

time of precipitation is investigated. It is established, that in presence  $H_2O_2$  occurs significant coprecipitation compounds of manganese and nickel from solutions, in comparison with precipitation without  $H_2O_2$ .

1. Rongji Chen, Zavalij P.Y., Whittingham M.S. et al. // J. Mater. Chem. -1999. -9. -P. 93—100.
2. Bodak O., Aksehrud L., Demchenko P. et al. // J. Alloys Comp. -2002. -347. -P. 14—23.
3. Frantisek K., Tomas G., Dornicak V., Stopka P. // The 5th Conf. on Solid State Chemistry 2002, July 7th–12th 2002, Bratislava, Slovak Republic.
4. Kovanda F., Grygar T., Dornicak V. et al. // J. Solid State Sci. -2003. -5. -P. 1019—1026.
5. Новосадова Е.Б., Чальый В.П. // Неорган. материалы. -1976. -12, № 9. -С. 1618—1622.
6. Мильнер А.А., Путивльський В.В., Запольський А.К. // Химия и технол. воды. -1983. -5, № 4. -С. 343—347.
7. Семенов Е.А. // Автореф. дис. ... канд. техн. наук. -Харьков, 2005.
8. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. -М.: Химия, 1970.
9. Чальый В.П., Новосадова Е.Б. // Неорган. материалы. -1971. -VII, № 7. -С. 1192—1195.
10. Чальый В.П., Новосадова Е.Б. // Укр. хим. журн. -1970. -№ 8. -С. 755—759.
11. Гринь Г.И., Козуб П.А., Семенов Е.А. // Вісн. НТУ "ХПІ". Зб. наук. праць. Тематичний випуск: Хімія, хімічні технології та екологія. -Харків: НТУ "ХПІ", 2004. -№ 14. -С. 11—14.
12. Максін В.И., Стандритчук О.З., Ахмедов М.И., Валуїська Е.А. // Химия и технол. воды. -1986. -8, № 6. -С. 12—15.

Национальный технический университет  
"Харьковский политехнический институт"

Поступила 10.06.2009

УДК 547.1'128:66.011.004.12

С.Н. Зыбайло, Ю.Р. Эбич, Ю.В. Емельянов, С.Н. Кузьменко, Н.Я. Кузьменко

## РАСЧЕТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛКОКСИТИТАНАТОВ ПО ИХ ХИМИЧЕСКОМУ СТРОЕНИЮ

Исходя из строения кристаллической фазы двуокиси титана в рутиле и параметра ее растворимости с использованием метода атомных инкрементов выполнены расчеты ван-дер-ваальсового объема и эффективной энергии когезии атома титана, корректность которых проверена по известным параметрам тетрабутоксититана. Проведена оценка основных физико-химических характеристик ряда алкоксититанатов, используемых в синтезе олигомеров и полимеров.

За последние годы вследствие возрастающего практического значения элементоорганических соединений наблюдается быстрое развитие их химии и технологии. Элементоорганические олигомеры и полимеры интересны как с практической, так и теоретической точки зрения, поскольку такие полимеры, содержащие неорганические элементы в цепях, относятся к первым представителям соединений из малоизученной области между органическими полимерами и неорганическими веществами. Элементоорганические соединения и полимеры на их основе должны уменьшить существенный качественный разрыв по таким свойствам, как термостойкость, эластичность, растворимость [1].

В настоящее время из элементоорганических

соединений практический интерес представляют эфиры ортотитановой кислоты и продукты их гидролиза — полиалкилтитанаты. В частности, тетрабутоксититан и полибутилтитанат используют как компоненты термостойких красок, они являются катализаторами отверждения эпоксидных полимеров и отвердителями полиорганосилоксанов, катализаторами различных реакций переетерификации и др. [1].

Лабораторные методы синтеза органических ортотитанатов известны с 50-х годов XX века [2], промышленные методы описаны в работах [1, 3]. Свойства наиболее широко исследованных алкоксититанатов приведены в табл. 1.

При синтезе олигомеров и полимеров на основе известных, а также вновь синтезируемых ал-

© С.Н. Зыбайло, Ю.Р. Эбич, Ю.В. Емельянов, С.Н. Кузьменко, Н.Я. Кузьменко, 2010

Т а б л и ц а 1

Свойства алкоксититанатов

Соединение	$d_{25}$ , г/см <sup>3</sup> [3]	$T_{\text{кип}}$ , °C [3]*	$n_D^{20}$ [3]**	$\mu$ , Дб [4]
Ti(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (тетраметоксититан)	1.1070	243 <sup>52</sup>	—	1.61
Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> (тетраэтоксититан)	1.1044	145 <sup>8</sup> ; 104 <sup>1</sup>	1.5051 <sup>35</sup>	1.50
Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> (тетрапропоксититан)	1.0329	171 <sup>14</sup>	—	1.20
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> (тетрабутоксититан)	0.9932	312 <sup>760</sup>	1.4925	1.15

\* Верхний индекс — давление, мм рт.ст., \*\* температура, °C.

коксититанатов необходимы значения их физико-химических характеристик (параметр растворимости, поверхностная энергии и др.), позволяющие рационально выбирать условия их синтеза и объективно прогнозировать дальнейшее применение полученных продуктов при создании композиционных материалов различного назначения. Такие характеристики в литературе отсутствуют, что в значительной степени усложняет процесс разработки новых полимерных материалов с заданным комплексом свойств. В этой связи целью работы является определение некоторых важнейших параметров атома титана и алкоксититанатов с учетом приведенных в литературе экспериментальных данных и с использованием расчетного метода атомных инкрементов [5].

Согласно работам [5—7] одна из важнейших характеристик вещества — параметр растворимости — может быть рассчитана по формуле:

$$d_i = \sqrt{\frac{\sum \Delta E_i^*}{N_A \sum \Delta V_i}}, \quad (1)$$

где  $\sum \Delta E_i^*$  — суммарная эффективная энергия когезии;  $\sum \Delta V_i$  — ван-дер-ваальсовый объем;  $N_A$  — число Авогадро. При этом суммарная эффективная энергия когезии (ЭЭК) состоит из инкрементов энергий когезии, которые для большинства групп атомов и межмолекулярных взаимодействий приведены в работе [5]. Однако инкремент ЭЭК для атома титана  $\Delta E_{\text{Ti}}^*$  отсутствует в справочной литературе. Для оценки  $\Delta E_{\text{Ti}}^*$  использовали известное значение параметра растворимости двуокиси титана рутильной модификации  $\delta = 34.3$  (МДж/м<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> [8], с учетом которого был рассчитан инкремент  $\Delta E_{\text{Ti}}^*$ , исходя из струк-

туры кристалла рутила (табл. 2) — октаэдр Ti<sup>4+</sup>O<sub>6</sub>, вытянутый вдоль некоторой кристаллографической оси [9]:

$$\sum \Delta E_i^* = \Delta E_{\text{Ti}}^* + 6\Delta E_{\text{O}}^* + \Delta E_d^*; \quad (2)$$

$$\sum \Delta V_i = \Delta V_{\text{Ti}} + 2\Delta V_{\text{O-O}^{\Lambda_1}} + 2\Delta V_{\text{O-O}^{\Lambda_2}} + 2\Delta V_{\text{O-O}^{\Lambda_3}}, \quad (3)$$

где  $\Delta E_{\text{Ti}}^*$  и  $\Delta E_{\text{O}}^*$ ,  $\Delta V_{\text{Ti}}$  и  $\Delta V_{\text{O-O}^{\Lambda_1}}$ ,  $\Delta V_{\text{O-O}^{\Lambda_2}}$ ,  $\Delta V_{\text{O-O}^{\Lambda_3}}$  — инкременты эффективной энергии когезии и ван-дер-ваальсового объема атомов титана и кислорода соответственно;

$\Delta E_d^*$  — инкремент диполь-дипольного взаимодействия.

Ван-дер-ваальсовый объем атома может быть рассчитан по формуле [5]:

$$\Delta V_i = \frac{4}{3} \cdot \pi R^3 - \sum \frac{1}{3} \cdot \pi h_i^2 \cdot (3R - h_i), \quad (4)$$

где  $h_i$  — высота сегмента, отсекаемого соседним атомом от ван-дер-ваальсового радиуса при образовании ковалентной связи:

$$h_i = R - \frac{R^2 + d_i^2 - R_i^2}{2d_i}, \quad (5)$$

где  $R$ ,  $R_i$  — ван-дер-ваальсовый радиус искомого и соседнего атома;  $d_i$  — длина ковалентной связи.

Согласно приведенным в работе [5] справочным данным, выполнены расчеты ван-дер-ваальсового объема атома титана и атомов кислорода, которые представлены в табл. 2.

Тогда ван-дер-ваальсовый объем двуокиси титана равен:

$$DV_i = 8.96 + 2 \cdot 9.70 + 2 \cdot 9.79 + 2 \cdot 9.73 = 67.38 \text{ \AA}^3.$$

Из формулы (1) суммарная эффективная энергия когезии вещества:

$$\sum \Delta E_i^* = \delta_i^2 \cdot N_i \cdot \sum \Delta V_i \quad (6)$$

и с учетом формул (6) и (2) получим:

$$\Delta E_{\text{Ti}}^* = \delta_i^2 \cdot N_i \cdot \sum \Delta V_i - 6 \cdot \Delta E_{\text{O}}^* - \Delta E_d^*; \quad (7)$$

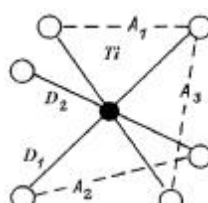
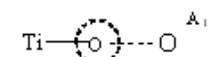
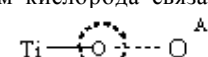
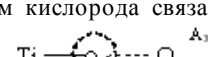
$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{Ti}}^* &= 34.3^2 \cdot 0.6023 \cdot 67.38 - 6 \cdot 597.5 - 6800.37 = \\ &= 37360.13 \text{ Дж/моль} \end{aligned}$$


(в размерностях, приведенных в формуле (7),  $N_A = 0.6023 \text{ моль}^{-1}$ ,  $\Delta E_{\text{O}}^* = 597.5$ ,  $\Delta E_d^* = 6800.37 \text{ Дж/моль}$  [5]).

Полученное расчетное значение  $\Delta E_{\text{Ti}}^*$  про-

Т а б л и ц а 2

Данные расчета ван-дер-ваальсового объема атомов титана и кислорода в кристалле рутила

Инкременты (формула, описание)	$R$	$R_i$	$d_i, \text{Å}$ [9]	$h_i, \text{Å}$	$\Delta V_i, \text{Å}^3$
	$\text{Å}$ [5, 10]				
	1.46	1.36	$D_1=1.948$	0.414	$\Delta V_{Ti}=8.96$
		1.36	$D_1=1.948$	0.414	
		1.36	$D_2=1.980$	0.399	
		1.36	$D_2=1.980$	0.399	
		1.36	$D_2=1.980$	0.399	
		1.36	$D_2=1.980$	0.399	
Атом титана связан с шестью атомами кислорода					
	1.36	1.46	$D_1=1.948$	0.458	$\Delta V_{O-O^{A_1}}=9.70$
		1.36	$A_1=2.536$	0.092	
Атом кислорода связан с атомом титана и кислорода- $A_1$					
	1.36	1.46	$D_2=1.980$	0.441	$\Delta V_{O-O^{A_2}}=9.79$
		1.36	$A_2=2.777$	0.029	
Атом кислорода связан с атомом титана и кислорода- $A_2$					
	1.36	1.46	$D_2=1.980$	0.441	$\Delta V_{O-O^{A_3}}=9.73$
		1.36	$A_1=2.959$	0.120	
Атом кислорода связан с атомом титана и кислорода- $A_3$					

П р и м е ч а н и е. Здесь и в табл. 3  — определяемый атом.

веряли на примере тетрабутоксититана (табл. 1), исходя из химического строения молекулы и имеющих величин его физико-химических свойств (плотность, температура кипения, показатель преломления). С этой целью полученное значение  $\Delta E_{Ti}^*$  сравнивали с аналогичным, рассчитанным с учетом имеющихся в литературе [5] формул для параметра растворимости вещества, а также приведенное в литературе [3] значение плотности тетрабутоксититана с расчетным, полученным с учетом показателя преломления [3] и молекулярной рефракции [5].

Параметр растворимости органических жидкостей и полимеров может быть определен по формуле [5, 11—14]:

$$d_i = \sqrt{\frac{\Delta H_i - RT}{V_m}}, \quad (8)$$

где  $\Delta H_i$  — молярная скрытая энергия испарения;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — нормальная температура (25 °C);  $V_m$  — молярный объем:

$$V_m = M/d, \quad (9)$$

где  $M$  — молекулярная масса;  $d$  — плотность.

Приравняв (1) и (8) и возведя их в квадрат, получим следующее выражение для расчета  $\sum \Delta E_i^*$  тетрабутоксититана:

$$\sum \Delta E_i^* = \frac{\Delta H_T - RT}{V_m} \cdot N_A \cdot \sum \Delta V_i. \quad (10)$$

Суммарная ЭЭК  $\sum \Delta E_i^*$  и ван-дер-ваальсовый объем  $\sum \Delta V_i$  тетрабутоксититана с учетом обозначений инкрементов, приведенных в [5], составляют:

$$\sum \Delta E_i^* = \Delta E_{Ti}^* + 16\Delta E_C^* + 36\Delta E_H^* + 4\Delta E_O^* + \Delta E_d^*; \quad (11)$$

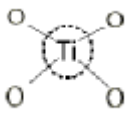
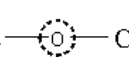
$$\sum \Delta V_i = \Delta V_{Ti-O_4} + 4\Delta V_{Ti-O-C} + 4\Delta V_{C,39} + 8\Delta V_{C,10} + 4\Delta V_{C,13} + 36\Delta V_{H,120}. \quad (12)$$

Значения  $\Delta V_{Ti-O_4}$  и  $\Delta V_{Ti-O-C}$  рассчитаны по формулам (4) и (5) и представлены в табл. 3, остальные взяты из работы [5].

Тогда ван-дер-ваальсовый объем тетрабуток-

Т а б л и ц а 3

Данные расчета ван-дер-ваальсового объема инкрементов тетрабутоксититана

Инкременты (формула, описание)	$R$	$R_i$	$d_i, \text{Å}$ [5, 15]	$h_i, \text{Å}$	$\Delta V_i, \text{Å}^3$
	$\text{Å}$ [5, 10]				
	1.46	1.36	2.04	0.371	$\Delta V_{\text{Ti-O}_4} = 10.7$
		1.36	2.04	0.371	
		1.36	2.04	0.371	
		1.36	2.04	0.371	
Атом кислорода связан с четырьмя атомами кислорода					
	1.36	1.46	2.04	0.409	$\Delta V_{\text{Ti-O-C}} = 6.3$
		1.80	1.50	1.073	
Атом кислорода связан с атомом титана и алифатическим атомом углерода					

сититана по формуле (12) составит:

$$\begin{aligned} \sum \Delta V_i = & 10.7 + + 4 \cdot 6.3 + 4 \cdot 16.2 + 8 \cdot 13.1 + \\ & + 4 \cdot 17.2 + 36 \cdot 2.0 = 346.3 \text{ Å}^3 \end{aligned}$$

Из формул (10) и (11) получим инкремент эффективной энергии когезии атома титана:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{Ti}}^* = & \frac{\Delta H_T - RT}{V_m} \cdot N_A \cdot \sum \Delta V_i - 16 \Delta E_{\text{C}}^* - \\ & - 36 \Delta E_{\text{H}}^* - 4 \Delta E_{\text{O}}^* - \Delta E_d^* \end{aligned} \quad (13)$$

Молярный объем тетрабутоксититана согласно формуле (9) равен  $342.23 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

Для низкомолекулярных полярных соединений, не имеющих водородных связей, при отсутствии экспериментальных данных Кистяковский предложил уравнение для расчета молярной скрытой энергии испарения, дающее более точные результаты (погрешность не более 7 %) [16]:

$$\Delta H_T = 8.75 T_{\text{кип}} + R T_{\text{кип}} \cdot \ln T_{\text{кип}}, \quad (14)$$

где  $T_{\text{кип}}$  — температура кипения жидкости. Для тетрабутоксититана  $T_{\text{кип}} = 312 \text{ °C}$  или  $585 \text{ K}$ , тогда  $\Delta H_T = 36108.29 \text{ кал/моль}$  или  $151293.76 \text{ Дж/моль}$ .

С учетом рассчитанного значения  $\Delta H_T$  по формуле (14) и значений ЭЭК составляющих формулы (13), взятых из работы [5], получим:

$$\Delta E_{\text{Ti}}^* = \frac{15129.376 - 8.314 \cdot 298}{342.23} \cdot 0.6023 \cdot 346.3 -$$

$$- 16 \cdot 2307.43 - 36 \cdot 199.86 - 4 \cdot 597.49 -$$

$$- 6800.37 = 37393.78 \text{ Дж/моль}.$$

Отклонение значения  $\Delta E_{\text{Ti}}^*$ , полученного по формулам (13) и (7), составляет 0.09 %.

Сравнение экспериментального значения плотности  $d$  тетрабутоксититана, приведенного в работе [3] (табл. 1), осуществляли с рассчитанным значением по данным молярной рефракции и показателю преломления [5]:

$$d = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{R},$$

где  $n$  — показатель преломления ( $n = 1.4925$ );  $R$  — молярная рефракция, которая рассчитывается как сумма значений инкрементов молярных рефракций групп атомов [5];  $M$  — молекулярная масса тетрабутоксититана ( $339.9 \text{ г/моль}$ ). Для тетрабутоксититана  $R = 16R_{\text{C}} + 36R_{\text{H}} + R_{\text{TiO}_4} = 16 \cdot 2.418 + 36 \cdot 1.1 + 20.63 = 98.92 \text{ см}^3/\text{моль}$ ; расчетное значение плотности составляет  $0.9989 \text{ г/см}^3$ , его отклонение от экспериментального — 0.46 %.


С учетом выполненных проверочных расчетов значение ЭЭК атома титана  $\Delta E_{\text{Ti}}^*$  принято равным  $37377.0 \text{ Дж/моль}$  (среднее значение, полученное по формулам (7) и (13)).


В связи с перспективностью использования алкоксититанатов для синтеза на их основе олигомерных и полимерных материалов различного назначения [17] представляло интерес провести оценку ряда их параметров с использованием молекулярного дизайна [6], который предполагает расчленение молекулы соединения на базовые фрагменты и последующий расчет значений физико-химических характеристик этих фрагментов методом атомных инкрементов [5]. Такой подход [18] позволяет с определенной степенью точности прогнозировать физико-химические свойства синтезируемых новых полимерных материалов, содержащих в своей структуре базовые фрагменты алкоксититанатов (табл. 4). В табл. 5 представлены расчетные значения физико-химических характеристик ряда алкоксититанатов, синтез и свойства которых приведены в работе [17].

Анализ данных табл. 5 приводит к заключению, что увеличение ЭЭК алкоксититанатов с ростом длины алкоксирадикала у атома титана будет позитивно сказываться на прочностных ха-

Т а б л и ц а 4

## Базовые фрагменты для расчета физико-химических характеристик титанорганических соединений и полимеров

Фрагмент	Расчетные формулы для определения и значения	
	$\Delta V_i, \text{Å}^3$	$\Delta E_i^*, \text{Дж/моль}$
	$\Delta V_{\text{Ti-O}_4} = 10.7$	$\Delta E_{\text{Ti}}^* + \Delta E_d^* = 44177.27$
$\text{Ti}-\text{O}-\text{C}_{\text{al}}$	$\Delta V_{\text{Ti-O-C}} = 6.3$	$\Delta E_{\text{O}}^* = 597.5$
$\text{C}_{\text{al}}-\text{CH}_2-\text{C}_{\text{al}}$	$\Delta V_{\text{C},10} + 2\Delta V_{\text{H},120} = 17.1$	$\Delta E_{\text{C}}^* + 2\Delta E_{\text{H}}^* = 2707.2$
$\text{H}_3\text{C}-\text{O}$	$\Delta V_{\text{C},40} + 3\Delta V_{\text{H},120} = 26.3$	$\Delta E_{\text{C}}^* + 3\Delta E_{\text{H}}^* = 2907.0$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}$	$\Delta V_{\text{C},13} + \Delta V_{\text{C},39} + 5\Delta V_{\text{H},120} = 43.4$	$2\Delta E_{\text{C}}^* + 5\Delta E_{\text{H}}^* = 5614.2$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$	$\Delta V_{\text{C},10} + \Delta V_{\text{C},13} + \Delta V_{\text{C},39} + 7\Delta V_{\text{H},120} = 60.5$	$3\Delta E_{\text{C}}^* + 7\Delta E_{\text{H}}^* = 8321.3$

П р и м е ч а н и е.  или  $\{ \}$  — определяемые атомы или фрагменты; обозначения инкрементов и их значения взяты из работы [5].

Т а б л и ц а 5

## Физико-химические характеристики алкоксититанатов

Соединение	$M, \text{г/моль}$	$\Sigma \Delta V_i, \text{Å}^3$	$\Sigma \Delta E_i, \text{Дж/моль}$	$\delta, (\text{МДж/м}^3)^{0.5}$	$\gamma, \text{мДж/м}^2$
Ti (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	227.9	209.5	69024.07	23.38	45.79
Ti (OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	283.9	277.9	79852.47	21.84	39.57
Ti (OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	339.9	346.3	90681.27	20.85	35.87
Ti (OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>4</sub>	451.9	483.1	112338.9	19.65	31.66
Ti (OC <sub>13</sub> H <sub>27</sub> ) <sub>4</sub>	843.9	961.9	188140.5	18.02	26.43
Ti (OC <sub>23</sub> H <sub>47</sub> ) <sub>4</sub>	1403.9	1645.9	296428.5	17.29	24.26
Ti $\left\{ \begin{array}{l} \text{(O-C}_4\text{H}_9\text{)}_3 \\ \text{(O-C}_6\text{H}_{13}\text{)} \end{array} \right.$	424.9	380.5	96095.67	20.47	32.43
Ti $\left\{ \begin{array}{l} \text{(O-C}_4\text{H}_9\text{)}_2 \\ \text{(O-C}_6\text{H}_{13}\text{)}_2 \end{array} \right.$	509.9	414.7	101510.1	20.16	30.03
Ti $\left\{ \begin{array}{l} \text{(O-C}_4\text{H}_9\text{)} \\ \text{(O-C}_6\text{H}_{13}\text{)}_3 \end{array} \right.$	594.9	448.9	106924.5	19.88	28.24
Ti $\left\{ \begin{array}{l} \text{(O-C}_4\text{H}_9\text{)}_3 \\ \text{(O-C}_{23}\text{H}_{47}\text{)} \end{array} \right.$	662.9	671.2	142118.1	18.75	27.69
Ti $\left\{ \begin{array}{l} \text{(O-C}_4\text{H}_9\text{)}_2 \\ \text{(O-C}_{23}\text{H}_{47}\text{)}_2 \end{array} \right.$	985.9	996.1	193554.9	17.96	25.04
Ti $\left\{ \begin{array}{l} \text{(O-C}_4\text{H}_9\text{)} \\ \text{(O-C}_{23}\text{H}_{47}\text{)}_3 \end{array} \right.$	1308.9	1321	244991.7	17.55	23.73

П р и м е ч а н и е. Поверхностная энергия алкоксититанатов рассчитана по формуле  $\gamma = C_j N_A \delta_i^2 \cdot (\Sigma \Delta V_i / m)^{1/3}$  [6], где  $C_j$  — коэффициент, зависящий от типа органического соединения ( $C_j = 0.0751$  — для полярных соединений),  $m$  — число атомов в органическом соединении.

рактических характеристиках получаемых полимерных материалов на их основе. В то же время наблюдаемое снижение параметра растворимости алкоксититанатов затруднит выбор соответствующего растворителя при синтезе, например, полиуретановых защитных покрытий или при использовании данных веществ в качестве модификаторов пленочных материалов.

Частично эта проблема может быть решена путем использования алкоксититанатов с различной природой и количеством алкоксирадикалов у атома титана. При этом, увеличивая долю алкоксирадикалов меньшей длины, можно регулировать параметр растворимости алкоксититанатов при сохранении на достаточно высоком уровне их энергии когезии.

Таким образом, рассчитанные физико-химические характеристики алкоксититанатов позволяют с определенной степенью точности на стадии планирования эксперимента прогнозировать ряд их свойств, целенаправленно подойти к выбору алкоксититанатов для решения конкретной технической задачи, существенно сократить материальные расходы и время при проведении исследований.

РЕЗЮМЕ. Виходячи з будови кристалічної фази диоксида титану в рутилі та параметру його розчинності з використанням методу атомних інкрементів, виконані розрахунки ван-дер-ваальсового об'єму та ефективної мольної енергії когезії атома титану, коректність яких перевірена за відомими параметрами тетрабутоксититану. Проведено оцінку основних фізико-хімічних характеристик ряду алкоксититанатів, які використовуються у синтезі олігомерів і полімерів.

SUMMARY. Coming from the structure of crystalline phase of titan dioxide in a rutile and parameter of its solubility with the use of method atomic inkrements the values of van-der-vaals volume and effective energy cohesion of atom titan are expected, correctness of which is tested on the known parameters of tetrabutoksititan. The

estimation of basic physical and chemical descriptions of row alkoksititanats, used in a synthesis oligomers and polymers is conducted.

1. Андрианов К.А., Хананашвили Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. - М.: Химия, 1973.
2. Ногина О.В., Фрейдлина Р.Х., Несмеянов А.Н. // Изв. АН СССР. -1950. -№ 3. -С. 327—331.
3. Филд Р., Коув П. Органическая химия титана: Пер. с англ. / Под ред. О.В. Ногинной. -М.: Мир, 1969.
4. Осипов О.А., Минкин В.И. Справочник по дипольным моментам. -М.: Высш. шк., 1965.
5. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. -М.: Химия, 1983.
6. Аскадский А.А. // Высокомолекуляр. соединения. -1995. -37Б. -№ 2. -С. 332—357.
7. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров: Т.1. Атомно-молекулярный уровень. -М.: Научный мир, 1999.
8. Дринберг С.А., Ицко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных материалов. -Л.: Химия, 1986.
9. Дмитриева Л.В., Воротилова Л.С., Подкорытов И.С., Шеляпина М.Е. // Физика тв. тела. -1999. -41. -Вып. 7. -С. 1204—1206.
10. Адеева Л.Н. Кристаллохимия: Практикум. -Омск: Издательско-полиграфический отдел ОмГУ, 2004.
11. Шварц А.Г., Динзбург Б.Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. -М.: Химия, 1972.
12. Райхард К. Растворители и эффекты среды в органической химии. -М.: Мир, 1991.
13. Smallwood I.M. Handbook of organic solvent properties. -London: Arnold, 1996.
14. Wурych G. Handbook of solvent. -Toronto; New York: Chemtec, 2001.
15. Зайцев К.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Москва, 2006.
16. Рид Р.С., Паусниц Д.П., Шервуд Т.К. Свойства газов и жидкостей: Справочник. -М.: Мир, 1978.
17. Кузьменко С.Н., Бурмистр М.В., Кузьменко Н.Я. // Вопросы химии и хим. технологии. -2006. -№ 2. -С. 68—71.
18. Зыбайло С.Н., Эбич Ю.Р., Емельянов Ю.В. и др. // Там же. -2007. -№ 2. -С. 143—148.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

Поступила 30.04.2009