# СПОЛУКИ ЕЛЕМЕНТІВ IV ГРУПИ

Органічні сполуки елементів IV групи представляють великий науковий інтерес для вивчення аналогією їх властивостей з властивостями відповідних сполук вуглецю. Кількість досліджених сполук безперервно збільшується. Крім того, з кожним роком органічні сполуки цих елементів набувають все більше і більше промислове значення.

## Германійорганічні сполуки

До моменту складання таблиці періодичної системи елементів існування і властивості деяких елементів не були ще відомі. Д. І. Менделєєв був упевнений в тому, що вони існують. У 1871 р. він передбачив три елементи IV періоду і досить точно описав їх передбачувані властивості. Це були экаалюминий, экабор і екасіліцій. Передбачалося, що їх властивості близькі властивостям алюмінію, бору, кремнію. Аналог алюмінію - галій був відкрити в 1875 р. Аналог бору - скандій виявлений в 1879 р. Історія відкриття екасіліція - останнього з трьох передбачених елементів - була триумфом підтвердження періодичної системи Д. І. Менделєєва.

У Саксонії було знайдено новий, невідомий до цього мінерал, що містить срібло. Новий мінерал був названий аргіродітом. У січні 1886 аргіродіт надійшов на аналіз до Клеменса Вінклер. Сумарний вміст компонентів мінералу виявилося рівним 93,04%. Вжиті уточнення складу наполегливо підтверджували цифру 93. Не вистачало «до повного балансу» 7%. Історія відкриттів багатьох елементів починалася з матеріального балансу складових частин сполук, що містять цей елемент. Недолік або надлишок компонентів міг бути пояснений тільки присутністю нового елементу.

К. Вінклер виділив сульфід невідомого елемента і почав вивчати його властивості. Спочатку сульфід був переведений на оксид, потім останній відновили воднем при 600-700 ° С. Так був виявлений новий елемент, прийнятий К. Вінклером за аналог сурми. У період 23-27 лютого цього ж року (протягом 5 днів!) В. Ріхтер, Д. І. Менделєєв і Л. Мейєр поставили до відома К. Винклера про відкриття ним нового елемента - екасіліція.

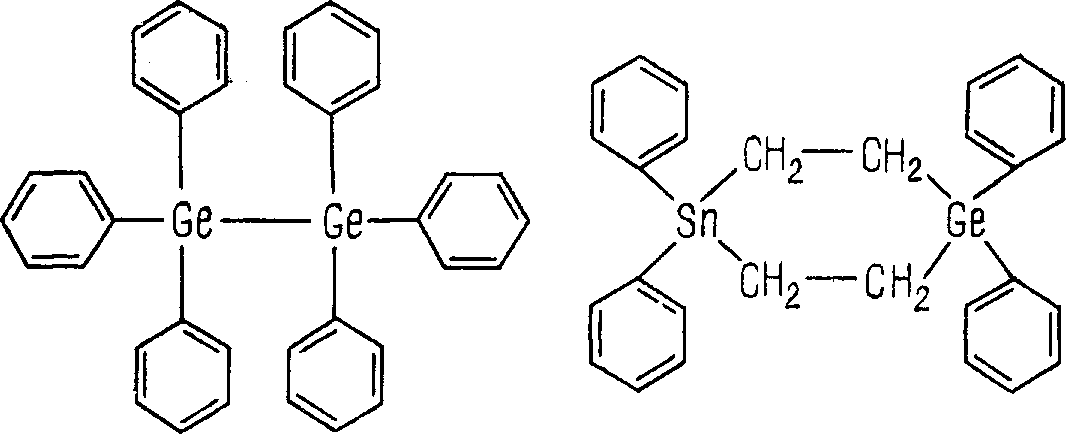
Листування двох вчених - К. Винклера і Д. І. Менделєєва - сповнена взаємної поваги і захоплення. К. Вінклер писав: «Навряд чи може існувати більш яскравий доказ справедливості вчення про періодичність елементів». Він просить Д. І. Менделєєва дати згоду назвати новий елемент германієм на честь його батьківщини. Д. І. Менделєєв надсилає позитивну відповідь, і елемент № 32, що сприяв остаточної перевірки правильності періодичної системи елементів, під назвою «германій» займає своє місце в IV групи елементів.

Належність германію до IV групи елементів К. Вінклер підтвердив синтезом германійорганіческого сполуки з реакції взаємодії цінкорганіческого сполуки з галогенідів германію:

2 (С2Н6)2 Zn + GeCl4→(С2Н6)4 Ge +2ZnCl2

Для отримання тетраалкільних сполук германію застосовують загальні методи отримання елементоорганічних сполук. Тетраалкільние сполуки германію - стійкі рідкі речовини, що нагадують граничні вуглеводні. Вони не асоційовані і володіють малою реакційною здатністю.

В даний час відомо близько 300 металоорганічних сполук германію. Більшість з них є похідними дігермана H3 Ge-GeH3 і тетрагалогенов германію. Для германію отримані ароматичні та гетероциклічні сполуки з атомом германію в циклі:

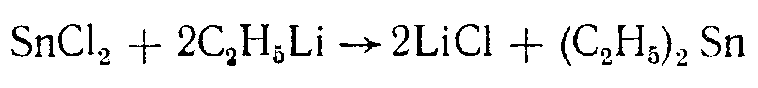


Синтезовано різні полімери, що містять германій. Доцільність досліджень у цьому напрямку покаже майбутнє.

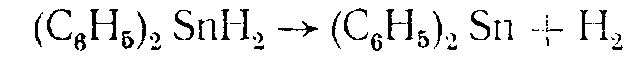
Германійорганічні сполуки мають специфічні, істотно різними властивостями і використовуються у вузьких областях як антівспенівателей, теплоносіїв, мастильних і гідрофобізаційні речовин.

## Оловоорганічні сполуки

Для двовалентного олова відомо незначна кількість органічних сполук, що представляють поки що лише науковий інтерес. Для синтезу діалкілпроізводних олова застосовують хлорид олова (II) і алкіллітій:

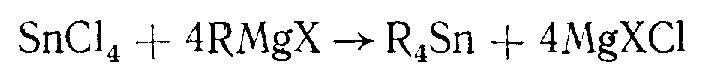


Ароматичні похідні олова, наприклад діфенілолово (CeH5)2Sn, отримують розкладанням нестійких гідридів четирехвалентного олова:

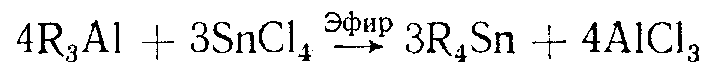


Органічні сполуки двовалентного олова легко полімеризуються.

Перше органічна сполука четирехвалентного олова отримано англійця Е. Френкландом в 1849 р. З тих пір інтерес до оловоорганіческім сполук не слабшає. Хіміки розробили різноманітні методи отримання сполук зі зв'язком олово - вуглець. Для синтезу алкільних сполук найчастіше застосовують хлорид олова (IV) і реактив Гріньяра:

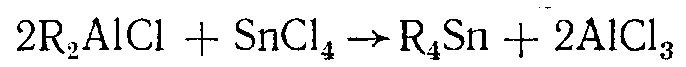


Іншим методом отримання, не втратили значення і до наших днів, є взаємодія алкілгалогенов (або арілгалогенов) зі сплавами олова і натрию. Саме так і були отримані Е. Френкландом перший оловоорганічні сполуки. Промисловим методом отримання алкільних сполук олова (IV) є реакція взаємодії алюмінійорганічних сполук з хлоридом олова (IV):



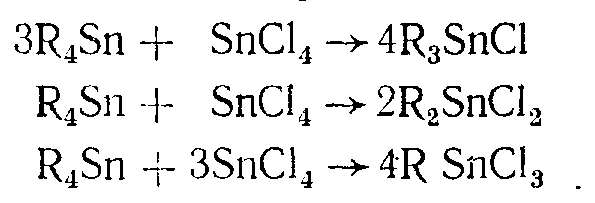
Реакція здійснюється у присутності діетілового ефіру, що грає роль комплексоутворювачів, що зв'язує хлорид алюмінію в ефірат. У відсутність ефіру реакція може протікати у зворотному напрямку.

Алкільних сполуки олова виходять взаємодією хлориду олова (IV) з діалкілалюмінійгалогенідом:



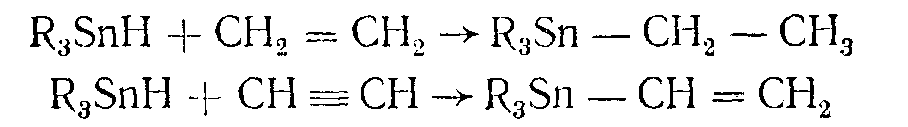
Хлорид алюмінію при додаванні в реакційну суміш хлориду натрию утворює комплекс NaAlCl 4.

Алкілоловогалогеніди можуть бути отримані за методом, запропонованим радянським вченим, академіком К. А. Кочешкова в 1929 р. Відкрита їм реакція диспропорціонування (перерозподілу) дозволяє отримувати оловоорганічні сполуки різного ступеня алкіліроваіія в залежності від співвідношення реагентів. Диспропорціонування сполуки R4Sn здійснюється при нагріванні (близько 200 ° С) з тетрагалогенідом:

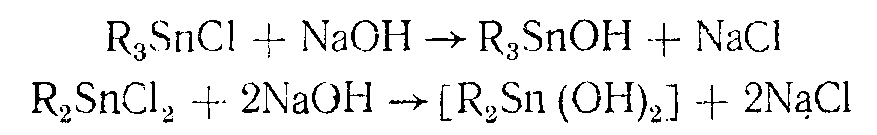


Алкілоловогалогеніди складу RnSnX4-n знаходять широке застосування в синтезі різних оловоорганічних сполук, так як галоген в оловоорганіческом з'єднанні може бути легко заміщений на різні функціональні групи, водень, гідроксильну групу, сірку, лужні метали і т. д.

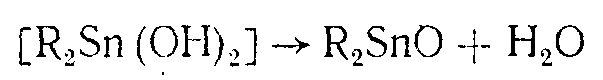
При заміщенні галогену в алкілоловогалогенідах на водень утворюються гідрідстаннани R3SnH или R2SnH2. З гідрідстаннанов в результаті реакції приєднання до Етиленові, ацетиленовим та іншим ненасичених вуглеводнів можуть бути отримані оловоорганічні сполуки R4Sn. Радикал, пов'язаний з оловом, може бути аліфатичних чи ароматичних, граничним або ненасичені, наприклад:



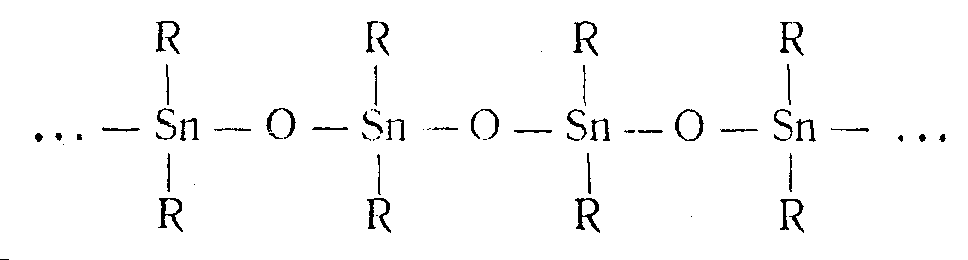
Заміна галогену на гідроксильну групу здійснюється при дії водних розчинів лугів:



Оловоорганические Оловоорганічні сполуки з двома і трьома гідроксильних груп нестійкі. У ході реакції від проміжного продукту відщеплюється вода і утворюється оксид діалкілолова:



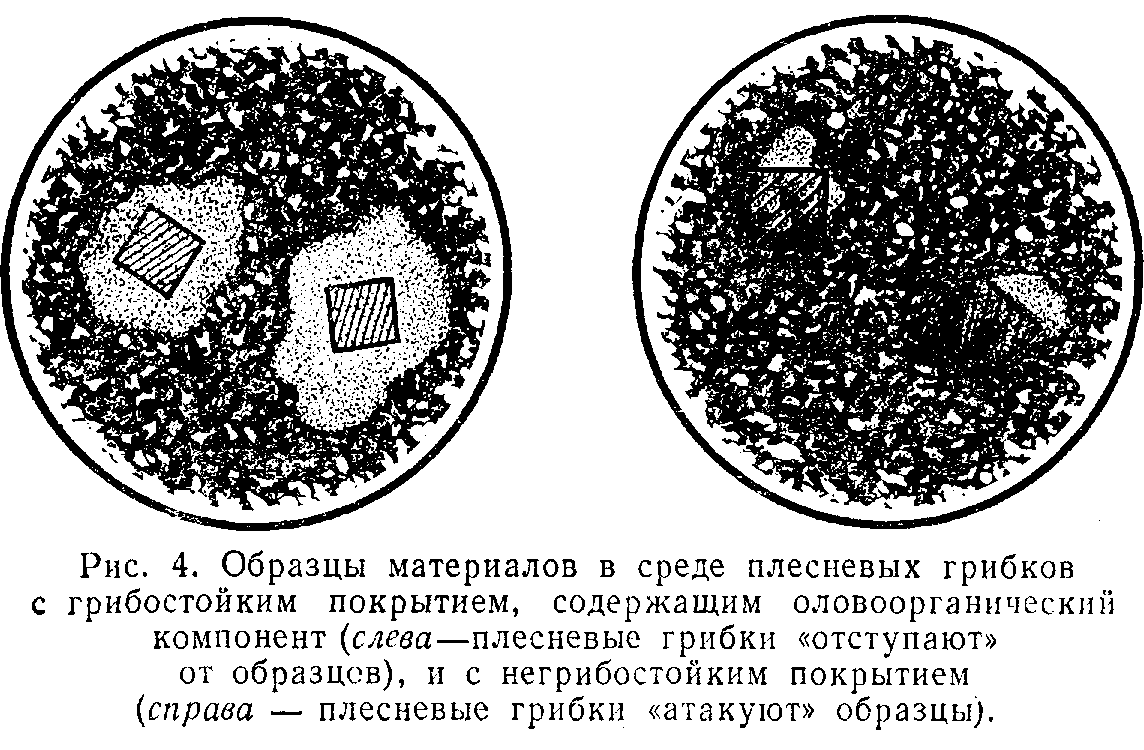
Оксид діалкілолова - твердий, нерозчинний у воді полімер:



Перші представники гомологічного рядатетраалкілолова - рідини, хімічно малоактивні. Зв'язок олово - вуглець досить міцна - вода або кисень її не расцепляет. Вищі представники тетраоловоалкілов й ароматичні сполуки олова - тверді речовини. Оловоорганічні сполуки добре розчинні в органічних розчинниках.

Ще перші дослідники, що працювали з різними органічними сполуками олова, відзначали їх дратівливі властивості та більш високу токсичність порівняно з неорганічними сполуками олова. У роки першої світової війни виник нездоровий інтерес до оловоорганіке, тому що майже всі триалкільние і триарілзамещенние сполуки олова будови R3SnX і Ar3SnX мали яскраво вираженими токсичними властивостями. Але як бойових отруйних речовин їх, на щастя, не застосували. Зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала токсичність оловоорганічних сполук помітно знижується. Тільки у значних концентраціях длінноцепочние органічні сполуки олова викликають роздратування шкіри і дихальних шляхів.

Токсичні властивості органічних сполук олова використовувалися для створення ефективних препаратів при боротьбі з цвілевими грибками (рис. 4), шкідливими мікробами, різними комахами - переносниками епідемічних захворювань. Наприклад, ацетат трифенілолова (C6H5)3SnOOCCH3 служить засобом для боротьби з грибковими захворюваннями картоплі та цукрових буряків. Гідроксид трибутілолова (C4H9)3SnOH є антисептиком, застосовується для боротьби з грибками в текстильній і паперовій промисловості. Крім того, більшість препаратів для боротьби з грибковими захворюваннями можуть використовуватися для стимулювання росту рослин. Як засоби боротьби з комахами (мухами, комарами, тарганами) використовують галогентризамещенние олово



органічні сполуки складу R3SnX та їх похідні. Похідне дібутілолова використовують у ветеринарній практиці проти глистів.

Застосовують оловоорганічні сполуки і як засобу захисту деревних матеріалів від гниття під впливом вологи, від дереворазрушающих будинкових грибків. Для запобігання від гниття достатня однократна поверхнева обробка деревини водними розчинами препаратів органічних сполук олова. Застосовувані препарати не мають запаху і нешкідливі для людини і тварин.

Для боротьби з дрібними організмами рослинного і тваринного походження (так званий планктон - циклопи, дафнії, водорості і т. д.) і для очищення промислових водойм також широко застосовують оловоорганічні сполуки. Вони надають токсичну дію на планктон, очищаючи великі кількості води, необхідні промисловим підприємствам для систем водоохлажденія.

Основний напрямок використання оловоорганічних сполук - виробництво на їх основі пластичних полімерних і сополімерних матеріалів. Неграничні органічні сполуки олова легко полімеризуються і сополімерізуются з органічними мономерами (етиленом, пропиляних, хлористим вінілом, вуглеводнями ацетиленового ряду і т. д.). Отримані високомолекулярні полімери мають різні властивості, але спільними характерними властивостями є механічна міцність, прозорість пластмас, висока стійкість до мікробіологічному руйнування під впливом цвілевих грибків і бактерій. Пластичних матеріалів, що містять олово, не страшні підвищена вологість і температура.

При кополімеризації оловоорганічних сполук з бутадіеном або стиролом отримані каучукоподобние еластомери. Їх також характеризує висока механічна міцність і ефективність проти грибків. Полімерні матеріали, що містять олово, служать основою для створення різних плівкотвірних матеріалів (лаки, фарби, емалі). Модифікацією епоксидних смол оловоорганіческімі сполуками отримані оловоорганічні епоксидні смоли.

У морській воді колонії численних морських мешканців і рослинні організми поступово покривають підводні частини судів, різних споруд, промислову апаратуру. Раковини деяких морських мешканців утворюють на днищах судів і поверхнях споруд значний шар. Цей шар дуже міцний, з шорсткою поверхнею. Колонії морських мешканців надзвичайно швидко розмножуються. За рік на 1 м 2 розселяється колонія масою до 100 кг. Можна собі уявити, наскільки збільшиться маса корабля, якщо його підводну частину займуть такі квартиранти. Обростання морськими організмами підводної обшивки приносить значний збиток: обтяжують корпусу транспортних засобів, передчасно виходять з ладу споруди, прилади та апаратура. Суду, що знаходяться в тривалому плаванні, нерідко втрачають швидкість і маневреність. І хоча двигуни працюють у звичайному режимі, різко збільшується витрата палива.

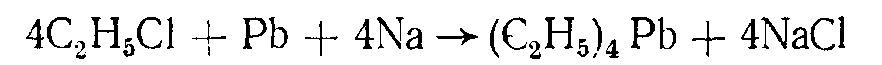
Корабельні фарби, що перешкоджають обростання колоніями морських мешканців, створені на основі присадок металоорганічних сполук IV групи періодичної системи. Це органічні сполуки олова та свинцю. Корабельні фарби протягом 2-3 років перешкоджають обростання підводних частин і розвитку личинок. Лакофарбові матеріали, що містять присадки органічних сполук олова та свинцю, застосовують у вигляді лаків, фарб і емалей для захисту скла, дерева, текстилю, пластичних мас і металів.

Продукт взаємодії оксиду дібутілолова (C4H9)2SnO і лауринові кислоти С11Н23СООН-ділаурінат дібутілолова (C4H9)2Sn(ОСОС п Н. 23)2-використовується як каталізатор при одержанні поліуретанів. Поліуретани знаходять широке застосування для виготовлення поролону (поліуретановий пінопласт) і замінників шкіри. Діалкілоловозамещенние лауринові і малеїновий кислот є ефективними стабілізаторами полівінілхлориду та хлорвмісних каучуків. За відсутності стабілізаторів (антиоксидантів) полімери, що містять хлор, нестійкі до дії атмосферного кисню, сонячного світла і тепла. Оловоорганічні сполуки застосовують і для стабілізації гумових виробів. Ділаурінати мають практичне застосування в якості затверджувачів кремнійорганічних каучуків і епоксидних смол. Твердіння епоксидних композицій при кімнатній температурі сприяють оловоорганічні сполуки типу RSnX 3,

Перспективне застосування оловоорганічних речовин відкривається при отриманні еластомерів. Деякі оловоорганічні метакрилат, полімери і сополімери є склоподібних пластмаси, що володіють рентгенозащітнимі властивостями. Їм також властиві механічна міцність і прозорість. Ведуться пошуки надпровідних матеріалів, що зберігають властивості при температурах вище температури кипіння рідкого водню й гелію.

## Свинецьорганічні сполуки

Перші свинецьорганічні сполуки - алкільних похідні свинцю R4Pb - були отримані в 1853 р. У 1887 р. вперше синтезовано ароматичне сполуки свинцю - тетрафенілплюмбан (С4Н5)4Pb. Отримання першого органічних сполук свинцю здійснювалося взаємодією алкілгалогенов (або арілгалогенов) зі сплавом свинцю з натриєм. Стосовно до свинецьорганічні сполуки ця реакція не втратила значення і в наші дні. Дією хлористого етилу на сплав свинцю з натриєм в промисловості отримують тетраетилсвинець - антидетонатор для моторного палива:



Іншим методом отримання органічних сполук свинцю є алкілування галогенідів свинцю реактивами Гріньяра:



Для отримання алкілплюмбанов (арілплюмбанов) можливе застосування діазометода, розробленого академіком А. Н. Несмеянова



Інші способи отримування свинецьорганічні сполук типу R4Pb і подібних типів схожі з синтезами оловоорганічних сполук і типові для елементоорганіческой хімії.

Для двовалентного свинцю відомо лише кілька похідних ароматичного ряду Аг2Pb.

Свинецьорганічні сполуки найбільш хімічно активні в порівнянні з іншими органічно поєднати IV групи періодичної системи - кремнійорганічним, германійорганіческімі і оловоорганіческімі. Це пояснюється малою міцністю зв'язку свинець - вуглець. Тетраалкілпроізводние розкладаються навіть при зберіганні, під дією світла, при слабкому нагріванні. Розкладання відбувається з виділенням металевого свинцю. Як і оловоорганічні сполуки, свинецьорганічні сполуки токсичні і є отрутами для людини.

Вище розбиралися широкі можливості практичного застосування оловоорганічних сполук. Всі перераховані області застосування відносяться і до органічних сполук свинцю (пластмаси, полімери та сополімери, різні присадки для лаків, фарб, емалей, що захищають скло, дерево, текстиль, пластмасу і метали і перешкоджають обростання корпусів судів різними морськими організмами). Свинецьорганічні склоподібних пластмаси прозорі і механічно міцні, мають рентгенозащітнимі і протигрибковими властивостями.

Однак для свинецьорганічні сполук є і специфічні області застосування. Тетраетилсвинець (С2Н5)4Pb є одним з поширених антидетонатор в моторних пальному. При стисненні і після початку горіння моторного палива в чотиритактних двигунах внутришнього згоряння пальне веде себе по-різному: в залежності від складу рідкого палива може спостерігатися більша і менша здатність до детонації . Із збільшенням ступеня стискання бензину з повітрям збільшується потужність двигуна і зменшується витрата палива. На жаль, допустима ступінь стиснення моторного палива в чотиритактних двигунах внутришнього згоряння дорівнює п'яти. При великій схильності палива до детонації мотор починає стукати, перегрівається, потужність його різко падає і двигун передчасно виходить з ладу. Для поліпшення процесу горіння авіа та автомоторний палива в двигунах внутришнього згоряння застосовують антидетонатор. Один з них - тетраетилсвинець, або етилова рідина (С2Н5)4Pb (скорочена технічне позначення - ТЕС). Добавка невеликих кількостей тетраетилсвинцю в бромистий етил (1-2 мл на 1 кг моторного палива) дозволяє допустити ступінь стиснення пального до 10 і уникнути детонації. Збільшення ступеня стиснення з 5 до 10 удвічі знижує витрату пального. Тетраетилсвинець - отруйна речовина: бензин з добавкою ТЕС має попереджувальний сінефіолетовую забарвлення. На баках, що містять етилову рідина, знаходиться напис: «Етилований бензин - отрута». Це серйозне попередження водію і оточуючим. При поводженні з етілірованним бензином слід уникати вдихання його пари і попадання їх на одяг і відкриту шкіру. Такий бензин у жодному випадку не можна застосовувати для чищення одягу і запальничок.

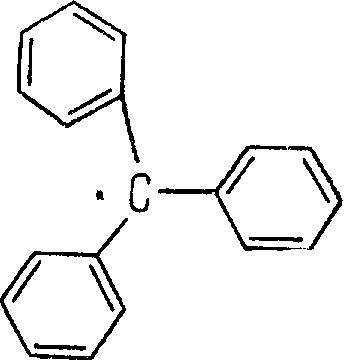
Заслуга відкриття антидетонаційних властивостей тетраетілсвінца належить американському інженеру Томасу Міджлі (1923). Виняткова цілеспрямованість і завзятість керованої ним групи дослідників дозволили знайти принциповий підхід до синтезу органічної сполуки, різко поліпшуючого якість пального. Історія пошуку причин детонації включала дослідження конструктивних недоліків двигуна і відмінностей у властивостях вживаних сортів бензину. Досліджувалося забарвлення бензину, оскільки вважалося, що забарвлений бензин буде більш летючим за рахунок кращого поглинання сонячного тепла. Добавка фарбників не змінила детонаційних властивостей, але бензин, забарвлений йодом, детонував дещо менше. З цього почався пошук речовин, добавка яких істотно поліпшить якість бензину. Перепробувані тисячі різних з'єднань. На думку дослідників, найбільш підходив свинець - найважчий елемент. При введенні в бензин нікчемних кількостей органічного похідного свинцю з етільнимі радикалами різко збільшився ступінь стиснення пального. Так почався тріумфальний хід тетраетілсвінцв, що не знаходив раніше

практичного вживання. В 1950 р. США витратили більше 100 тис. т свинцю для виробництва свінецорганічеського детонатора.

Починаючи з 1849 р., коли Э. Фрэнкланд помилково прийняв вуглеводень Етан за вільного органічного радикала СН3 , аж до 1900 р. можливість отримання органічних радикалів, що містять тривалентний вуглець, дослідниками серйозно не розглядалася. І раптом

Свінецорганічеськіє з'єднання забруднюють атмосферу продуктами розпаду і свинцем. В даний час ведуться пошуки ефективних, але менш токсичних антідетонаторів на основі елементоорганічних з'єднань.

повідомлення хіміка Мозеса Гомберга про синтез стійких вільних радикалів тріфенілметіла;

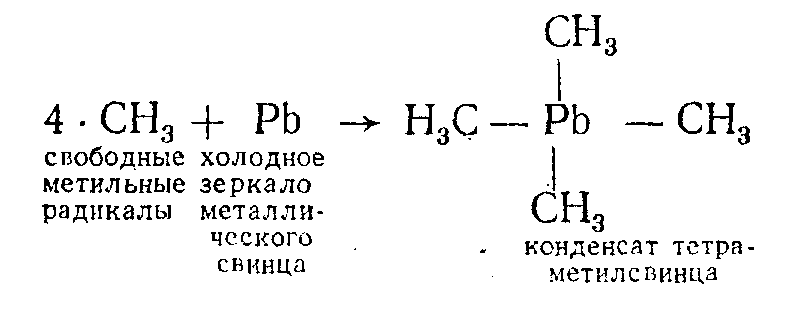


Вільний тріфенілметіл був виділений при нагріванні розчину гексафенілетана (С6Н5) 3С-С (С6Н5) 3. Продукт дисоціації гексафенілетана на двох вільних радикалів був достатньо стійкий. Знов були зроблені спроби отримання простих вільних радикалів СН3 и С2Н5.

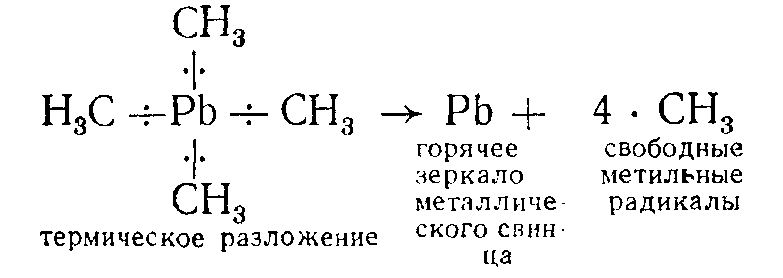
У 1929 р. Ф. Панет і О. Гофедиц довели існування метальних і етільних вільних радикалів, використавши термічний розпад тетраметілсвінца і тетраетілсвінца. Суть дослідів Ф. Панета полягала в наступному ланцюзі перетворень:

1. Отримання вільних радикалів термічним розкладанням тетраметілсвінца:

2. Отримання тетраметілсвінца взаємодією вільних радикалів з свинцем:



Пари летючого тетраметілсвінца з приймача захоплювалися струмом водню при розрідженні в 133 Па в кварцову трубку. При термічному розпаді тетраметілсвінца



у нагрітій зоні кварцової трубки утворювалося дзеркало металевого свинцю (зона А), яке потім охолоджувалося до кімнатної температури.

При переміщенні нагрітої зони ближчий до місця входження пари тетраметілсвінца (зона В), вільні метільнs радикали, що утворюються, реагують з раніше відкладеним холодним свинцевим дзеркалом, яке поступово зникає.

Панет встановив, що в умовах досвіду відстань між зонами А і В не перевищує 30 см. На більшій відстані вільні радикали не виявлялися. З урахуванням лінійної швидкості газового потоку була обчислена тривалість існування вільних метальних радикалів. По розрахунках вона виявилася рівною 0,0084 с. Застосовуючи як джерело тетраетілсвінец, по цій же схемі Ф. Панетом

були одержані вільні етильні радикали. Спроби Э. Фрэнкланда одержати вільних метильні і етильні радикалів успішно завершилися лише через 80 років. Таким довгим іноді буває шлях в науці.

У даний час виріс новий розділ хімії - хімія вільних радикалів. За допомогою вільних радикалів з'ясована природа багатьох хімічних процесів - полімеризації, крекінгу і т. д., доведена можливість існування простих радикалів в розчинах. У всіх дослідженнях використовують металоорганічні сполуки. За розробку хімії вільних радикалів в розчині членукорреспонденту АН СРСР Р А. Разуваеву в 1961 р. присуджена Ленінська премія.

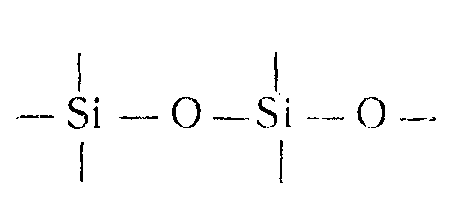
З останніх досягнень в області вільних органічних радикалів слід зазначити створення і вивчення нового класу стабільних органічних радикалів (так званих нітроксильних). Принципова відмінність нового класу - довговічність. Такі вільні радикали можуть існувати цілодобово, місяцями, протягом років, навіть десятиліттями. Звичайно вільні радикали в розчині нестійкі - розчин не можна нагрівати, перемішувати, неприпустимо присутність сильних кислот і лугів. Нітроксильниє радикали стійки до нагрівання, до механічних і хімічних дій. Існують вони в розчинах і твердому стані.

І ще одна істотна особливість нітроксильних радикалів. З'єднуючись один з одним і утворюючи полірадікали, кожний радикал зберігає свою вільну валентність. Одержані стійкі полірадікали, що містять до 16 неспарених електронів в одній молекулі. Більшість радикалів цього класу знайшла практичне вживання. Це добавки, що оберігають полімери від старіння і руйнування. Нітроксильниє радикали використовують і пристроях, з високою точністю вимірюючих магнітне поле Землі і т, д. За дослідження по фізичній хімії стабільних вільних радикалів А. Бучаченко в 1968 р. удостоєний премії Ленінського комсомолу. В 1976 р. роботи по стабільних радикалах висунуті на Державну премію.

## Кремнійорганічні сполуки

Найбільш цікавим класом елементоорганічних сполук є силіцієорганічний сполуки, хімія яких оформилася в самостійну науку. До числа найважливіших хімічних продуктів, необхідних для народного господарства (мастила, смоли, лаки, каучуки і т. д.), відносяться мономірні та полімерні силіцієорганічний сполуки.

Перше кремнийорганической сполуки було отримано в 1845 р. французьким хіміком Ж. Ебельменом. Взаємодією Тетрахлорид кремнію і етилового спирту він отримав етиловий ефір ортокремніевой кислоти (тетраетоксісілан, етилсилікати Si (ОС 2 Н 5) 4). Далі були отримані четирехзамещенние органічні сполуки кремнію із загальною формулою SiR 4 та інші сполуки.

Серед вчених панувало уявлення про повну подібність сполук кремнію та вуглецю. Вважалося, що заміна атомів вуглецю в органічних сполуках атомами кремнію не призводить до істотної зміни властивостей органічних сполук кремнію. У цей період Д. І. Менделєєв опублікував декілька праць про хімії кремнію і кремнійорганпчних сполуких. Його дисертацію на звання приватдоцентом, не втратила своєї цінності до теперішнього часу, називалася «Про будову кремнеземистих сполук» (1856). Д. І. Менделєєв перший з хіміків показав, що кремній на відміну від вуглецю здатний утворювати з киснем продукти полімерної структури. Такі полімери містять у своєму складі чергуються зв'язку кремній - кисень (силоксанових зв'язку): 

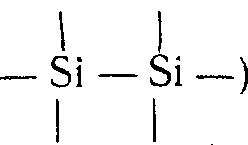
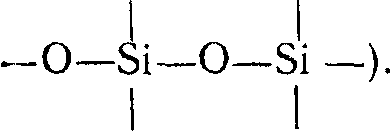
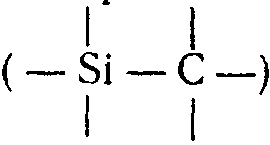
Д Д. І. Менделєєв заклав основи хімії кремнійорганічних сполук. Він детально вивчив відкриту раніше Ж. Ебельменом реакцію утворення тетраетоксісілана, встановив правильне будову цього сполуки і четирехвалентность кремнію, а також визначив ряд фізичних констант. У 1860 р. Д. І. Менделєєвим був відкритий новий клас кремнійорганічних сполук - галоідоортоефіри. Приділяючи велику увагу хімії кремнійорганічних сполук, Д. І. Менделєєв склав план вивчення цього класу речовин. Але, на жаль, зайнятий роботою над періодичним законом і складанням класичних посібників з хімії, не зміг здійснити свій намір. Поглядів Д. І. Менделєєва на будову кисневих сполук кремнію дотримувалися А. М. Бутлеров, Н. А. Меншуткина і інші російські хіміки. За кордоном роботи Д. І. Менделєєва цього періоду були або невідомі, або незрозумілим.

В історії розвитку хімії кремнійорганічних сполук провідна роль належить нашій вітчизняній науці. Вивченням сполук кремнію в той час займалися російські хіміки Н. І. Лавров, Г. Г. Густавсон, Н. М. Бекетов. Особливо цінними є дослідження П. П. Шоригіна і Н. Е. Хотинського, присвячені синтезу кремнійорганічних сполук.

З робіт радянських вчених найбільший інтерес представляють роботи професора Б. Н. Долгова з співробітниками. Б. Н. Долговим написано ряд оглядів. У 1933 р. вийшла у світ його перша в світі монографія з кремнійорганічним сполуким. У ній прогнозувати можливі їх широкого практичного застосування.

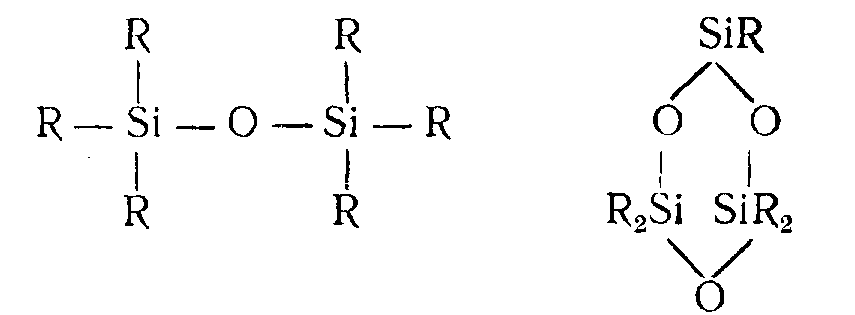
Початком розвитку хімії високомолекулярних кремнійорганічних сполук є розробка академіком К. А. Андріанова з співробітниками способу синтезу кремнійорганічних смол (1937) і освоєння промислового виробництва кремнійорганічних полімерів. Одразу різко зріс інтерес до елементоорганіческім сполук цього класу. В даний час синтезовано кілька тисяч кремнійорганічних сполук, вивчені їх фізико-хімічні властивості, методи синтезу і області їх практичного застосування.

Всі силіцієорганічний сполуки умовно поділені на дві великі групи - низькомолекулярні і високомолекулярні сполуки. З них практичне значення отримали не силіцієорганічний сполуки з

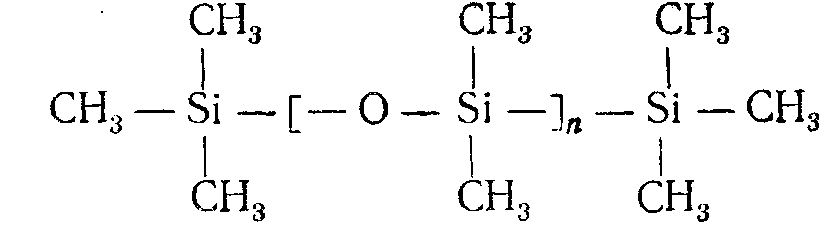
ланцюгами кремній - кремній (силани, А сполуки, що містять ланцюга кремній - кисень (сілоксани  В результаті приєднання органічного радикала до кремнію синтезували силіцієорганічний сполуки зі зв'язком кремній-вуглець 

При великій кількості таких ланок у ланцюзі макромолекули до назви сполуки додається приставка поли.

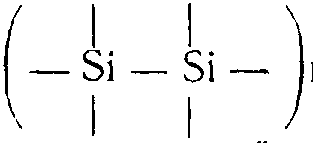
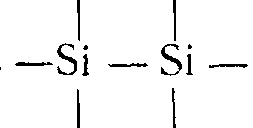
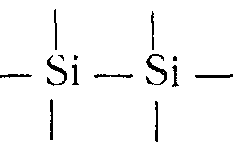
Низькомолекулярні силіцієорганічний сполуки складаються з атомів кремнію, пов'язаних послідовно один з одним через кисень і одночасно з органічними радикалами. Їх структура може бути як лінійною, так і циклічно, наприклад:

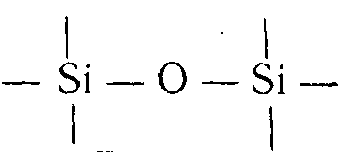


Високомолекулярні кремнійорганічні з'єднання складаються з атомів кремнію, кремнію і вуглецю, кремнію і кисню і т.д., що чергуються, при одночасній наявності біля полімерних ланцюгів молекул органічних радикалів, наприклад:

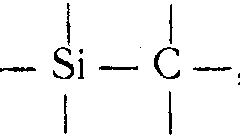


Ніж пояснити переваги кремнійорганічних з'єднань, що містять силоксанові ланцюги?

Зв’язок кремнія з кремнієм у кремнійорганічних з'єднаннях термічно нестійка. Нагрівання з'єднань, що містять цей зв'язок, до 200-250 °С приводить до їх повного розкладання. При дії кисню повітря цей зв'язок дуже легко руйнується і переходить в силоксановую зв'язок. Зв'язок нестійка і до дії хімічних реагентів. Луг, наприклад, повністю руйнує ці зв'язки вже при кімнатній температурі. Неміцність зв'язку кремній - кремній в порівнянні з углеродуглеродной зв'язком обумовлена меншим значенням енергії хімічного зв'язку У силанах енергія зв'язку складає 214 кДж'моль, у вуглеводнях - 356 кДж/моль.

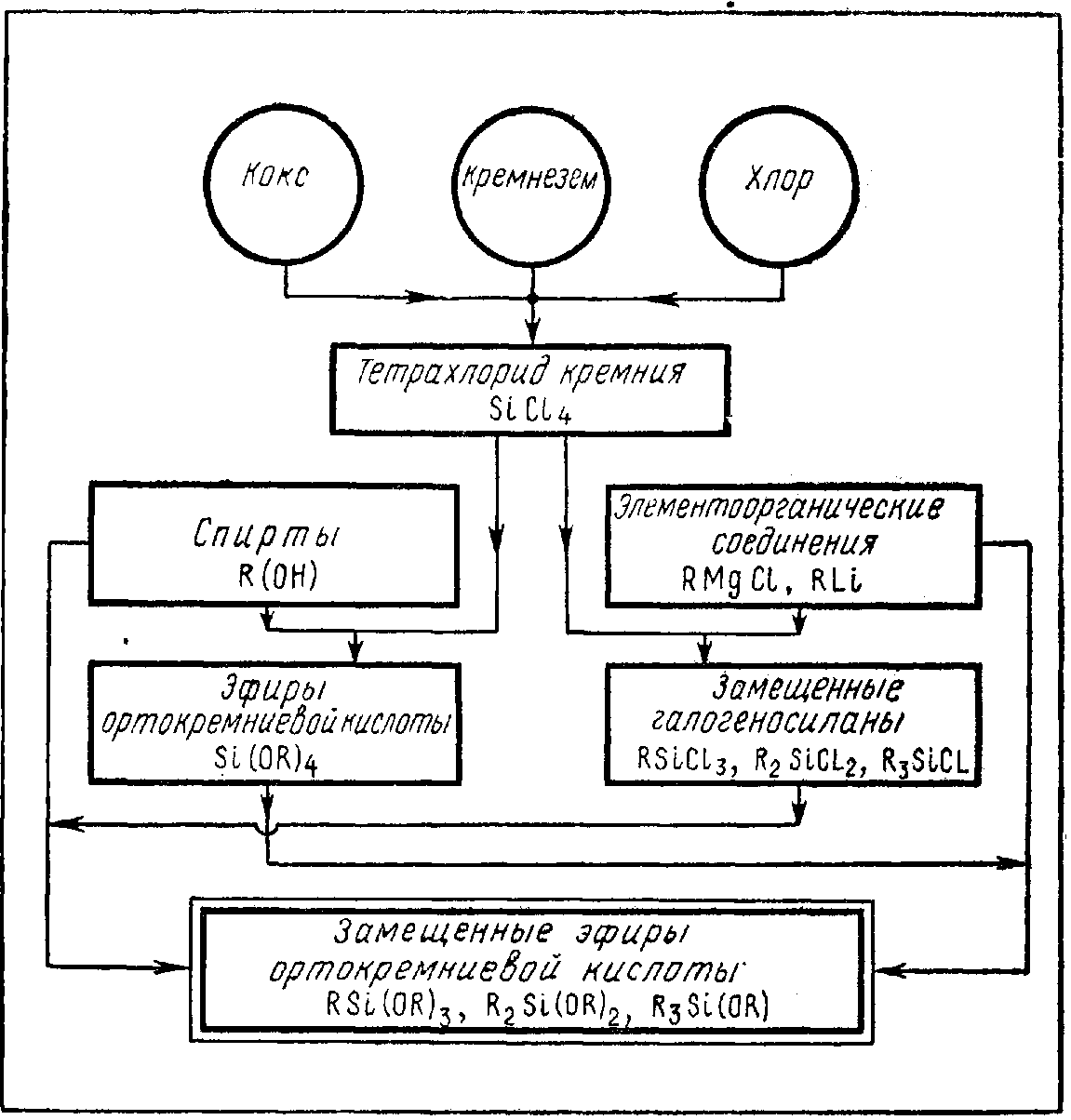
Силоксановая зв'язок  відрізняється високою термічною стійкістю. В

залежності від складу і будови кремнійорганічних з'єднань їх термічна стабільність знаходиться в межах від 300 до 500 °С. В хімічному відношенні зв'язок кремній - кисень значно стійкіше за зв'язок кремній - кремній. Вона руйнується тільки при взаємодії з фтором, сірчаною кислотою і міцними лугами при нагріванні.

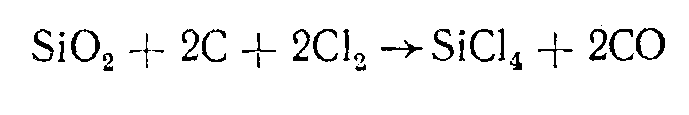
Кремнійуглеродная зв'язок також володіє значною термічною стабільністю - від 200 до 400 °С. Концентрированные кислоти і луги руйнують зв'язок тільки при нагріванні. При кімнатній температурі зв'язок  як правило, стійка до дії сірчаної, соляної, азотної кислот і лугів. Окислення по кремнійуглеродной зв'язку починається при температурі близько 200 °С.

Кремнійорганічні моїомерниє з'єднання є найважливішими напівпродуктами для синтезу кремнійорганічних полімерів. Початковою доступною сировиною для отримання кремнійорганічних мономірних з'єднань є кремній, кремнезем, кокс, хлор, хлороводород і т.д. Найбільше поширення набули методи отримання кремнійорганічних мономерів з кремнезему через тетрахлорід кремнію (мал. 5) і з кремнезему через елементарний кремній (мал. 6).

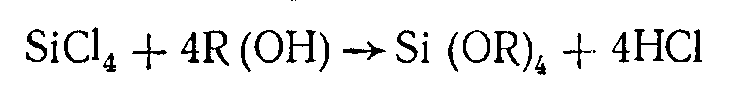
Тетрахлорід кремнію одержують обробкою змішаного з вугіллям кремнезему хлором при температурі 700- 1000 °С:



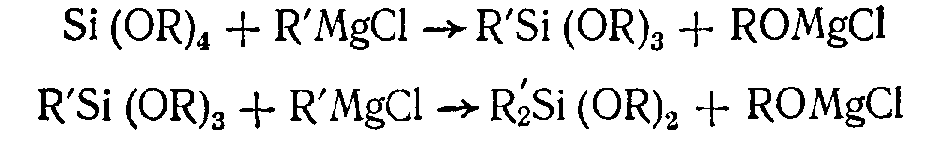
Мал. 5. Отримання кремнійорганічних мономерів з кремнезему через тетрахлорід кремнію.



При взаємодії тетрахлорида кремнію із спиртами виходять ефіри ортокремнієвої кислоти:

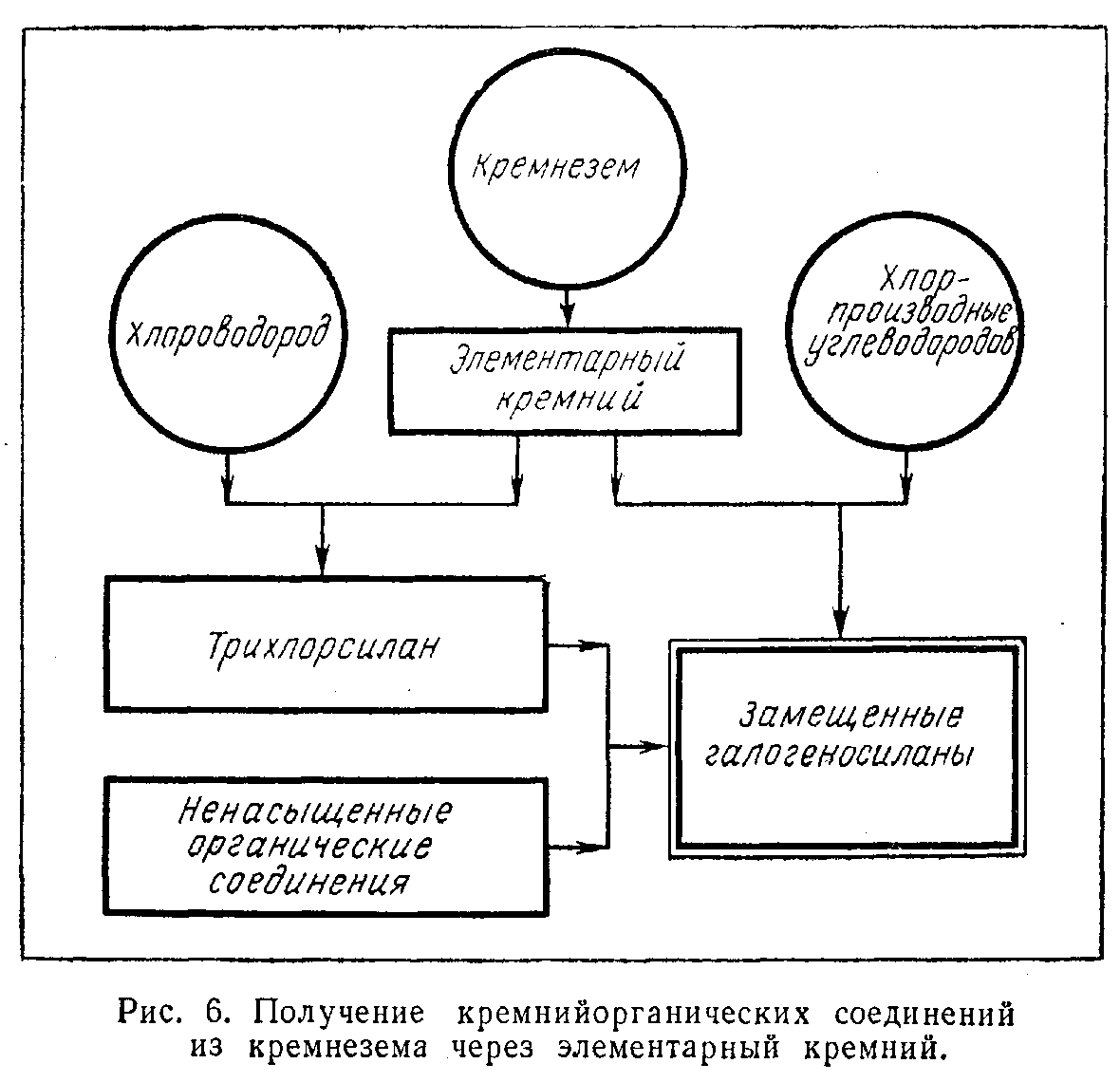
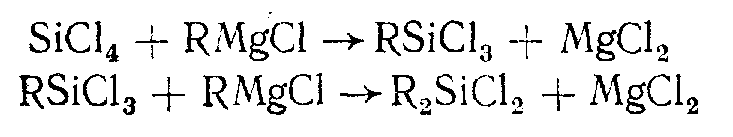


Кінцевий продукт - заміщені ефіри ортокремнієвої кислоти - одержують по реакції Гріньяра взаємодією з магнійорганічними з'єднаннями. При цьому відбувається заміщення однієї, двох або трьох алкоксигрупп OR на органічних радикалів:

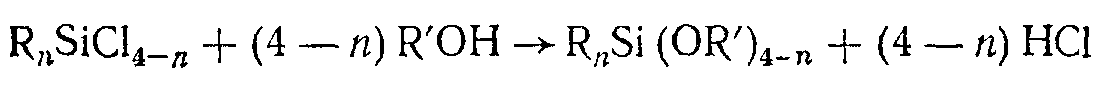


і т.д.

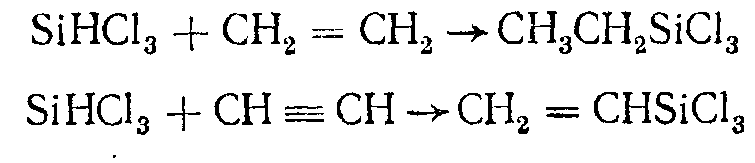
По іншій схемі при взаємодії тетрахлоріда кремнію з елементоорганічеськімі з'єднаннями одержують галогеносилани всіх ступенів заміщення:

Галогеносилани при взаємодії із спиртами утворюють ефіри ортокремнієвой кислоти також всіх ступенів заміщення:

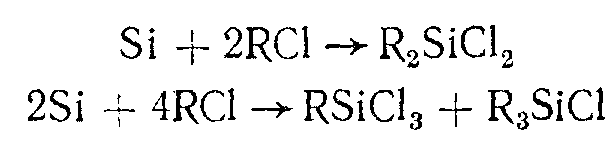


При отриманні кремнійорганічних з'єднань з кремнезему через елементарний кремній заміщені галогеносилани одержують взаємодією тріхлорсилана з ненасиченими органічними сполуками:



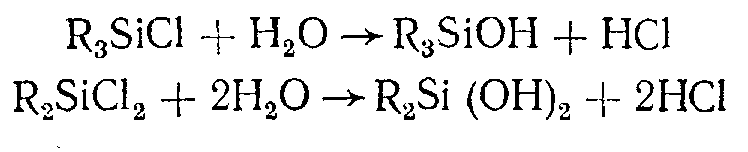
Окрім тріхлорсилана, здатні приєднуватися до етилену, ацетилену і їх похідним і інші кремнійорганічні з'єднання. Ця реакція є каталітичною. Каталізаторами служать хлорид алюмінію, органічні перекиси, платина на розі і т.д. Реакція значно швидшає з підвищенням температури і тиску, а також при ультрафіолетовому опромінюванні.

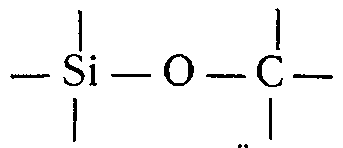
Безпосередня взаємодія хлорпохідні органічних сполук з елементарним кремнієм або його сплавами носить назву прямого синтезу. Реакція здійснюється при температурі 300-600 ° С:

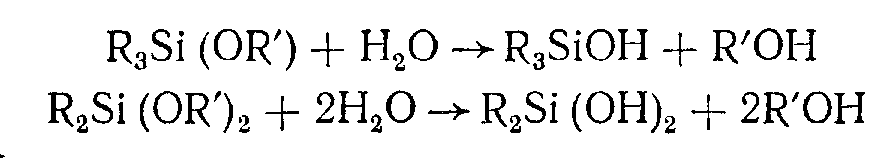


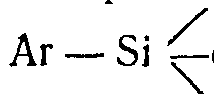
Разом з вказаними продуктами в результаті реакції утворюється багато побічних з'єднань, наприклад RSiHCl2, SiCl4, SiHCl3 і ін. Каталізаторами прямого синтезу заміщених галогеносиланов є електролітичні чисті мідь або срібло. Метод прямого синтезу найбільш перспективний і в даний час широко використовується в промисловості для отримання кремнійорганічних з'єднань.

Найважливішими напівпродуктами, які служать початковою сировиною для синтезу кремнійорганічних полімерів, є заміщені галогеносилани RnSiCl4\_n, ефіри ортокремніві кислоти Si(OR)4 і заміщені ефіри ортокремніві кислоти RnSi(OR)4n. Заміщені галогеносилани при взаємодії із спиртами можуть бути перетворені на заміщені ефіри ортокремніві кислоти. Всі ці напівпродукти легке гидролізуются з утворенням гідроксильних похідних кремнію. При гідролізі, а також в результаті більшості інших хімічних реакцій органічний радикал, пов'язаний з атомом кремнію, зберігається:

і т.і.

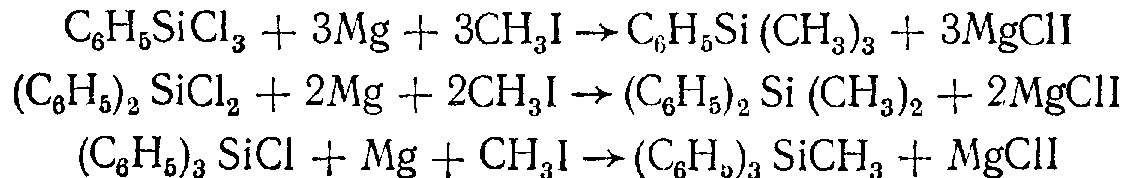
Ефірний зв'язок  у незаміщених і заміщених ефірах ортокремнівої кислоти здібна до різних хімічних перетворень і легко розривається при гідролізі:

і т. і.

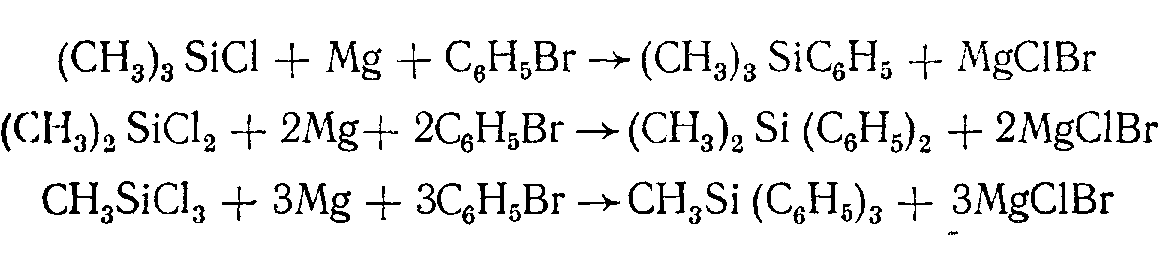
Ароматичні похідні кремнію із зв'язком володіють високої гидролітичною і термічною стійкістю. Ароматичні органосилани можуть бути одержані взаємодією галогеносиланів з гріньяровськими реагентами.

Наприклад, синтез фенілметілсиланів із загальною формулою (C6H5)nSi(СН3)4n може бути здійснений двома способами. Перший спосіб - метілірованням фенілхлорсиланів (C6H5)nSiCl4n. Другий спосіб - феніліровані метілхлорсиланів (CH3)nSiCl4n (n рівно 1,2 і 3).

Метілірованіє фенілхлорсиланів:

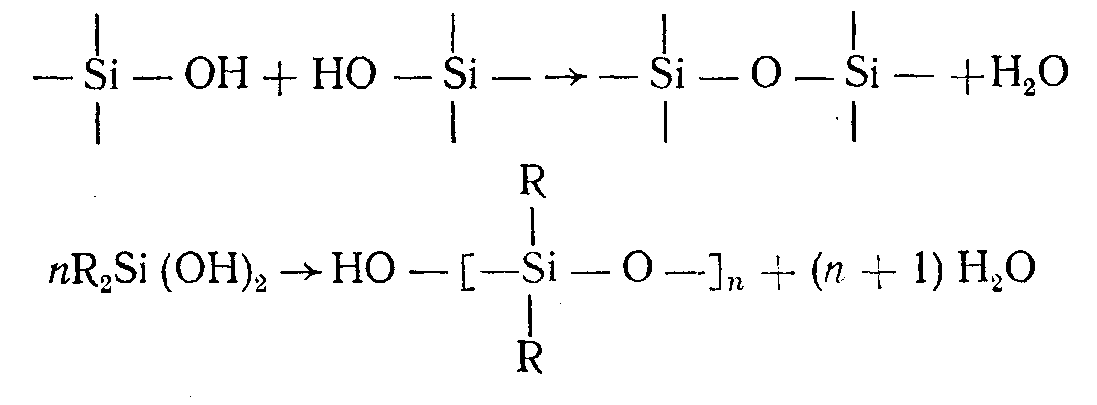


Фенілірованіє метилхлорсиланів:

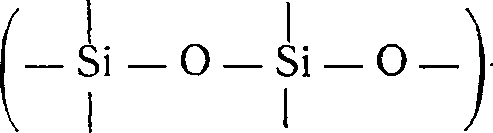


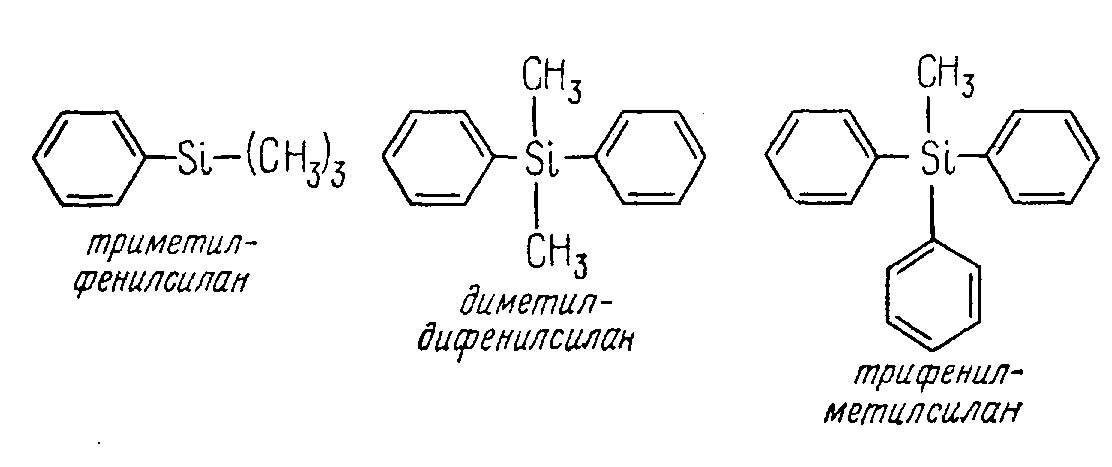
Тріметілфенілсилан і диметилдіфенілсилан - рідини, трифенілметилсилан - кристалічна речовина з температурою плавлення 67 °С:

Отримання полімерних кремнійорганічних з'єднань засновано на здатності утворюються при гідролізі проміжних гідроксильних похідних кремнію до реакцій поліконденсациї з виділенням води:



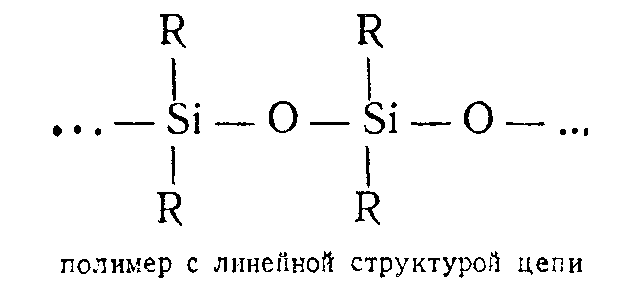
Як указувалося вище , найбільше практичне вживання знайшли полімери, що характеризуються наявністю силоксанової зв'язку

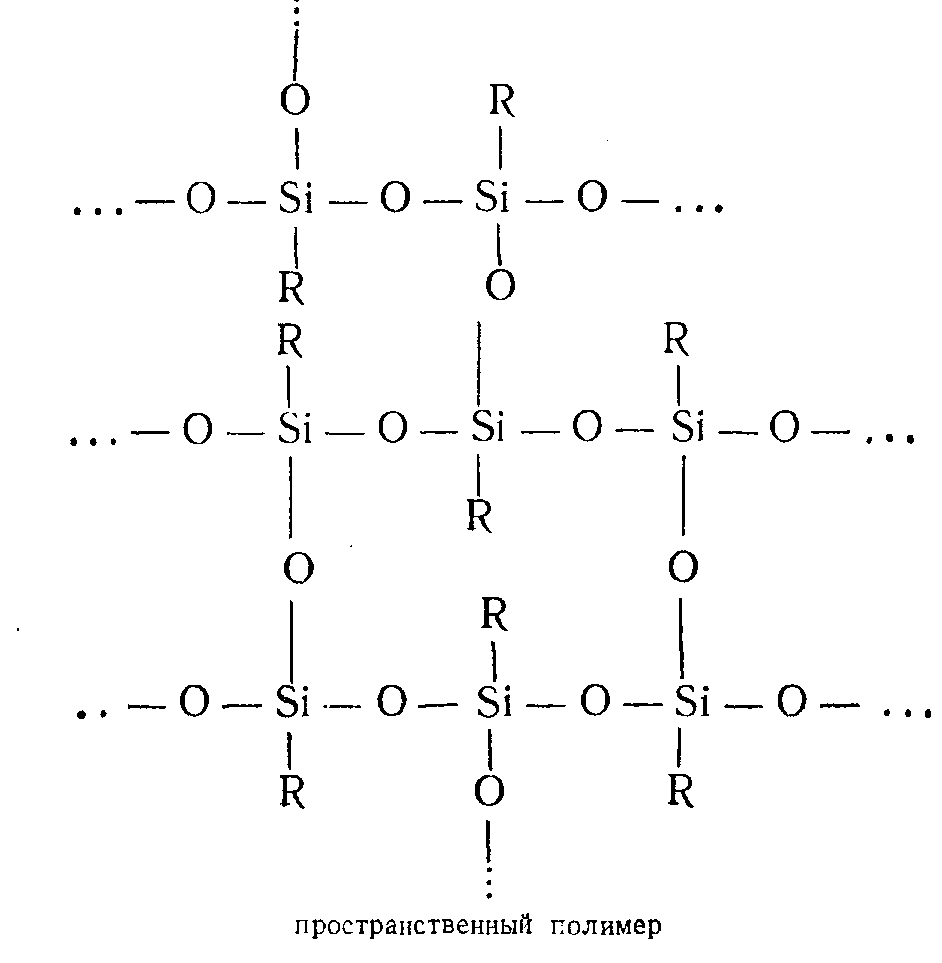
 поліорганосилоксани. Цепи молекул поліорганосилоксанов можуть мати лінійну або просторову структуру:



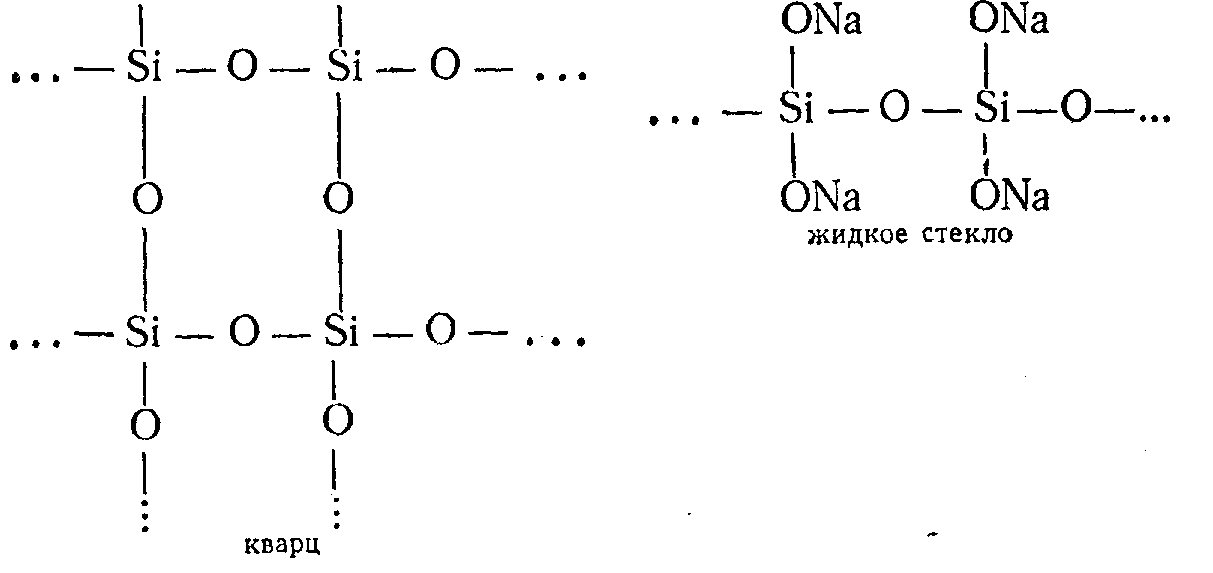
Як видно з приведених структурних формул, просторові полімери - це полімери з різним числом зшитих лінійних полімерів за рахунок освічених кисневих зв'язків (кисневий місток). Полімери з лінійною структурою і невеликим числом зшитих полімерів є в'язкими рідинами або еластичними смолами, полімери з великим числом ланцюгів молекул - тверді, крихкі речовини.

Оксид кремнію Si02 і силікати також має полімерну будову. Наприклад, структура кварцу і рідкого





стекла (силікату натрію) може бути зображений наступними схемами:



Структура кремнійорганічних полімерів аналогічна структурі кварці і силікатів, вони також володіють великою термічною стійкістю. Різниця в структурах - наявність органічних радикалів біля кремнійорганічних полімерів, які додають високу еластичність молекулі полімеру. Змінюючи природу і число радикалів, пов'язаних з кремнієм, піддаючи гідролізу і реакції конденсації з'єднання з різним числом реакційноздатних груп, можна широко видозмінювати довжину ланцюгів кремнійорганічних полімерів і їх просторову структуру. Це приводить до зміни властивостей продуктів, що виходять, - можуть бути одержані рідкі полімери (кремнійорганічні рідини), смоли або каучуки.

Кремнійорганічні мономери в основному використовують для отримання полімерів, але знаходять вони також і самостійне вживання. З них основне промислове значення має етиловий ефір ортокремнівої кислоти Si(ОС2Н5)4 (технічна назва - «етілсилікат») - зв'язуюча речовина при отриманні цементів, кераміки, фарбувальних речовин. Після просочення етілсилікатім тканин, шкір, вати, паперу, дерева, азбесту, гіпсу, бетону і т.д. ці матеріали стають водонепроникними і менш горючими. Етілсилікат застосовують також для приготування спеціальних клеїв.

Етиловий ефір ортокремнівої кислоти використовують для отримання жаростійких ливарних форм у виробництві точного литва. Основа вогнетривкого покриття форми складається з гидролізованного розчину технічного етілсиліката і маршаліта - подрібненого до стану пудри оксиду кремнію (IV). У виробництві точного литва таке покриття дозволяє одержувати литі деталі із ступенем точності відливання до 20 мкм. Такі відливання в більшості випадків не потребують подальшої механічної обробки. Із застосуванням етилового ефіру ортокремнівої кислоти виявилося можливим відливати деталі не тільки із сталі і чавуну, але і з надтвердих сплавів. Витрата металу при виготовленні деталей вказаним методом унаслідок зменшення втрат при подальшій обробці різко скорочується. Це особливо важливо при виготовленні відливань з дорогих легованих сталей і сплавів. Підраховано, що при виготовленні 1 точного литва економиться понад 2 т прокати, а трудомісткість технологічного процесу зменшується у декілька разів. Найбільше вживання знайшли кремнійорганічні рідини з метільними, етільними і фенільними радикалами. Це безбарвні або злегка забарвлені в темний колір речовини, що є сумішшю лінійних і циклічних полімерів. Їх молекулярна маса коливається від 500 до 25 ТОВ у.о. Вони нерозчинні у воді і спиртах, але добре розчинні в ароматичних вуглеводнях і органічних розчинниках. Кремнійорганічні рідини не діють на мідь, бронзу, латунь, алюміній, магній, залізо, сталь і інші метали навіть протягом довгого часу і при 100-150 °С. По відношенню до більшості органічних смол, до пластичних мас, каучуку і багатьох інших матеріалів кремнійорганічні рідини хімічно інертні і не розчиняють їх.

Кремнійорганічні рідини можуть бути одержані з широким діапазоном температур кипіння і в'язкості. Їх в'язкість дуже мало змінюється в інтервалі температур від -70 до +2500 С. Наприклад, якщо вуглеводневе масло і полідіметілсилоксанова рідина має однакову в'язкість при 100 °С, то при охолоджуванні до -35 °С в'язкість вуглеводневого масла збільшується в 1800 разів, в'язкість полідіметілсилоксанової рідини в цей же час збільшується тільки в 7 разів. Аналогічні закономірності спостерігаються і при підвищенні температури. Мала залежність в'язкості поліорганосилоксанових рідин від температури пояснюється спіралеподібною структурою ланцюгів молекул. Така структура не реагує на температурні зміни.

Температура замерзання більшості кремнійорганічних рідин близько -70 °С (іноді -130 °С і нижче), тоді як біля Нафтових масел з тією ж температурою кипіння вона складає від -20 до -40 °С.

Поліорганосилоксановиє рідини термічно стабільні. Вони не змінюють кольору і практично не окислюються киснем повітря при тривалому нагріванні до 200 °С. В атмосфері інертних газів, а також на повітрі у присутності інгібіторів вони стійкі і при вищих температурах.

Кремнійорганічні смоли - безбарвні або від жовтого до коричневого кольору продукти. Вони добре розчиняються в багатьох органічних розчинниках, і їх розчини використовуються як лаки. Кремнійорганічні смоли володіють виключно високою термічною стійкістю і стійкістю до окислення. Найбільшим комплексом цінних властивостей володіють поліметілфенілсилоксанові смоли, тому їх застосовують найбільш ширше.

Полімерні кремнійорганічні з'єднання з лінійною структурою ланцюгів молекул можуть містити більше двох тисяч ланок R2SiO і є каучукоподібними речовинами. Молекулярна маса кремнійорганічного каучуку може досягати 1,0- 1,5 млн. у.о. Піддані термічній обробці у присутності каталізаторів лінійні ланцюги молекул в окремих місцях з'єднуються поперечними силоксановими зв'язками, утворюючи кремнійорганічну гуму. Еластичність і механічна міцність кремнійорганічної гуми залежить від довжини лінійних молекул: чим довше лінійні ланцюги молекул, тим вище механічна міцність і тим більше еластична кремнійорганічна гума. Механічну міцність гуми можна також підвищити введенням різних мінеральних наповнювачів (ТіО2, Si02, ZnO, мелений азбест і т. д.). Кремнійорганічні гуми володіють виключно високою тепло і морозостійкістю. Вони зберігають високу еластичність при тривалій дії температури від -70 до +250 °С, а окремі види кремнійорганічних гум можуть тривалий час витримувати температуру від -90 до +350 °С.

Як чистий кремнійорганічний каучук, так і теплостійка гума на його основі володіє виключно високими діелектричними властивостями. Втрати електричної енергії у вигляді теплоти дуже мало змінюються від температури. Кремнійорганічна гума стійка до окислення, дії вологи, води, озону, ультрафіолетового опромінювання, органічних розчинників і мінеральних масел.

## Вживання кремнійорганічних з'єднань

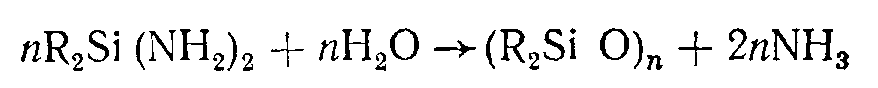
Кремнійорганічні рідини. Добре відомо, що вода, особливо у присутності кисню і оксиду вуглецю С02, є основною причиною руйнування будівельних матеріалів, корозії металів і розкладання органічних речовин - дерева, паперу, тканин, шкіри і т.д. Легко вбираючись в пористі матеріали, вода дуже сильно знижує їх фізікомеханічні властивості, що приводить до руйнування цих матеріалів, особливо в зимовий час. Надзвичайно чутливі до води папір, картон, цемент, гіпс, штукатурка, цеглина. Змочувані водою поверхні при низькій температурі можуть обледеніти (наприклад, біля літаків, судів, ліній електропередач і ін.). Промоклі під дощем одяг і взуття стає теплопроводящимі, що часто викликає простудні захворювання. Тому додання різним поверхням водовідштовхувальних властивостей, особливо пористим матеріалам, має велике народногосподарське значення.

Раніше використовували різні способи підвищення водостойкості матеріалів шляхом нанесення на їх поверхню захисних покриттів або просочень. Проте пригнічуюче більшість запропонованих складів мали істотні недоліки: одні змінювали зовнішній вигляд оброблюваної поверхні, інші погіршували фізікохимічні і механічні властивості оброблюваного матеріалу або значно збільшували його масу; пористі матеріали ставали повітронепроникними і т.д.

У даний час знайдена позбавлена цих недоліків можливість підвищення водостойкості, матеріалів, полягаюча в обробці останніх різними кремнійорганічними з'єднаннями. Найбільше вживання знайшли кремнійорганічні рідини, що одержали назву «гидрофобізірующие» («водовідштовхувальні»). Оброблені кремнійорганічними з'єднаннями матеріали не змочуються ні водою, ні водними розчинами. Пористі матеріали після обробки гидрофобізірующимі кремнійорганічними з'єднаннями перестають вбирати в себе воду, а їх повітропроникність при цьому практично не змінюється.

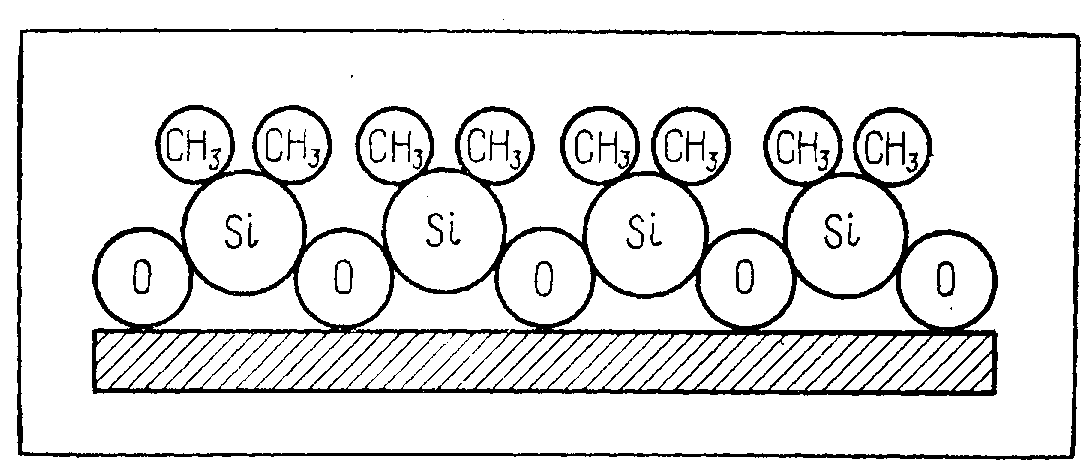
Гидрофобізірующєє дія кремнійорганічних з'єднань обумовлена появою на поверхні оброблюваного .материала якнайтоншої полімерної плівки завтовшки 3•106 см. Полімерна плівка утворюється за рахунок взаємодії кремнійорганічного з'єднання з вологою, що завжди знаходиться на поверхні матеріалу, а також з реакционноспособнимі групами оброблюваного матеріалу. Кремнійкислородниє зв'язки розташовуються у напрямку до поверхні матеріалу і міцно прикріпляються до неї за рахунок залишкових сил валентності, а вуглеводневі радикали, пов'язані з кремнієм, направлені в протилежну сторону, тобто у бік навколишнього середовища, як показано на малюнку 7. В результаті поверхня матеріалу виявляється суцільно покритою як би парафіновим вуглеводнем, міцно закріпленим на ній. Ці плівки не змиваються гарячою водою і більшістю органічних розчинників.

Гидрофобізацию органічних речовин (папір, картон, целюлоза, шкіра, текстильні волокна і т. д.) проводять, як правило, за допомогою алкиламіносиланов, при гідролізі яких виділяється газоподібний аміак, що не руйнує ці матеріали:



Зв'язок кремній - гидроксил забезпечує міцне закріплення гидрофобной плівки на поверхні матеріалу.

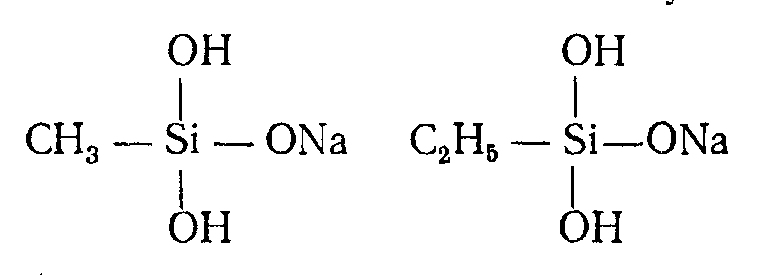
Мітив і етілсиліконати натрію застосовують головним чином для гидрофобізациі будівельних матеріалів.



Мал. 7. Орієнтація молекул гидрофобізіруючих кремнійорганічних рідин.

Ці речовини добре растворіми у воді і тому можуть бути введені в цемент, вапно, гіпс і т.д. безпосередньо в процесі їх приготування.

Мітив і етілсиліконати мають наступний склад:



Гидрофобізацию силікатних матеріалів можна проводити також поліалкилсилоксановимі рідинами, але для міцного закріплення плівок на поверхні матеріалу необхідне нагрівання до 250-300 °С або введення каталізаторів, які знижують температуру обробки і прискорюють процес твердіння гидрофобного покриття. Досвід показує, що при гидрофобізациі кремнійорганічними з'єднаннями водостойкость будівельних матеріалів поліпшується в десятки разів. Разом з поліпшенням водостойкості підвищується твердість і механічна міцність будівельних деталей, а їх зовнішній вигляд і колір при цьому не міняється. До гидрофобізованним матеріалів абсолютно не пристає пил. Зважаючи на незначну товщину гидрофобной плівки, якій покриваються пори матеріалу, повітропроникність його при цьому практично не зменшується. Приведемо приклади конкретного вживання кремнійорганічних речовин для поліпшення властивостей будівельних матеріалів.

Негидрофобізованний вапняний камінь, знаходячись під дощем, повністю просочується водою вже через декілька годин. Після гидрофобізациі той же камінь практично не збільшується в масі при знаходженні під дощем протягом доби. Природний гіпсовий камінь в результаті гидрофобізациі стає тим, що не змочується, завдяки чому опір каменя на розмивання водою збільшується в 7-10 разів (мал. 8). Звична штукатурка з вапняним покриттям повністю вбирає дощові краплі, що впали, в середньому за 30 с. Якщо піддати штукатурку гидрофобізациі, краплі дощу, що потрапили на неї, практично не вбираються.

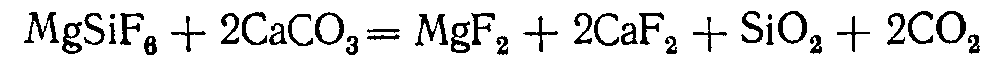
Гидрофобізация у багатьох випадках збільшує також хімічну стійкість і міцність матеріалів. Збільшується хімічна стійкість покриття і до дії

оксиду вуглецю С02, кремнійорганічне з'єднання як би ізолює матеріал від атмосфери, перешкоджаючи утворенню карбонату кальцію.

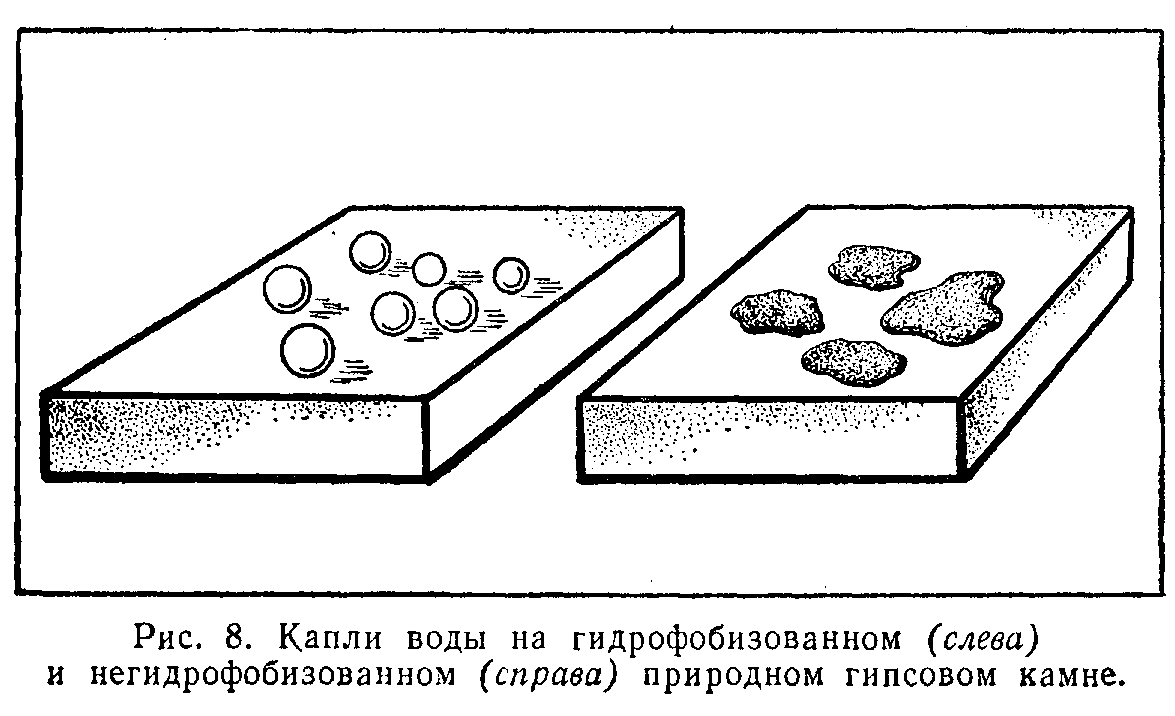
Гидрофобізациі можна піддавати і порошкоподібні речовини, наприклад цемент. Відомо, що щоб уникнути затвердіння цементного порошку його необхідно оберігати від дії вологи. Гидрофобізованний цемент не гігроскопічний і зберігає свою активність навіть при зберіганні у вологій атмосфері. Вироби з такого цементу є не тільки стійкими у воді, але і морозостійкими. Їх механічна міцність вища, ніж біля виробів на основі негидрофобізованного цементу.

Вживання кремнійорганічних з'єднань для гидрофобізациї вигідно відрізняється від інших широко поширених методів підвищення стійкості і міцності будівельних матеріалів. До числа методів, що таких зарекомендували себе, відноситься флюатіровані - просочення або внесення в матеріали солей кремнійфторістоводневої кислоти, зокрема кремнійфторідов магнію, цинку або алюмінію: MgSiFe•6H20; ZnSiFe•6H2O і Al2 (SiF.) s.

При флюатіровані солі кремнійфтор справжньо водневої кислоти вступають в реакції з солями кальцію:



Фториди кальцію і магнію, що утворюються, завдяки нерозчинності у воді і своїй своєрідній структурі



цементують будівельні матеріали. Але вживання кремнійорганічних з'єднань для гидрофобізациі часто більш ефективне в порівнянні з флюатірованієм. Наприклад, грубозернистий мармур після флюатірованія поглинає в однакових умовах в 30 разів більше вологи в порівнянні з мармуром, гидрофобізованним кремнійорганічними з'єднаннями.

Вперше гидрофобізация будівельних матеріалів кремнійорганічними з'єднаннями на практиці була здійснена в Ленінграді для захисту стін фасаду, цінних скульптур, архітектурних прикрас Мармурового палацу і Державного російського музею. При цьому було встановлено, що після закінчення двох років гидрофобная плівка повністю зберігає свої властивості.

Починаючи з 1953 р. кремнійорганічні гидрофобізірующие склади сталі застосовувати при споруді і ремонті будівель, головним чином для підвищення водостойкості вапняного покриття і штукатурки фасадів, кам'яної кладки, черепиці і т.п.

Вельми перспективна гидрофобізация таких пористих матеріалів, як будівельна цеглина. Відомо, що звичайна глиняна цеглина дуже сильно поглинає вологу. Цегляна кладка здатна вбирати по капілярах вологу на висоту до 2 м, повністю насищаючись при цьому водою. В результаті влагопоглощенія не тільки знижується довговічність кладки, але і різко погіршуються її теплоізоляційні властивості. Обробка цеглини 1-2 процентными розчинами мітив і етілсиліконатов натрію повністю позбавляє його здатності вбирати воду. Крім того, гидрофобізованний цеглина менш схильна до вицвітання і володіє підвищеної солестойкостью. Остання властивість особливо важлива для фундаментів будівель, оскільки проникнення в його пори розчинів солей сильно знижує міцність цеглини.

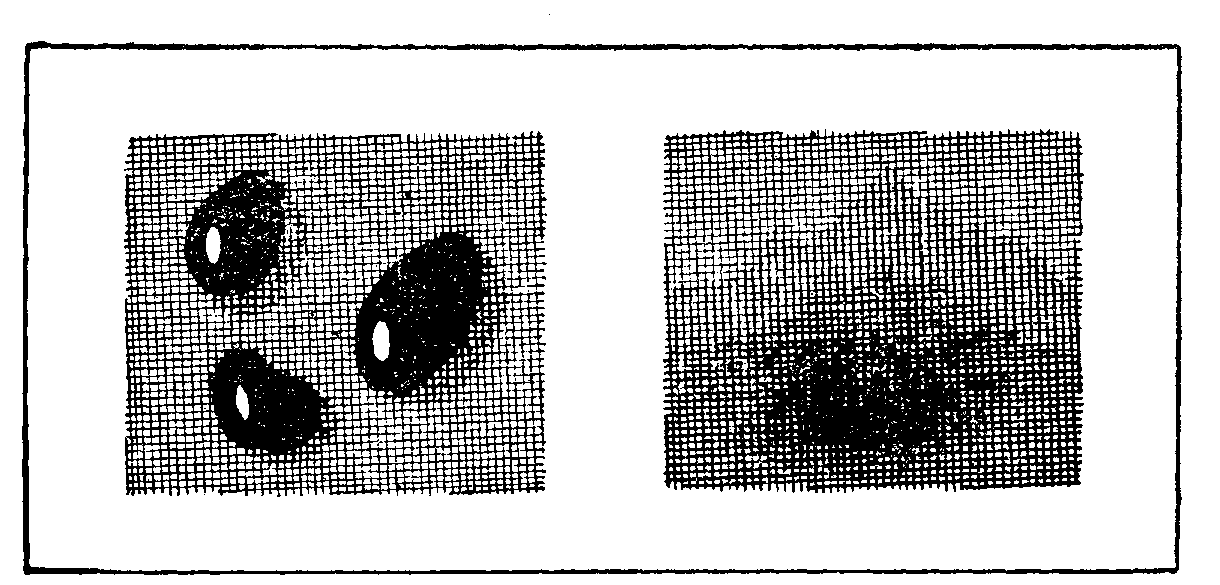
Покрівельна черепиця також є матеріалом з великою пористістю. В ній вода пересувається за 1 ч на 9-10 см. Біля гидрофобізованной черепиці, як і біля цеглини, капілярний підсос вологи навіть за добу рівний нулю. Таким чином, сравнитільно просто і дешево вдається позбавити черепицю від її основного недоліку - високого водопоглинання.

Целюлозні матеріали, до яких відносять папір, картон, тканину, деревину і ін., широко застосовують в техніці, побуті і будівельній справі. При намоканні міцність більшості цих матеріалів сильно знижується, особливо біля паперу і картону. Тканини втрачають свої гігієнічні Властивості, змінюють колір, мнуть, швидше зношуються. Дерево під впливом вологи піддається гниттю, покривається грибковою цвіллю і врешті-решт руйнується. Аналогічно поводяться по відношенню до води і інші волоконні матеріали, такі, як шерсть, натуральний і синтетичний шовк, азбест.

Основними гидрофобізірующимі складами для целюлозних матеріалів є поліалкиламіносилани



Мал. 9. Краплі води на гидрофобізованной (зліва) і негидрофобізованной (справа) бязі.



Мал. 10. Краплі чорнила на гидрофобізованном (зліва) і негидрофобізованной (справа) ацетатному шовку.

і поліалкилгидросилоксановиє рідини. Гидрофобізованная папір майже повністю втрачає здатність вбирати воду. Капілярне всмоктування води таким папером в порівнянні з негидрофобізованной папером нікчемне. Навіть на фільтрувальному папері, обробленою кремнійорганічною рідиною, крапля води лежить у вигляді кульки аж до випаровування, тоді як на звичному фільтрувальному папері вона миттєво вбирається.

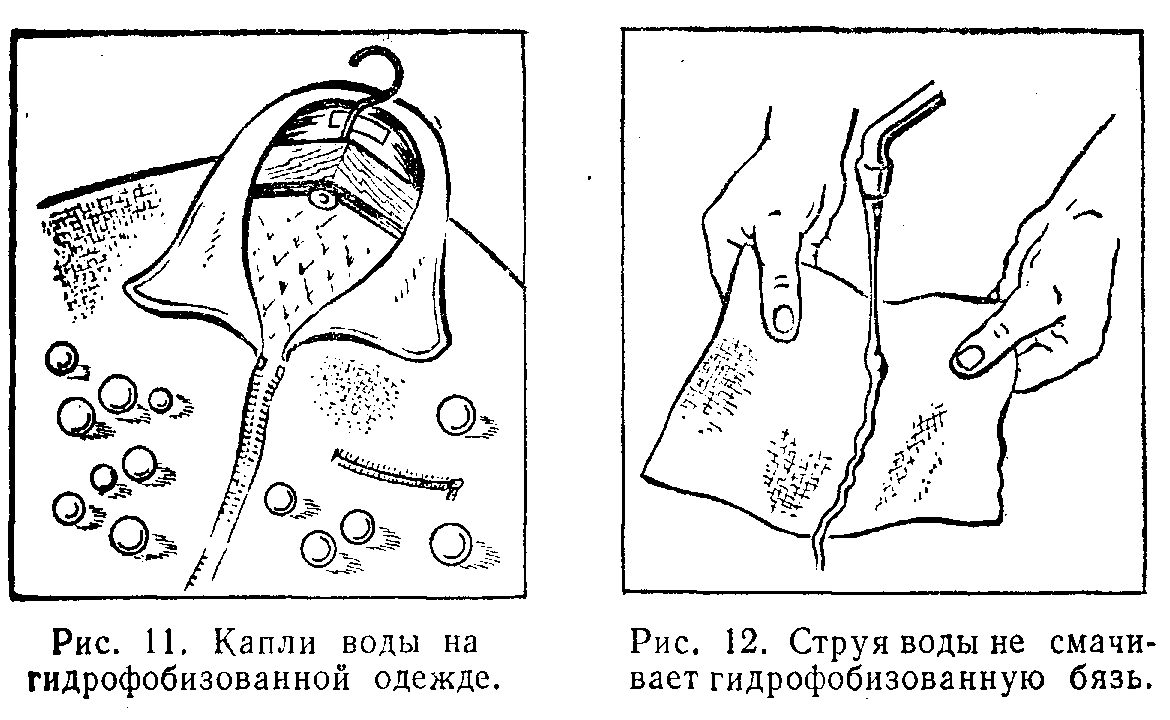
Додати паперу водовідштовхувальні властивості можна також при введенні кремнійорганічної рідини безпосередньо в паперову масу перед виготовленням з неї паперу («проклеювання» паперу). Такий папір утримує на поверхні чорнильні штрихи без пропускання чорнила на оборотну сторону і без розтікання їх по її поверхні. Гидрофобізация дозволяє використовувати будь-які сорти паперу для листу чорнилом, тушшю і фарбами. Книги, рукописи, документи, малюнки, оброблені гидрофобізірующимі рідинами, можуть берегтися тривалий час не змінюючись, оскільки нанесена плівка не дозволяє стерти або змити зображення. Гидрофобізованниє афіші, плакати, оголошення, газети не розмокають тривалий час навіть під дощем. Окрім уого, гидрофобізованную папір застосовують для виготовлення всілякої непромокальної паперової тари, обгортувальних матеріалів, шпалер, скатертин і інших предметів ужитку.

Текстильні тканини, гидрофобізованниє кремнійорганічними рідинами, стають непромокальними, до них не пристає чорнило і інші рідини (мал. 9 і 10). Вода на поверхні такої тканини збирається у вигляді кульок і стікає з неї (мал. 11), а на негидрофобізованной тканині краплі води розтікаються на поверхні і вбираються. Навіть струмінь води не змочує гидрофобізованную тканину (мал. 12).

Не менше важливе значення для народного господарства має гидрофобізация шкір і різних замінників, особливо верхніх шкіряних матеріалів для взуття. В результаті гидрофобізациі ці матеріали придбавають не тільки хорошу водостойкость, але і високу опірність до гниття, плесневенію і т.д. Для перевірки ефективності гидрофобізациі взуття був поставлений такий цікавий досвід. Випробуванню піддалися 150 пар чобіт. Через 3,5 місяці шкарпетки в районах Ленінградської області,

Де, як відомо, випадає велика кількість опадів, Пропускали воду 97% лівих (негидрофобізованних) напівпар і лише 5% правих (гидрофобізованних) напівпар.

Відомо, що стекло неоднорідно по складу і є твердим розчином різних силікатів. Хімічна стійкість і розчинність цих силікатів неоднакова. Під дією вологи і атмосфери повітря поверхня скла повільно, але безперервно змінюється. Особливо сильну дію на скляні вироби надає волога, яка здатна вимивати з тонкого поверхневого шару скла силікати натрію і калія, унаслідок чого На його поверхні з'являються мікронерівності. Солі, Присутні в незначній кількості у воді, Також можуть вступати з силікатами в обмінні реакції І руйнувати поверхневий шар. В результаті цих процесів скло поступово розтріскується, каламутніє, а Светопроводность його зменшується. Гидрофобізация стекла Представляє великий практичний інтерес, оскільки попереджає вимивання розчинних силікатів, що приводить до підвищення терміну служби скляних Виробів (наприклад, захист лінз і оптичного скла від руйнуючої дії вологи). В інших випадках гидрофобізация Підвищує експлуатаційні властивості скла; поліпшується іидимость через вітрові стекла повітряного, водного і івтомобильного транспорту при забризкуванні морський Юдой або при дощі, збільшується електричне



опір ізоляції з скла або на скляній основі у вологих умовах роботи і т.д. Хороша видимість через гидрофобізованниє вітрові стекла під час дощу пояснюється високими водовідштовхувальними властивостями скляної поверхні, з якої краплі дощу скачуються так само легко, як краплі ртуті.

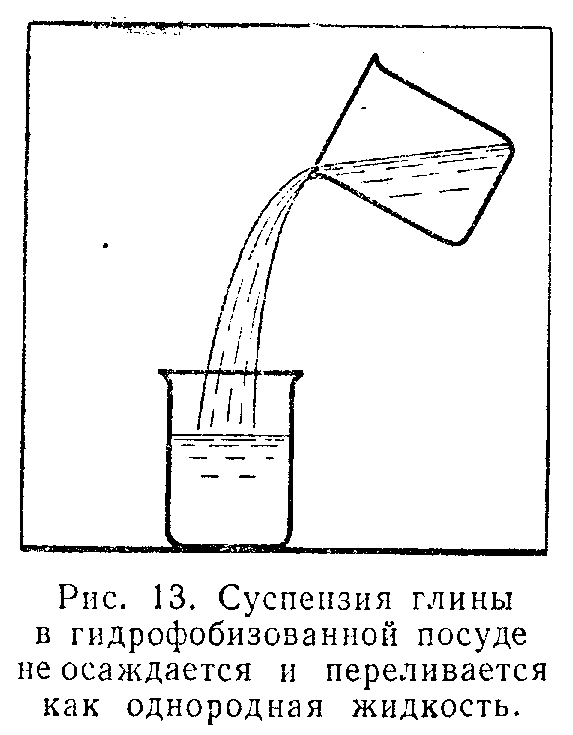
Велике значення для хімії, медицини і біології має гидрофобізация скляного посуду і вимірювальних приладів (ампули

міхури, пробірки, колби, бюретки, піпетки, наочні стекла і т. д.). Вона сприяє повнішому виливанню рідких речовин, перешкоджає осадженню суспензії (мал. 13). Налиті в гидрофобізованную посуд рідини мають плоский або опуклий меніск, що дозволяє точніше проводити відліки при їх дозуванні. При переливанні і зберіганні кров в гидрофобізованной посуді не згущається.

Широко застосовують кремнійорганічні рідини як мастила самого різного призначення. Вони забезпечують тривалу роботу машин і механізмів як при низькій (до -70 °С), так і при високій (до +260 °С) температурі.

Чудовою особливістю кремнійорганічних з'єднань масел є постійність в'язкості в широкому інтервалі температур.

Після обробки оптичних стекол деякими кремнійорганічними з'єднаннями проміння світла, відображене від поверхні плівки і від поверхні скла (при визначених товщині і показнику заломлення покриття), виявляються рівними по інтенсивності, внаслідок чого відбувається гасіння світла. Завдяки цьому видимість через оптичні стекла поліпшується у декілька разів. Прояснення оптики в даний час набуло широке поширення і має велике технічне і господарське значення.



Застосовуючи кремнійорганічні рідини у вакуумнасосах, вдалося досягти глибокого вакууму (133•106 - - 133•10~7 Па). Кремнійорганічні рідини не схильні смолообразованію, мають велику швидкість відкачування газу. Глибокий вакуум, одержаний за допомогою кремнійорганічних з'єднань, використовується в приладах ядерної фізики (прискорювачі частинок), у виробництві атомної енергії (контроль потужності атомного реактора, вимірювання інтенсивності радіоактивного випромінювання), у виробництві фотоелементів, електронних ламп і т.д.

Сильне піноутворення перешкоджає нормальному веденню багатьох процесів отримання і переробки продуктів і нерідко приводить до їх втрати. Для усунення піни застосовують антівспенівателі, або пеногасителі. Завдяки низькому поверхневому натягненню і високій поверхневій активності кремнійорганічні рідини є ефективними пеногасителями навіть в мінімальних (0,1-1% по масі) кількостях. Причому добавка кремнійорганічної рідини абсолютно не впливає на властивості кінцевого продукту. Кремнійорганічні рідкі антівспенівателі застосовують в хімічній промисловості при отриманні синтетичних смол і лаків, каучуку, клеїв, бітуму, асфальту, емульсивних фарб, антибіотиків і т. д.; в харчовій промисловості при виробництві згущуючого молока, цукру, вина; у виробництві миючих засобів; в текстильній промисловості при фарбуванні, обробці і проклеюванні тканин і т.д. Антівспенівателі використовують в хірургії, щоб перешкодити утворенню міхурів повітря, які, потрапивши в кровоносну систему, можуть викликати закупорку судини і привести пацієнта до смерті.

Унаслідок високої гидрофобності, стійкості до окислення і дії сонячного світла кремнійорганічні рідини є вельми цінними складовими частинами політур для автомобілів, меблів, полови і т.д. Політури на їх основі легко розпилюються і добре покривають поліровану поверхню. До поверхні, покритою кремнійорганічною політурою, не пристає бруд і інші клейкі продукти, тому поліровані предмети дуже легко очищаються.

Добавка 0,01-1 % від маси грунту гидрофобізіруючого, кремнійорганічного з'єднання зменшує її водопроникність в 5-20 разів, що дозволяє застосовувати його для стабілізації грунтів. При цьому змінюються такі властивості грунту, як пластичність, сипучість, водопроникність, деформується, що надає сприятливу дію на зміцнення пісків, пливунів, слабких наносів, торф'яників, пластичних глин.

Випробування кремнійорганічних рідин на піддослідних тваринах, а потім і на людях показали, що вони нешкідливі. Тому кремнійорганічні рідини сталі використовувати для приготування кремів, мазей і інших косметичних препаратів. Кремнійорганічні рідкі полімери не сушать шкіру і швидше, ніж масла нафтового походження, проникають в шкіру, не залишаючи на її поверхні плям. Кремнійорганічні креми рекомендується застосовувати для оберігання шкіри від дії води, кислот і агресивних рідин. Мазі на їх основі успішно використовують для лікування деяких шкірних захворювань і опіків.

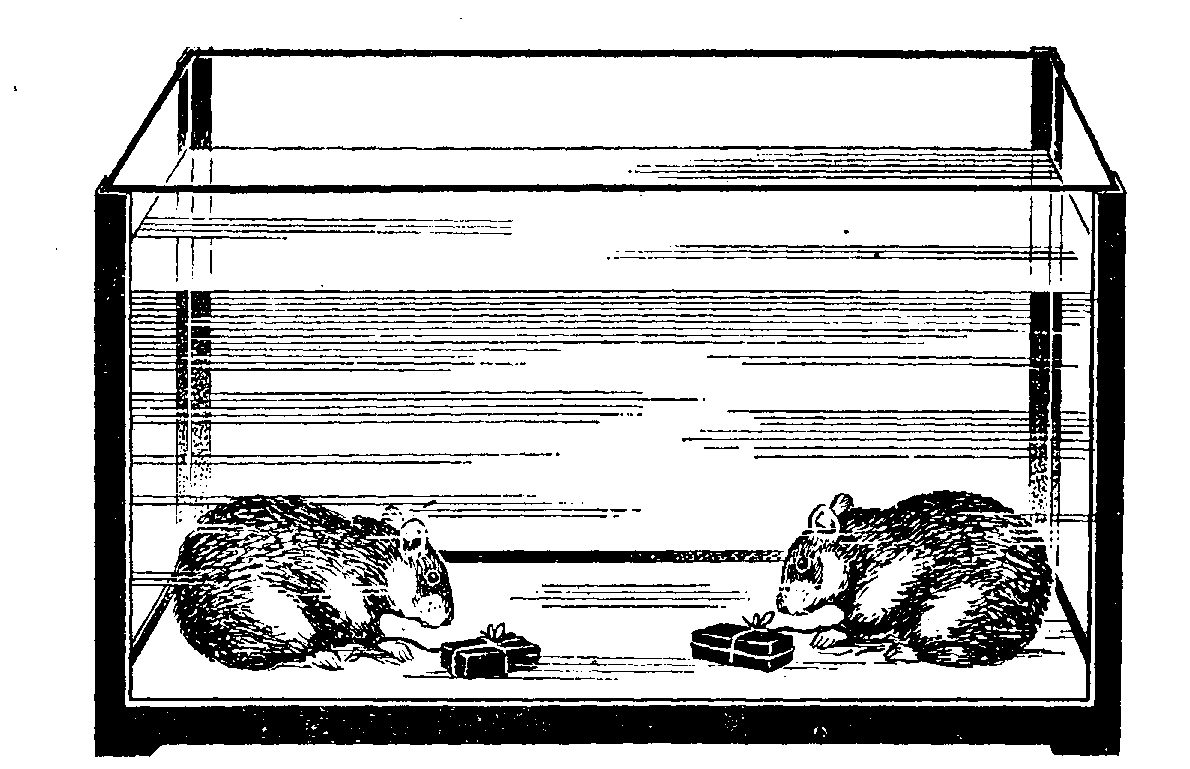
У літературі є вказівки на можливість використовування кремнійорганічних рідин як розчинники ліків, вживаних для внутрішньом'язового вливання, і як середовище для стерилізації хірургічних інструментів. В останньому випадку інструмент під час стерилізації одночасно і змаже.

У кремнійорганічних рідинах розчиняється приблизно 20% кисню - майже стільки ж, скільки його міститься в повітрі. Це навело в 1966 р. американського хіміка Л. Кларка на ідею використовування силіконових масел замість повітряного середовища. Морська свинка, занурена в кремнійорганічну рідину, насичену киснем, прожила 30 мін. Експериментуючи, Л. Кларк довів час життя експериментальних тварин до багатьох годинника. Знімки морських свинок, мишей, хом'яків, що живуть в акваріумах з кремнійорганічним середовищем, обійшли научнопопулярні журнали всього світу (мал. 14). Згодом Л. Кларк розширив асортимент рідин, розчинювальних кисень в достатній кількості. Вони одержали назву рідин Кларка. Кисневмісні рідини можна застосовувати для миттєвої декомпресії водолазів після глибоких занурень. Пояснюється миттєва декомпресія тим, що рідина практично нестискувані, тому при декомпресії крові не виникають міхури газу; кесонной хвороби можна не побоюватися. Йдуть експерименти по консервації ізольованих нирок і інших органів, призначених для пересадки.

Кремнійорганічні смоли і лаки. Висока теплостійкість кремнійорганічних смол, стійкість до дії вологи, кисню, озону, сонячного світла, а також високі захисні властивості і діелектричні характеристики кремнійорганічних лакових плівок забезпечили їх широке вживання в народному господарстві.

Основною причиною виходу з ладу електромоторів і іншого електричного устаткування в переважній більшості випадків є псування електричної ізоляції. Звична (органічна) ізоляція на обмотувальному дроті починає руйнуватися вже при температурі 70-75 °С, при вищій температурі цей процес швидшає і діелектричні і фізікомеханічні властивості ізоляції сильно знижуються. В результаті електричне устаткування передчасно виходить, з ладу.

Вживання кремнійорганічної ізоляції дає можливість підвищити робочу температуру експлуатації Електричного устаткування на 50-100 °С. Отже, електричні машини з такою ізоляцією можуть тривало працювати при 180-200 °С, короткочасно - при 250-300 °С і вище. Збільшення робочої температури



Мал. 14. Декілька діб можуть жити хом'яки, занурені в кремнійорганічну рідину (до лапки хом'яків прикріпили вантаж, перешкоджаючий спливанню).

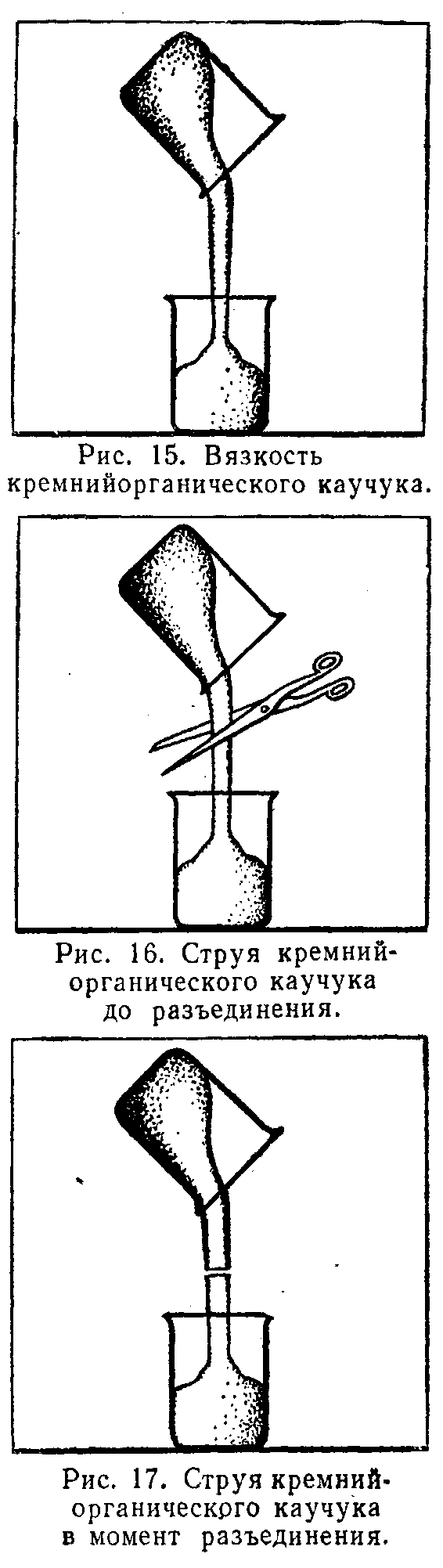
ізоляції дозволяє в свою чергу зменшити розміри і понизити масу електричних машин і апаратів в середньому на 25-40% при збереженні потужності, прийнятої для звичної ізоляції. Це має велике народногосподарське значення, оскільки разом з електротехнічною сталлю і іншими матеріалами економиться такий дефіцитний кольоровий метал, як мідь. Якщо габарити і масу електричних машин на кремнійорганічній ізоляції зберегти такими ж, як і при органічній ізоляції, то потужність їх зросте в 1,5-2 рази. Вживання кремнійорганічної ізоляції дозволило створити електроустаткуванню для роботи в особливо важких умовах, наприклад в уцольних шахтах, на металургійних заводах, в морському флоті, в авіації і т.д.

До числа електроізоляційних матеріалів відносяться стекломіканіт, слюдініт і ін. Міканіти одержують в результаті склеювання слюди кремнійорганічним лаком з подальшою сушкою і пресуванням при нагріванні. Стекломіканіт є гнучким листовим матеріалом, що складається з декількох шарів слюди, покритих з двох сторін стеклотканью. Все це склеєно кремнійорганічним лаком. Слюдініт - електроізоляційний листовий матеріал, що виходить в результаті склеювання мелкочешуйчатої слюди кремнійорганічним лаком. Вказані електроізоляційні матеріали застосовують для ізоляції електромоторів, роторних обмоток і окремих якірних секцій електричних машин і апаратів. і Деякі електроізоляційні матеріали використовують у виробах, призначених для роботи в умовах тропічного клімату (опори, потенціометри), як електроізоляційні і антикорозійні захисти спеціальних електродвигунів і для герметизації електроустаткуванні, що працює в умовах морського клімату.

Захист металів лакофарбними покриттями є найпоширенішим способом боротьби з корозією. Для цього звичайно використовують масляні або емалеві фарби на основі органічних синтетичних смол гліфталей, бакелітів, ефірів целюлози, а також полімерів і сополімерів вінільних з'єднань. Проте органічні лаки і фарби утворюють нетеплостійкі плівки, які при температурі вищі 150 °С швидко обвуглюються і вигоряють, а при низькій температурі (від -50 °С) стають крихкими і відлітають від поверхні, що покривається. Для захисту від корозії металевих виробів, окремих вузлів або деталей, що тривало експлуатуються при 200-300 °С і вище, а також при дуже низьких температурах або в умовах сильно агресивних середовищ (в розчинах солей, кислот, в морській воді, в атмосфері, насиченій агресивними парами і газами, і т. д.), як зв'язуючий матеріал для захисних покриттів застосовують кремнійорганічні смоли.

У захисних кремнійорганічних емалях використовують як чисті кремнійорганічні смоли, так і модифіковані органічними полімерами. Для приготування емалей застосовують кремнійорганічні лаки, що є розчинами кремнійорганічних смол в толуолі, бутілацетате, ксилоле, хлорбензоле або їх сумішах. Разом з лаком до складу емалей вводять різні | пігменти і наповнювачі. З пігментів можуть бути використані алюмінієва пудра, цинковий пил, газова сажа, графить, хромат цинку, титанат хрому, оксиди титана, кобальту, хрому, залоза, цинку, кадмію, мідь і інші оксиди металів і їх солі, а з наповнювачів - азбест, слюда, тальк, карбонат кальцію, силікат магнію, сульфат барію і деякі інші неорганічні солі.

Володіючи високою теплостійкістю, кремнійорганічні емалеві покриття є в той же час атмосферостійкими навіть в умовах морського і тропічного клімату, водостойкимі, стійкими до різних газів і пар, кисню, озону, ультрафіолетового проміння і деяких агресивних середовищ. Вони зберігають колір і блиск після тривалої дії високої температури - 250-300 °С, а в окремих випадках - 500-550 °С і вище. Особливо широко ці захисні покриття застосовують на хімічних заводах, заводах харчової і легкої промисловості, в країнах з тропічним кліматом, відмінних високою вогкістю і великою кількістю сонячної радіації, і т.д. самі теплостійкі плівки утворюються при пігментації алюмінієвою пудрою або цинковим пилом. Плівки з алюмінієвою пудрою можуть тривало витримувати 400-500 °С, а короткочасно - 600- 700 °С. Плівки, що пігментуються цинковим пилом, володіють вищими захисними властивостями, але вони крихкі і менш теплостійкі. Термо і атмосферостойкие покриття з високими антикорозійними властивостями можна одержувати шляхом нанесення двох шарів: першого - з цинкової емалі (цинкова грунтовка), другого - з алюмінієвої емалі.

 У тих випадках, коли температура експлуатації кремнійорганічних покриттів не перевищує 300 °С, для пігментації плівок використовують різні мінеральні пігменти. Особливо добре зарекомендували себе кольорові обробні покриття з наступними пігментами: сульфід кадмію CdS (жовтий колір), хромат свинцю РЬСг04 (жовтий колір), селенід кадмію CdSe (оранжевий колір), оксид заліза Fe203 (червоний колір), оксид хрому Сг203 (зелений колір), оксид кобальту СоО (синій колір), цинкові і титанові білила, газова сажа і т.д.

Захисні кремнійорганічні покриття стійки до дії грибкової цвілі, а також до дії рослинних масел і жирових речовин, але вони дещо поступаються органічним покриттям в стійкості до вуглеводнів.

На основі поліорганосилоксанових смол і азбесту, скляного волокна, кремнезему, карборунда, каоліну, слюди і інших неорганічних матеріалів шляхом пресування при нагріванні у присутності каталізаторів одержують теплостійкі пластичні маси, вживані в електропромисловості, в авіації і т.д. Особливо широко використовуються шаруваті пластичні маси з поліорганосилоксанових смол і скловолокно або стеклотканей, що володіє разом з високою теплостійкістю хорошою механічною міцністю. Теплостійкість кремнійорганічних пластичних мас можна ілюструвати наступними прикладами. Стакан із стеклотекстоліта (стеклополотно і поліорганосилоксановая смола) витримує розплавлений свинець (327 °С), протягом декількох днів не руйнуючись. Шаруватий пластик (скловолокно і поліорганосилоксановая смола) піддавався дії кислородноацетіленового полум'я при 2700 °С протягом часу, якого було б достатньо, щоб цим полум'ям розрізати сталеву плиту завтовшки 50 мм.

При сумісному нагріванні кремнійорганічної смоли, газоуворювача і каталізатора твердіння одержують пенопластмаси з густиною від 0,16 до 0,32, витримуючі дію високої температури (370-400 °С). Кремнійорганічні смоли можна вспенівать безпосередньо в конструкціях і відливати у вигляді блоків, легко

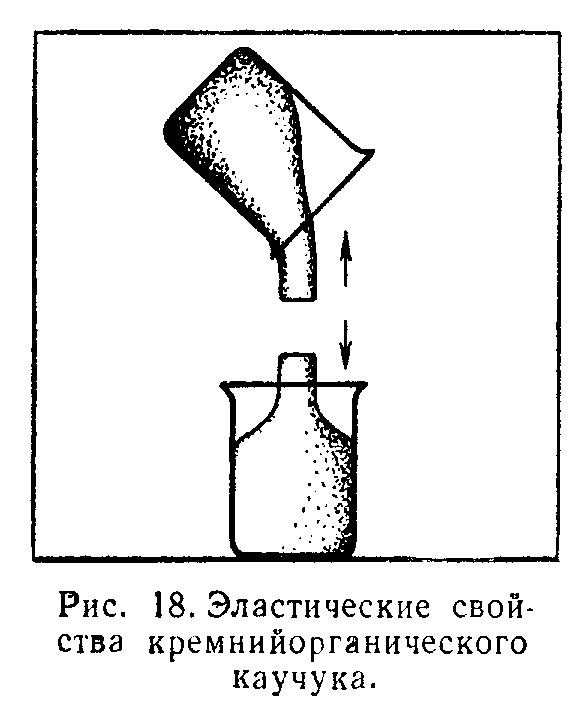
що піддаються механічній обробці. Кремнійорганічні пенопластмаси застосовують як амортизаційний матеріал і як діелектрики в полях високих частот. Їх можна використовувати в конструкціях для протипожежних перегородок. Кремнійорганічні смоли застосовують також для виготовлення термо і водостойких цементов, службовців для кріплення лампових балонів до цоколів, для склеювання різних порошків металів при виготовленні радіотехнічних деталей і т.д.

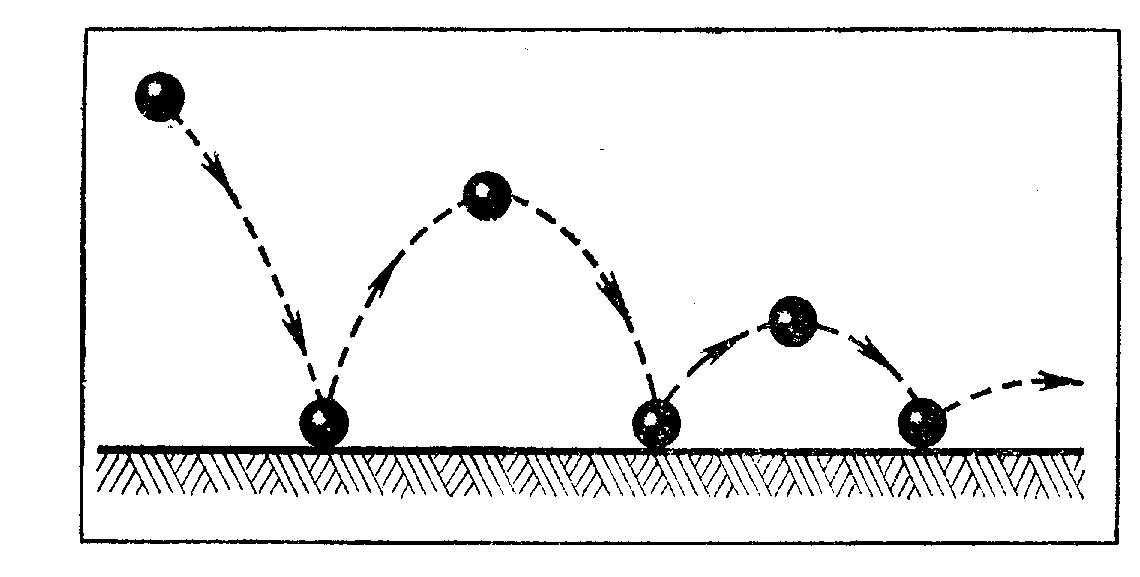
Кремнійорганічні каучуки. Синтетичні каучуки по своєму призначенню діляться на універсальні і спеціальні. З перших виготовляють вироби масового споживання - шини, гумове взуття, предмети домашнього ужитку, сангигиени і т.д. Спеціальні каучуки є головною складовою частиною гумових виробів, що застосовуються у важких або спеціальних умовах роботи.

З каучуків спеціального призначення великий інтерес представляють кремнійорганічні каучуки, що стали незамінними в багатьох областях сучасної техніки. Характерними властивостями, вигідне відрізняючими поліорганосилоксановиє

каучуки від вуглеводневих, є термо і морозостійкість, високі ізоляційні і діелектричні властивості, хімічна стійкість і багато інших (мал. 15-18). При нагріванні до 200 °С виробу з кращих натуральних і синтетичних каучуків приходять в повну непридатність, перетворюючись на крихку, іноді липку масу, якій неможливо повернути колишню пружність, а при охолоджуванні до -40 °С стають крихкими, втой час як вироби з кремнійорганічних каучуків навіть в жорсткіших температурних умовах зберігають еластичність і чудово працюють (мал. 19).

Вироби з кремнійорганічної гуми знаходять широке вживання. Їх використовують в реактивній авіації як матеріал прокладки, різні гнучкі з'єднання, резінометаллічеськіх втулки, амортизації, оболонки свічок запалення і т.п. Добре зарекомендували себе кремнійорганічні гуми як матеріали ущільнювачів в промислових печах і різних теплообмінних апаратах, що експлуатуються при високій температурі, наприклад в колонах для крекінгу нафто



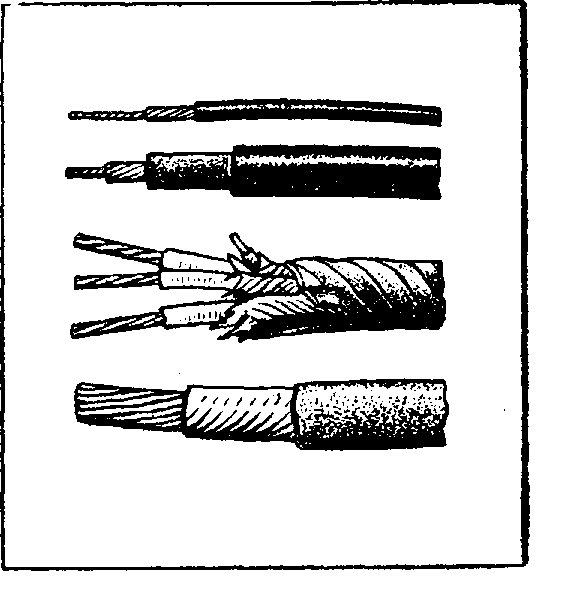


Мал. 19. Еластичність кремнійорганічного каучуку.

продуктів, газопроводах, електричних і газових плитах і т.д. Прокладки з кремнійорганічної гуми успішно застосовують для герметизації оглядових вікон в апаратах для хімічної промисловості, термостатах і сушильних шафах. Ущільнювачі з кремнійорганічної гуми в холодильниках, холодильних камерах і інших холодильних апаратах залишаються гнучкими і не втрачають механічної міцності при тривалій експлуатації до -60-80 °С, не піддававшися обмерзанню.

Кремнійорганічні гуми зберігають діелектричні і електроізоляційні властивості при високих і низьких температурах, що представляє істотну перевагу їх в порівнянні з гумами з органічних каучуків, які вже при температурі 140-150 °С швидко втрачають ізоляційні властивості. Кремнійорганічні гуми майже не змінюються при нагріванні до 250 °С і при тривалому контакті з водою або вологою атмосферою, тому вони знайшли найбільше вживання як електроізоляційний матеріал для ізоляції дротів і кабелів, призначених для роботи поблизу печей і деяких промислових установок, що працюють при високій температурі. На малюнку 20 показані типові електропроводи і кабелі, ізольовані кремнійорганічною гумою. При температурі вище 700 °С або у відкритому полум'ї кремнійорганічна гума згорає, утворюючи електроізоляційний крихкий шар оксиду кремнію Si02, який може легко відлетіти від поверхні дроту. Якщо ж силіконова гума була додатково укладена в азбестову оболонку, то дріт забезпечує нормальну роботу електричної мережі навіть при пожежі, оскільки плівка з оксиду кремнію на дроті утримується цією оболонкою.

Кремнійорганічна гумова ізоляція дозволяє працювати з дротами і кабелями меншого перетину, маса і розміри яких



Мал. 20. Кремнійорганічна гумова ізоляція електропроводів і кабелів.

нижче в середньому на 20%, що має велике значення в авіації і радіотехніці.

Насичений характер поліорганосилоксанових каучуків обумовлює їх стійкість до дії окислювачів: повітря, кисню, озону, пероксида водню, хромової кислоти і т.д.

Відсутність у складі кремнійорганічних гум пластіфікаторов і інших летючих продуктів, здатних вимиватися в стерилізуючому середовищі або при контакті з пошкодженими тканинами організму, дозволила застосувати їх в медицині: трубки для переливання крові, штучні вени і артерії, штучний клапан серця, зонди, пробки для флаконів з ліками, ущільнювачі медичних апаратів. Кремнійорганічні каучуки не мають запаху, смаку і нетоксичні, тому їх використовують в харчовій промисловості (транспортерні стрічки і ін.). Крім того, харчові продукти і пластичні маси не прилипають до поверхні силіконового каучуку.

Кремнійорганічні каучуки знайшли також вживання як термостійкі клеї для склеювання скла, стали, алюмінію, латуні і т. п., а також для склеювання каучуків і гум один з одним. Синтетичний кремнійорганічний клей при збірці крупних металевих споруд замінює заклепки, дозволяє обходитися без зварки деталей. В місті Брно (Чехословакія) побудований міст, деталі якого скріпляють за допомогою цього клею.

У даний час розроблені нові види кремнійорганічних каучуків з бензо, маслостойкостью, зберігаючих ці властивості як при низьких, так і при високих температурах. При введенні в кремнійорганічний каучук фтору (фторсил і коновий каучук) він поєднуватиме властивості органічного пластика - тефлону - і поліорганосилоксанов. Так, ступінь набухання гуми з фторсиліконового каучуку в пальному для реактивних двигунів в 10 разів менше в порівнянні з гумою з чистого поліорганосилоксанового каучуку. Новий матеріал перевершує кремнійорганічні каучуки і по морозостійкості.

Інший новий вид кремнійорганічного каучуку вирішує проблему збереження прозорості вітрових стекол літаків, що володіють надзвуковими швидкостями. Прозорий кремнійорганічний каучук, силастік типа «К», забезпечує міцність і прозорість вітрових стекол в інтервалі температур від -55 до + 180 °С і володіє високими оптичними властивостями. Звичайно вживана для цієї мети вінілова пластична маса (полівінілбутіраль) не витримує температур, що виникають при польотах на великих швидкостях. Вона швидко стає м'якою і пузирчастою при високих температурах і крихкої при, низьких.

Все викладене вище не вичерпує можливих вживань кремнійорганічних рідин, смол, лаків, каучуків, але добре ілюструє ті перспективи, які відкриваються цим новим класом полімерів.

Недавно під керівництвом членакорреспондента Академії наук СРСР М. Г. Воронкова - директори Інституту органічної хімії Сибірського відділення АН СРСР - створений цілий комплекс нових органічних сполук кремнію (ліки, отрутохімікати і т. д.). Отрутохімікати для потреб сільського господарства володіють дуже високою фізіологічною активністю. Механізм дії лікарських препаратів дивовижний і поки нез'ясовний. Нікчемні кількості, введені в організм приспаних наркотиками тварин, викликають їх моментальне пробудження. Тваринних, знаходилися в стані клінічної смерті, вдалося швидко повернути до життя.