалів включає в себе вироби з бетону, газобетону, пінобетону, цементно-піщаних стяжок та штукатурок, цегли, керамічної плитки, вапняку, піщанику та черепашнику, структура яких має різні види дефектів у вигляді пор, тріщин, капілярів, утворених в технологічному процесі або під дією природних або техногенних факторів [3]. Дефекти структури обумовлюють здатність цих матеріалів до водопоглинання та насичення водою, що призводить до їх пошкодження та руйнування в процесі експлуатації. В результаті обробки гідрофобізуючими композиціями, які

проникають вглиб матеріалу, істотно знижується здатність пористих будівельних матеріалів до просочення водою. Цим забезпечується захист стін і фасадів будівель від намокання, підвищуються теплоізоляційні властивості стін, зменшується забруднення фасадів та полегшується їхня очистка. Використання гідрофобних покриттів особливо корисне при експлуатації будівель в умовах великого перепаду температур протягом року і високої вологості.

Силіконові полімери, органосилани та силіконати лужних металів широко використовуються для гідрофобізації будівельних матеріалів [1, 2, 4]. На рис. 1 представлено механізм утворення гідрофобного захисного покриття на поверхні силікатних матеріалів при використанні силіконатів лужних металів $\text{RSi}(\text{OH})_2\text{OM}$.

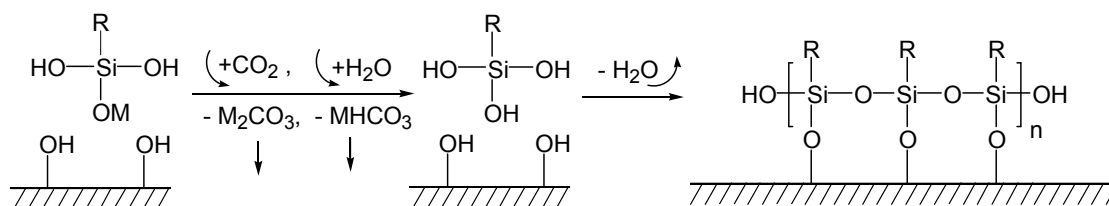


Рис. 1. Механізм утворення гідрофобного захисного покриття на гидроксильованій поверхні силікатних матеріалів при використанні силіконатів лужних металів $\text{RSi}(\text{OH})_2\text{OM}$

Під дією діоксиду вуглецю та води, що присутні в оточуючій атмосфері, відбувається утворення молекул органосиланолів $\text{RSi}(\text{OH})_3$, поліконденсація яких та взаємодія з гідроксильованою поверхнею матеріалу —OH призводить до формування захисного гідрофобного покриття [5].

Переваги використання силіконатів лужних металів пов'язані з їхнім існуванням в мономерній формі, що забезпечує можливість проникнення в мікро- та нанопори матеріалу. Зокрема, встановлено [6], що при сильному розведенні у водних розчинах понад 80 % метилсиліконату натрію $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{ONa}$ існує в мономерній формі, а метилсиліконат калію $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{OK}$ є повністю мономерним. При концентрації 14 мас. % близько 45 % від кількості $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{ONa}$ і 75 % $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{OK}$ є мономерними. Найвищий експериментально визначений усереднений ступінь конденсації для сполук становить відповідно 1.55 та 1.23.

Наведений в роботах [1–5] механізм утворення гідрофобного захисного покриття на гідроксильованій поверхні силікатних матеріалів при використанні силіконатів лужних металів $\text{RSi}(\text{OH})_2\text{OM}$ (див. рис. 1) до цього часу є гіпотетичним і може бути підтверджений або відкинтий шляхом теоретичного моделювання. Квантовохімічне моделювання є найбільш послідовним шляхом дослідження об'ємних та поверхневих процесів на атомному рівні. Широко використовуване т. зв. «кластерне наближення» є дуже зручним для моделювання кристалічних та аморфних структур. Так, в роботі [7] досліджено гідроліз та конденсацію алкоксидів силіцію, а в роботі [8] – механізми синтезу силсесквіоксидів. Елементарні акти процесу гідратації натрій-силікатного скла розглянуто в роботі [9]. Молекулярні моделі використано також для аналізу електролітичної дисоціації молекул ортосилікатної кислоти [10] та силанольних груп на поверхні кремнезему [11].

Метою роботи є теоретична оцінка імовірності перебігу процесів взаємодії аніонів метилсилікатної $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}^-$ та фенілсилікатної $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}^-$ кислот з поверхнею кремнезему на основі аналізу відповідних енергетичних характеристик, розрахованих методом теорії функціоналу електронної густини.

МОДЕЛІ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

За мінімально прийнятні моделі поверхні кремнезему обрано кластери складу $\text{HOSi}(\text{OH})_3$. Оптимізовані геометричні параметри моделей відповідали локальним мінімумам на поверхні потенціальної енергії. Всі обчислення виконано методом теорії функціоналу електронної густини (DFT) (використано обмінно-кореляційний функціонал B3LYP та базисний набір 6-31G**) за допомогою пакету програм Gamess (версія FireFly8) [12]. Енергетичні ефекти реакцій (ΔE) розраховано за формулою

$$\Delta E = \sum E_{\text{повн}}(\text{продукти реакції}) - \sum E_{\text{повн}}(\text{реагенти})$$

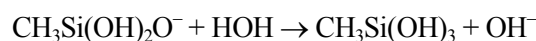
і подано у кДж/моль, виходячи із співвідношення 1 а.о. = 2625.5 кДж/моль.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

Енергетика гідролізу аніонів метилсилікатної та фенілсилікатної кислот молекулами води. Розраховані величини геометричних параметрів молекул кислот та їхніх аніонів наведені на рис. 2.

Відповідна інформація для молекул води та діоксиду вуглецю, а також гідроксид-, карбонат- та бікарбонат-іонів наведена на рис. 3.

У випадку взаємодії аніона $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}^-$ з молекулою води

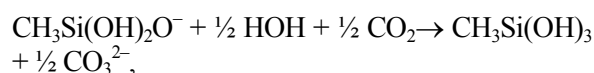


енергетичний ефект реакції (див. табл. 1) складає

$$\Delta E = [E(\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3) + E(\text{OH}^-)] - [E(\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}^-) + E(\text{H}_2\text{O})] = +0.10578 \text{ а.о.}$$

або +278 кДж/моль (процес є енергетично не вигідним).

Якщо реакція відбувається за участю діоксиду вуглецю з утворенням карбонат-іона



енергетичний ефект реакції складає

$$\Delta E = [E(\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3) + \frac{1}{2} E(\text{CO}_3^{2-})] - [E(\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}^-) + \frac{1}{2} E(\text{H}_2\text{O}) + \frac{1}{2} E(\text{CO}_2)] = +0.11924 \text{ а.о.}$$

або +313 кДж/моль (процес залишається енергетично не вигідним). Якщо ж кількість

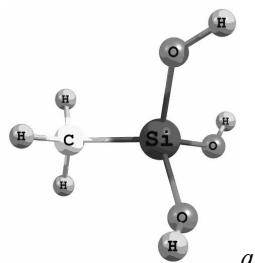
діоксиду вуглецю вдвічі більша, а продуктом реакції є гідрокарбонат іон



реакція стає енергетично вигідною: енергетичний ефект складає

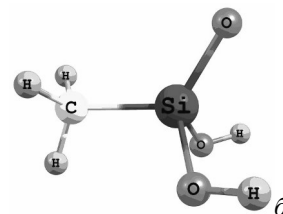
$$\begin{aligned} \Delta E &= [E(\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3) + E(\text{HCO}_3^-)] - \\ &= [E(\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}^-) + E(\text{H}_2\text{O}) + E(\text{CO}_2)] = \\ &= -0.01798 \text{ а.о.} \end{aligned}$$

або -47 кДж/моль .



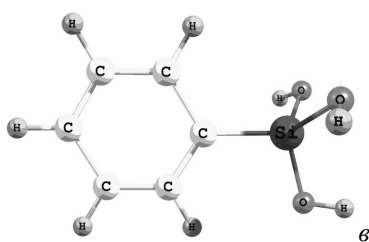
$$E_{\text{повн}} = -557.04075 \text{ а.о.}$$

Si–O (1.661), Si–C (1.866), H–C (1.095), H–O (0.963),
 $\angle\text{O–Si–O}$ (101.5), $\angle\text{O–Si–C}$ (113.2), $\angle\text{Si–O–H}$
 (114.9), $\angle\text{Si–C–H}$ (111.2)



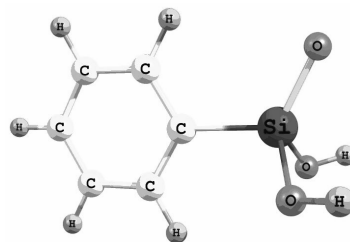
$$E_{\text{повн}} = -556.45308 \text{ а.о.}$$

Si=O (1.572), Si–O (1.721), Si–C (1.904), H–C (1.096),
 H–O (0.966), $\angle\text{O–Si–O}$ (105.9), $\angle\text{O–Si–C}$ (101.8),
 $\angle\text{Si–O–H}$ (103.0), $\angle\text{Si–C–H}$ (111.1)



$$E_{\text{повн}} = -748.77875 \text{ а.о.}$$

Si–O (1.660), Si–C (1.864), H–C (1.086),
 H–O (0.964), $\angle\text{O–Si–O}$ (101.5),
 $\angle\text{O–Si–C}$ (113.1), $\angle\text{Si–O–H}$ (114.4),
 $\angle\text{Si–C–C}$ (120.0)

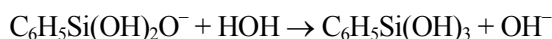


$$E_{\text{повн}} = -748.19905 \text{ а.о.}$$

Si=O (1.568), Si–O (1.712), Si–C (1.912),
 H–C (1.088), H–O (0.966),
 $\angle\text{O–Si–O}$ (104.8), $\angle\text{O–Si–C}$ (103.0),
 $\angle\text{Si–O–H}$ (103.9), $\angle\text{Si–C–C}$ (117.9)

Рис. 2. Просторова будова та повна енергія молекул метисилікатної $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ (а) та фенілсилікатної $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_3$ (в) кислот та їхніх аніонів (б, г) (довжина зв'язків (в дужках) подана у ангстремах, кути між зв'язками – у градусах)

Розрахунки енергетичних ефектів реакції гідролізу аніонів фенілсилікатної кислоти дають аналогічні результати. У випадку взаємодії аніона $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}^-$ з молекулою води

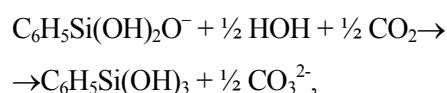


енергетичний ефект реакції складає

$$\begin{aligned} \Delta E &= [E(\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_3) + E(\text{OH}^-)] - \\ &= [E(\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}^-) + E(\text{H}_2\text{O})] = +0.11375 \text{ а.о.} \end{aligned}$$

або $+299 \text{ кДж/моль}$ (процес є енергетично не вигідним). Якщо реакція відбувається за

участю діоксиду вуглецю з утворенням карбонат-іона



енергетичний ефект реакції складає

$$\begin{aligned} \Delta E &= [E(\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_3) + \frac{1}{2} E(\text{CO}_3^{2-})] - \\ &= [E(\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}^-) + \frac{1}{2} E(\text{H}_2\text{O}) + \frac{1}{2} E(\text{CO}_2)] = \\ &= +0.12721 \text{ а.о.} \end{aligned}$$

або $+334 \text{ кДж/моль}$ (процес залишається енергетично не вигідним). Якщо ж кількість

діоксиду вуглецю вдвічі більша, а продуктом реакції є гідрокарбонат іон



реакція стає енергетично вигідною: енергетичний ефект складає

$$\begin{aligned} \Delta E &= [E(\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_3) + E(\text{HCO}_3^-)] - \\ &- [E(\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}^-) + E(\text{H}_2\text{O}) + E(\text{CO}_2)] = \\ &= -0.01001 \text{ а.о.} \end{aligned}$$

або -26 кДж/моль .

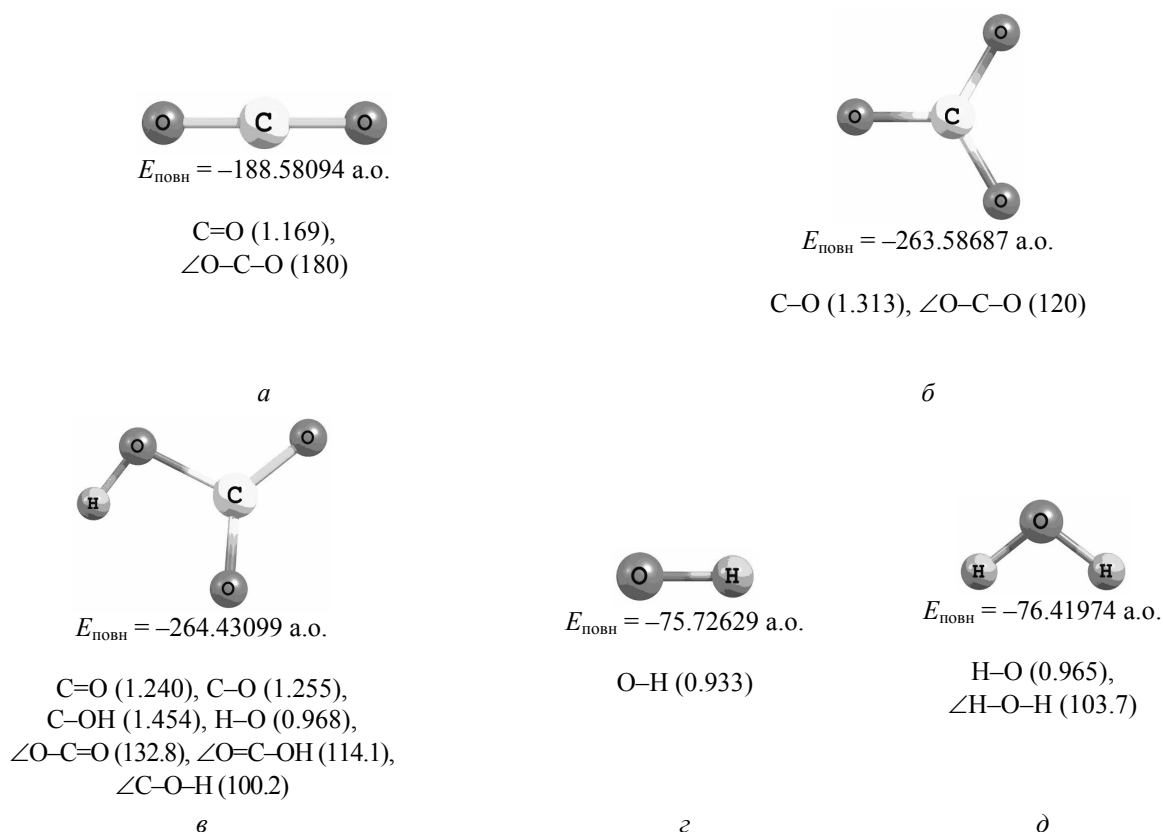
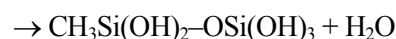
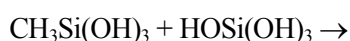


Рис. 3. Просторова будова та повна енергія карбонат- (б), гідрокарбонат- (в) та гідроксид-іонів (г), а також молекули діоксиду вуглецю (а) та води (д) (довжина зв'язків (в дужках) подана у ангстремах, кути між зв'язками – у градусах)

Таким чином, незалежно від хімічної природи органосилікатних кислот, гідроліз відповідних аніонів є енергетично вигідним за умови наявності такої кількості діоксиду вуглецю, яка достатня для утворення гідрокарбонат-іона.

Енергетика конденсації органосилікатних кислот з силанольними групами поверхні кремнезему. Просторова будова та повна енергія кластерної моделі поверхні кремнезему та продуктів прищеплення до неї метилсилікатної та фенілсилікатної кислот наведені на рис. 4. У випадку взаємодії метилсилікатної кислоти $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ з кластером $(\text{HO})\text{Si}(\text{OH})_3$

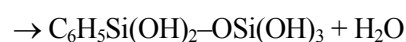
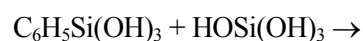


енергетичний ефект реакції складає

$$\begin{aligned} \Delta E &= [E(\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2-\text{OSi}(\text{OH})_3) + E(\text{H}_2\text{O})] - \\ &- [E(\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3) + E(\text{HOSi}(\text{OH})_3)] = \\ &= -0.01368 \text{ а.о.} \end{aligned}$$

або -36 кДж/моль (процес є енергетично вигідним).

Розрахунок енергетичного ефекту реакції конденсації фенілсилікатної кислоти $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_3$ з силанольною групою поверхні кремнезему дає аналогічний результат. У випадку взаємодії фенілсилікатної кислоти з кластером $(\text{HO})\text{Si}(\text{OH})_3$



енергетичний ефект реакції складає

$$\Delta E = [E(\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_2\text{-OSi}(\text{OH})_3) + E(\text{H}_2\text{O})] - [E(\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_3) + E(\text{HOSi}(\text{OH})_3)] =$$

$$= -0.00991 \text{ а.о.}$$

або -26 кДж/моль (процес є енергетично вигідним).

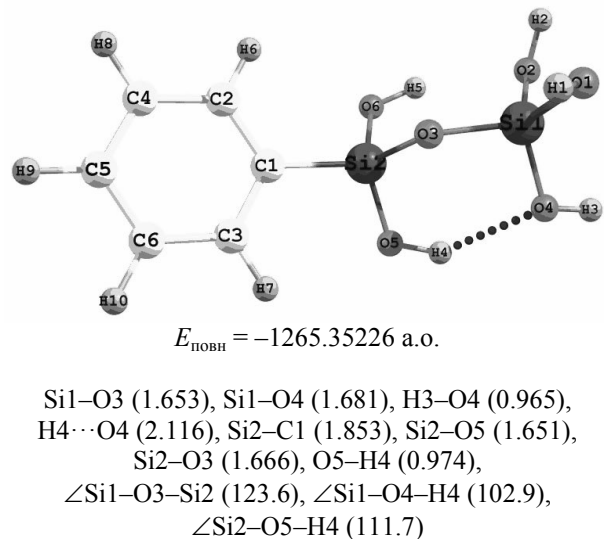
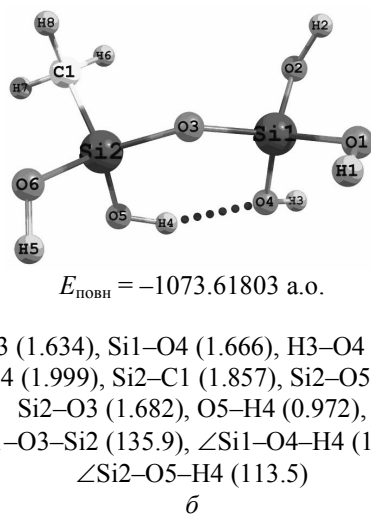
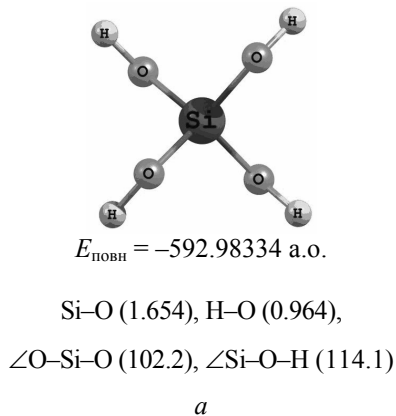


Рис. 4. Просторова будова та повна енергія кластерних моделей поверхні кремнезему (а) та продуктів прищеплення до неї метилсилікатної (б) та фенілсилікатної кислот (в) (довжина зв'язків (в дужках) подана у ангстремах, кути між зв'язками – у градусах)

Таким чином, незалежно від хімічної природи органічного радикала органосилікатних кислот, їхня конденсація з силанольними групами поверхні кремнезему є енергетично вигідним процесом.

Вплив гідратації аніонів на зсув рівноваги реакції гідролізу. Розрахунок реакцій гідролізу з урахуванням гідратації аніонів є більш реалістичним та наближеним до умов практичної реалізації технології гідрофобізації силікатних матеріалів водними розчинами силікатів лужних металів. На напівкількісному рівні цей ефект можна врахувати у т. зв. супермолекулярному наближенні, розглядаючи утворення

комплексів аніон-вода. На рис. 5 наведені розраховані величини геометричних параметрів гідратованих аніонів.

На відміну від несиметричних гідроксид-іона та гідрокарбонат-іона, де утворення комплексу навіть з однією молекулою води істотно змінює геометричні параметри і, отже, розподіл електронної густини, збереження тригональної симетрії карбонат-іона вимагає приєднання трьох молекул води.

З одержаних результатів (див. табл. 2) можна зробити висновок, що гідратація аніонів істотно зсуває рівновагу в бік утворення продуктів гідролізу.

Таблиця 1. Обчислені величини енергетичних ефектів ΔE розглянутих реакцій (кДж/моль)

Реакція	R = CH ₃	R = C ₆ H ₅
$\text{RSi}(\text{OH})_2\text{O}^- + \text{HOH} \rightarrow \text{RSi}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$	+278	+299
$\text{RSi}(\text{OH})_2\text{O}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{CO}_2 \rightarrow \text{RSi}(\text{OH})_3 + \frac{1}{2} \text{CO}_3^{2-}$	+313	+334
$\text{RSi}(\text{OH})_2\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{RSi}(\text{OH})_3 + \text{HCO}_3^-$	-47	-26
$\text{RSi}(\text{OH})_3 + \text{HOSi}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{RSi}(\text{OH})_2\text{-OSi}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$	-36	-26

Таблиця 2. Обчислені величини енергетичних ефектів ΔE розглянутих реакцій гідролізу гідратованих аніонів (кДж/моль)

Реакція	R = CH ₃	R = C ₆ H ₅
$\text{RSi}(\text{OH})_2\text{O}^- \cdot \text{HOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RSi}(\text{OH})_3 + \text{HOHOH}^-$	+171	+186
$\text{RSi}(\text{OH})_2\text{O}^- \cdot \text{HOH} + \text{HOH} + \frac{1}{2} \text{CO}_2 \rightarrow \text{RSi}(\text{OH})_3 + \frac{1}{2} \text{CO}_3^{2-} \cdot 3\text{HOH}$	+115	+130
$\text{RSi}(\text{OH})_2\text{O}^- \cdot \text{HOH} + \text{HOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{RSi}(\text{OH})_3 + \text{HCO}_3^- \cdot \text{HOH}$	-61	-46

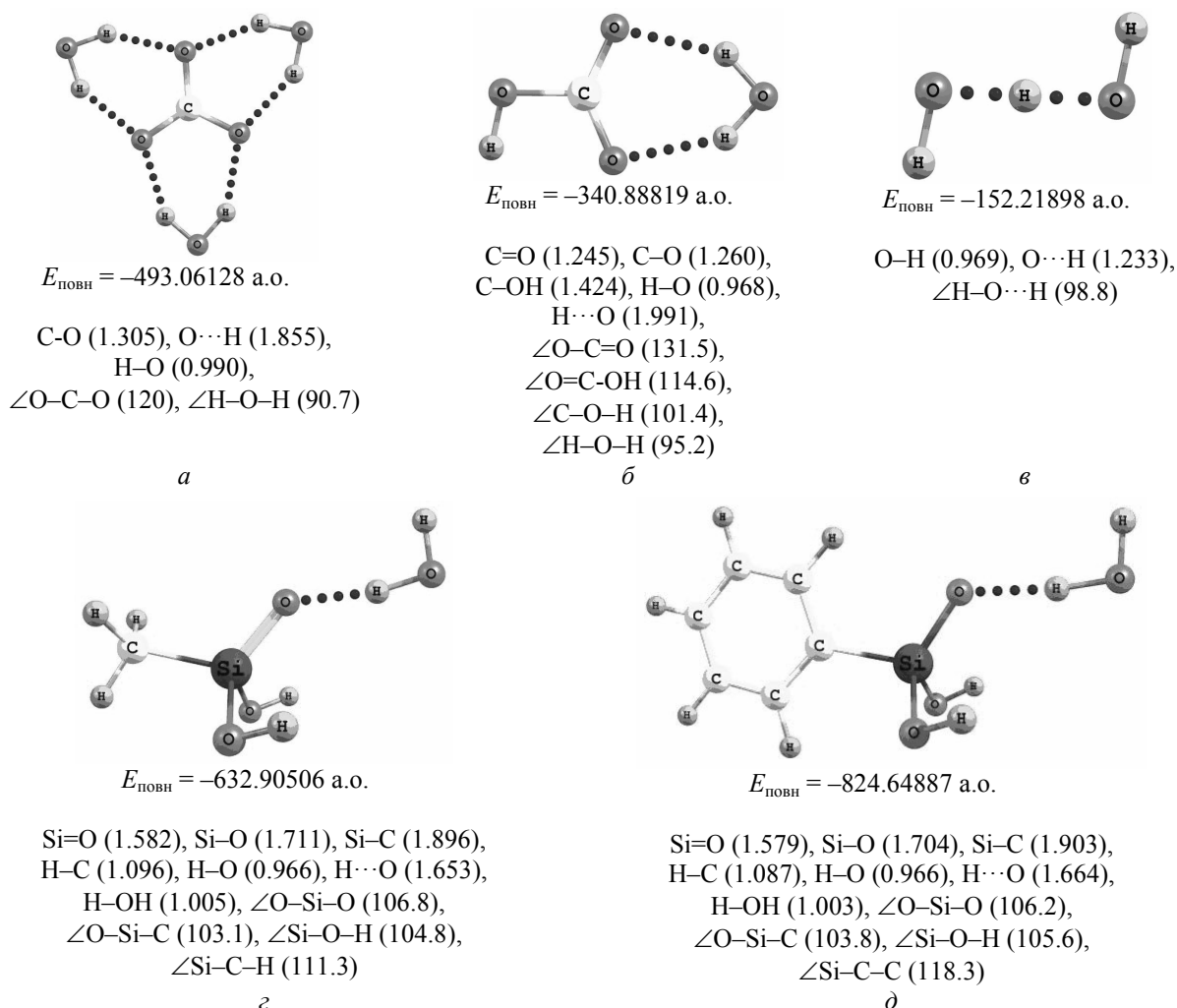


Рис. 5. Просторова будова та повна енергія гідратованих карбонат- (а), гідрокарбонат- (б) та гідроксид-іонів (в), а також гідратованих аніонів метисилікатної (г) та фенілсилікатної (д) кислот (довжина зв'язків (в дужках) подана у ангстремах, кути між зв'язками – у градусах)

ВИСНОВКИ

Квантовохімічне моделювання реакцій утворення метилсилікатної $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ та фенілсилікатної $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_3$ кислот з їхніх аніонів в результаті взаємодії з водою свідчить про залежність процесу від стану гідроксид-іонів, що вивільняються. Зокрема, участь діоксиду вуглецю в цих реакціях, що сприяє зв'язуванню гідроксид-іонів в формі гідрокарбонат іонів, робить процеси енергетично вигідними (енергетичний ефект складає -47 та -26 кДж/моль відповідно для метилсилікатної та фенілсилікатної кислот).

Реакціям утворення метилсилікатної $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ та фенілсилікатної $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_3$

кислот з їхніх аніонів в присутності діоксиду вуглецю для зв'язування гідроксид-іонів в формі гідрокарбонат іонів сприяє гідратація аніонів (енергетичний ефект складає -61 та -46 кДж/моль відповідно для метилсилікатної та фенілсилікатної кислот).

Конденсація метилсилікатної кислоти з силанольними групами поверхні кремнезему є більш ефективною, ніж фенілсилікатної (енергетичний ефект складає відповідно -36 та -26 кДж/моль).

Робота виконана за часткової фінансової підтримки Державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» на 2010–2014 роки.

Квантовохимическое моделирование процессов гидрофобизации поверхности силикатных материалов силиконатами щелочных металлов

А.Г. Гребенюк, Д.Б. Наседкин, Ю.В. Плюто

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, nasiedkindm@gmail.com*

Методом теории функционала электронной плотности исследовано взаимодействие анионов метилсилікатної $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}^-$ и фенілсилікатної $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}^-$ кислот с поверхностью кремнезема. На основе анализа рассчитанных энергетических характеристик оценена вероятность протекания этих процессов. Установлено, что реакциям образования метилкремниевой $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ и фенілкремниевой $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_3$ кислот из их анионов в присутствии диоксида углерода для связывания гидроксид-ионов в форме гидрокарбонат-ионов способствует гидратация анионов (энергетический эффект составляет -61 и -46 кДж/моль соответственно для метилкремниевой и фенілкремниевой кислот). Конденсация метилкремниевой кислоты с силанольными группами поверхности кремнезема является более эффективной, чем фенілсилікатной (энергетический эффект составляет соответственно -36 и -26 кДж/моль).

Ключевые слова: силикатные материалы, гидрофобизация, силиконаты щелочных металлов, диоксид углерода, квантовохимическое моделирование

Quantum chemical simulation of surface hydrophobization of silicate materials with alkali siliconates

A.G. Grebenyuk, D.B. Nasiedkin, Yu.V. Plyuto

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, nasiedkindm@gmail.com*

The method of density functional theory was used to study the interaction between methylsilicate $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}^-$ or phenylsilicate $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}^-$ anions and silica surface. The probability of these processes was estimated on the basis of analysis of the calculated energy characteristics. The reactions of formation of both methylsilicic and phenylsilicic acids from their anions in the presence of carbon dioxide for binding hydroxide ions as hydrocarbonate ones are promoted by anion hydration (the energy effects are -61 and -46 kJ/mol respectively). The condensation of methylsilicic acid with silanol groups of silica surface is more effective than that of phenylsilicic one (the energy effects are -36 and -26 kJ/mol respectively).

Keywords: silicate materials, hydrophobization, alkali siliconates, carbon dioxide, quantum chemical simulation

ЛІТЕРАТУРА

1. Lyons A. Silicons, Silanes and Siloxanes // Construction Materials Reference Book / D. Doran, B. Cather, eds. – Routledge, 2013. – P. 339–344.
2. Bijen J. Durability of Engineering Structures: Design, Repair and Maintenance. – Woodhead Publishing LLC and CRC Press LLC, 2003. – 280 p.
3. Fic S., Barnat-Hunek D. The effectiveness of hydrophobisation of porous building materials by using the polymers and nanopolymers solutions // Int. J. Mater. Sci. Eng. – 2014. – V. 2, N 2. – P. 93–98.
4. Syed A., Donadio M. Silane sealers/hydrophobic impregnation – the European perspective // Concrete Repair Bulletin. – Sept./Oct. 2013. – P. 12–17.
5. Kather W.S., Torkelson A. Sodium methylsiliconate – nature and applications // Ind. Eng. Chem. – 1954. – V. 46, N 2. – P. 381–384.
6. Müller R., Meier G., Rotzsche H. Über Silikone. LV. Kryoskopische Molgewichtsbestimmungen an Kalium- und Natriummethylsilikonat mit geschmolzenem Glaubersalz // J. Inorganic General Chem. – 1962. – V. 314, N 5–6. – P. 291–297.
7. Okumoto S., Fujita N., Yamabe S. Theoretical study of hydrolysis and condensation of silicon alkoxides // J. Phys. Chem. A. – 1998. – V. 102, N 22. – P. 3991–3998.
8. Kudo T., Gordon M.S. Theoretical studies of the mechanism for the hydrolysis of silsesquioxanes. 1. Hydrolysis and initial condensation // J. Am. Chem. Soc. – 1998. – V. 120, N 44. – P. 11432–11438.
9. Uchino T., Sakka T., Ogata Y., Iwasaki M. Mechanism of hydration of sodium silicate glass in a steam environment: ²⁹Si NMR and *ab initio* molecular orbital studies // J. Phys. Chem. – 1992. – V. 96, N 18. – P. 7308–7315.
10. Demianenko E., Ilchenko M., Grebenyuk A., Lobanov V. A theoretical study on orthosilicic acid dissociation in water clusters // Chem. Phys. Lett. – 2011. – V. 515, N 4–6. – P. 274–277.
11. Кравченко А.А., Дем'яненко Є.М., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В. Квантовохімічне моделювання протолітичної рівноваги поверхні кремнезему // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. – Т. 5, № 1. – С. 16–22.
12. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. General atomic and molecular electronic – structure system: Review // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14, N 11. – P. 1347–1363.

REFERENCES

1. Lyons A. Silicons, Silanes and Siloxanes. In: *Construction Materials Reference Book*. 2nd Edition. (D. Doran, B. Cather, eds., Routledge, 2013).
2. Bijen J. *Durability of Engineering Structures: Design, Repair and Maintenance*. (Woodhead Publishing LLC and CRC Press LLC, 2003).
3. Fic S., Barnat-Hunek D. The effectiveness of hydrophobisation of porous building materials by using the polymers and nanopolymers solutions. *Int. J. Mater. Sci. Eng.* 2014. **2**(2): 93.
4. Syed A., Donadio M. Silane sealers/hydrophobic impregnation – the European perspective. *Concrete Repair Bulletin*. (Sept./Oct. 2013): 12.
http://www.icri.org/PUBLICATIONS/2013/PDFs/septoct13/CRBSeptOct13_Syed-Donadio.pdf
5. Kather W.S., Torkelson A. Sodium methylsiliconate – nature and applications. *Ind. Eng. Chem.* 1954. **46**(2): 381.
6. Müller R., Meier G., Rotzsche H. Über Silikone. LV. Kryoskopische Molgewichtsbestimmungen an Kalium- und Natriummethylsilikonat mit geschmolzenem Glaubersalz. *J. Inorganic General Chem.* 1962. **314**(5–6): 291.
7. Okumoto S., Fujita N., Yamabe S. Theoretical study of hydrolysis and condensation of silicon alkoxides. *J. Phys. Chem. A.* 1998. **102**(22): 3991.
8. Kudo T., Gordon M.S. Theoretical studies of the mechanism for the hydrolysis of silsesquioxanes. 1. Hydrolysis and initial condensation. *J. Am. Chem. Soc.* 1998. **120**(44): 11432.
9. Uchino T., Sakka T., Ogata Y., Iwasaki M. Mechanism of hydration of sodium silicate glass in a steam environment: ²⁹Si NMR and *ab initio* molecular orbital studies. *J. Phys. Chem.* 1992. **96**(18): 7308.
10. Demianenko E., Ilchenko M., Grebenyuk A., Lobanov V. A theoretical study on orthosilicic acid dissociation in water clusters. *Chem. Phys. Lett.* 2011. **515**(4–6): 274.
11. Kravchenko A.A., Demianenko E.M., Grebenyuk A.G., Lobanov V.V. Quantum chemical simulation of silica surface protolytic equilibrium. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.* 2014. **5**(1): 16. [in Ukrainian].
12. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su Sh., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic – structure system: Review. *J. Comput. Chem.* 1993. **14**(11): 1347.

Надійшла 02.04.2015, прийнята 24.11.2015