

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Нгуен Ван Туан

**Синтез и превращения amino- и метакрилатсодержащих
олигоорганосилсесквиоксанов**

02.00.06 Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель кандидат химических наук
Бредов Николай Сергеевич

Научный консультант профессор, доктор химических наук
Киреев Вячеслав Васильевич

Официальные оппоненты:

профессор, доктор химических наук главный научный сотрудник лаборатории
Зеленецкий Александр Николаевич твердофазных химических реакций Института
синтетических полимерных материалов имени
Н.С. Ениколопова Российской академии наук

профессор, доктор химических наук начальник лаборатории Государственного
Лахтин Валентин Георгиевич научного центра РФ АО «Государственный
научно-исследовательский институт химии и
технологии элементоорганических
соединений»

кандидат химических наук старший научный сотрудник лаборатории
Сапожников Дмитрий Александрович высокомолекулярных соединений Института
элементоорганических соединений имени
А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Защита состоится «18» октября 2021 г. в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета РХТУ.05.04 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047 г. Москва, Миусская пл., 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат разослан « ____ » _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.05.04
кандидат химических наук, доцент Биличенко Юлия Викторовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Олигомерные органосилоксаны и силсесквиоксаны в зависимости от природы функциональных групп могут быть использованы для эффективной модификации соответствующих полимерных композиционных материалов и придания им улучшенных эксплуатационных характеристик. Так, наличие метакриловых групп в заместителях у атомов кремния силсесквиоксановых олигомеров позволяет применять их в составе акриловых композиций, повышая их гидрофобность и снижая полимеризационную усадку при отверждении. Также важной характеристикой являются высокие адгезионные свойства отвержденного композита к различным субстратам. Поэтому представляется перспективным получение силоксановых и силсесквиоксановых олигомеров, содержащих наряду с метакриловыми иными функциональными группами (аминными, карбоксильными), способными к ковалентному связыванию с эпоксидными, метакриловыми и другими связующими полимерных композиционных материалов.

В настоящее время в производстве модифицированных полимерных материалов выявилась необходимость дальнейшего совершенствования характеристик как самих кремнийорганических олигомеров, так и модифицированных ими композитов.

Цель настоящей диссертации заключалась в разработке методов синтеза смешанных амино-, карбоксил- и/или метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов с регулируемым соотношением функциональных групп, а также оценка физико-механических характеристик модифицированных ими отвержденных материалов стоматологического назначения.

Для достижения указанной цели было необходимо решить следующие **задачи**:

- синтезировать смешанные олигосилсесквиоксаны, содержащие в органических радикалах у атомов кремния аминпропильные и метакрилатсодержащие группы;
- синтезировать карбоксилсодержащие олигосилсесквиоксаны реакцией аминпропильных радикалов у атомов кремния с малеиновым ангидридом;
- изучить химическую стабильность и превращения олигосилсесквиоксанов с указанными функциональными группами;
- модифицировать смешанными метакрилатсодержащими олигосилсесквиоксанами полимерные композиции для стоматологических пломбирочных материалов.

Научная новизна.

1. Метакрилатсодержащие силсесквиоксан-силоксановые олигомеры с $M_w = (2-20) \times 10^3$ синтезированы совместной ацидогидролитической поликонденсацией 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана с метилфенилдиметоксисиланом, диметилдиметоксисиланом и диметилдиэтоксисиланом;
2. Найдены оптимальные условия синтеза растворимых в органических растворителях аминсодержащих олигосилсесквиоксанов гидролитической (со)поликонденсацией алкоксисиланов в среде этанола;
3. В условиях гидролитической сополиконденсации 3-аминопропилтриэтоксисилана и 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана установлено протекание побочной реакции аминсодержащих групп с метакриловыми (реакция Михаэля); это превращение подтверждено модельной реакцией аминопропилсилана с метилметакрилатом;
4. Гидролитической сополиконденсацией мономалеамидного производного 3-аминопропилтриэтоксисилана с 3-метакрилоксипропилтриметоксисиланом синтезированы новые олигосилсесквиоксаны с карбоксильными и метакриловыми группами;
5. Показана высокая эффективность метакрилатсодержащих силсесквиоксан-силоксановых олигомеров в качестве модификаторов стоматологических пломбировочных композиций.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Полученные результаты позволили расширить существующие представления о механизме реакции Михаэля, распространив их на взаимодействие аминопропильных и метакрилоксипропильных групп, связанных с атомами кремния.

Синтезированные метакрилатсодержащие силсесквиоксан-силоксановые олигомеры оказались эффективными модификаторами физико-механических свойств стоматологических полимерных композиций. Силсесквиоксановые олигомеры с аминопропильными и фенильными заместителями использованы в качестве отвердителей-модификаторов эпоксидных олигомеров.

Методология и методы исследования.

В настоящей работе для определения состава и строения синтезируемых мономеров, олигомеров и полимеров использованы: ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P ЯМР-

спектроскопия, ИК-спектроскопия, MALDI-TOF масс-спектрометрия, гель-проникающая хроматография.

Исследование физико-механических свойств отвержденных полимерных композиций стоматологического назначения проведено в соответствии с ГОСТ Р 31574-2012.

Исследования методами ^1H , ^{13}C и ^{31}P ЯМР-спектроскопии выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Положения, выносимые на защиту:

- синтез метакрилатсодержащих силсесквиоксан-силоксановых олигомеров ацидогидролитической сополиконденсацией три- и дифункциональных алкоксисиланов;
- синтез смешанных (аминопропил)фенилсилсесквиоксановых олигомеров гидролитической сополиконденсацией 3-аминопропилтриэтоксисилана и фенилтриметоксисилана в среде этанола;
- установление строения продуктов совместной гидролитической поликонденсации 3-аминопропилтриэтоксисилана и 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана по данным ЯМР-спектроскопии;
- получение мономалеамидного производного 3-аминопропилтриметоксисилана;
- синтез химически стабильных смешанных олигосилсесквиоксанов, содержащих метакриловые и мономалеамидные группы;
- возможность улучшения физико-механических свойств полимерных стоматологических композиций модификацией синтезированными метакрилатсодержащими олигомерными силсесквиоксан-силоксанами.

Степень достоверности и апробация результатов. Отдельные результаты работы доложены на XXXIII международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2019» (Москва, Россия, 2019); международной научной конференции «Инженерные технологии: химия, биология, медицина и информационные технологии в промышленности» (Волгоград, Россия, 2020); XX Молодёжной международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Наука XXI века: новый подход», секция «Химические науки» (Санкт-Петербург, Россия, 2020); XLII международной научно-практической конференции «Химия, физика, биология, математика: теоретические и прикладные исследования» (Москва, Россия, 2020).

По результатам работы опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных журналах, в том числе 3 в Web of Science и Scopus, а также 5 докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 160 страницах, содержит 53 рисунка и 15 таблиц. Список использованной литературы включает 182 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы.

В обзоре литературы проведен анализ публикаций по теме диссертации. Отмечены основные направления исследований в области синтеза функциональных олигосилсесквиоксанов, а также гибридных материалов на их основе.

В главе обсуждение результатов представлены оригинальные результаты по теме диссертации.

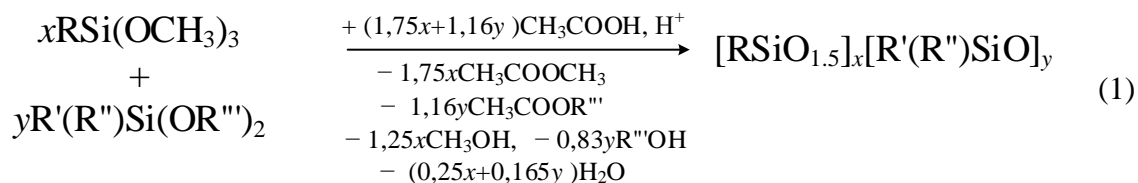
В экспериментальной части приведены физико-химические характеристики исходных веществ и способы их очистки, описаны методики получения олигомеров и полимеров, а также используемые в работе методы исследования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Ацидогидролитическая сополиконденсация 3-метакрилоксипропил-триметоксисилана (А-174) и диорганодиалкоксисиланов

Для регулирования ударной прочности полимерных композиционных материалов на основе олигосилсесквиоксанов представлялось целесообразным ввести в состав молекул последний гибкие диорганосилоксановые фрагменты.

Олигомерные метакрилатсодержащие силсесквиоксан-силоксаны (МССО) получали ацидогидролитической сополиконденсацией А-174 с диорганодиалкоксисиланами при различных мольных соотношениях по схеме:



здесь и далее: R = $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$; R' = R'' = CH₃, R''' = CH₃ (диметилдиметоксисилан, ДМДМС) или R''' = C₂H₅ (диметилдиэтоксисилан, ДМДЭС); R' = CH₃, R'' = C₆H₅, R''' = CH₃ (метилфенилдиметоксисилан, МФДМС).

Выход продуктов соацидолиза составлял 80–85%. Содержание полностью конденсированных силсесквиоксановых Т-звеньев в полученных олигомерах снижалось в случае эквимольного соотношения исходных три- и диалкоксисиланов (табл. 1, опыты 1, 4, 6, 8 и 9).

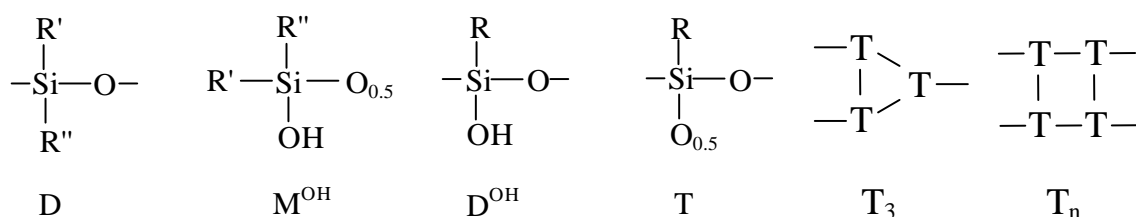
Таблица 1

Метакрилатсодержащие силсесквиоксан-силоксановые олигомеры

№ опыта	Сономер	Мольное соотношение А-174:сомономер: уксусная кислота	$M_w \times 10^{-3}$	M_w / M_n	Содержание звеньев (мол. %), отнесенных к структурным фрагментам:						
					D в цикло-силоксанах и M^{OH}	D в триадах			D^{OH}	T_3	T_n
						\underline{TDT}	\underline{DDT}	\underline{DDD}			
1	нет	1:0:1,75	9,7	2,3	-	-	-	-	3	43	52
2	ДМДЭС	1:1:2,91	4,4	2,6	2	2	22	21	3	13	36
3	ДМДЭС	1:2:4,07	-	-	3	1	21	39	-	4	31
4	ДМДЭС	1:3:5,23	-	-	3	1	21	48	-	3	24
5	МФДМС	1:1:2,91	6,8	3,8	4	1	27	16	-	26	24
6	МФДМС	1:3:5,23	-	-	6	1	36	30	-	11	12
7	ДМДМС	1:1:2,91	8,8	3,4	2	1	20	23	2	15	33
8	ДМДМС	1:3:5,23	-	-	3	1	22	41	-	3	26
9	ДМДМС	3:1:5,23	20,5	4,5	2	3	8	9	4	25	48

Отсутствие в 1H ЯМР спектрах МССО сигналов протонов метоксигрупп с $\delta_H = 3,56$ м.д., а также этоксигрупп с $\delta_H = 1,22$ и $3,76$ м.д., подтверждает полноту их гидролиза. Мольное соотношение метакрилоксипропильных и алкильных радикалов в МССО, определенное по интегральным интенсивностям сигналов протонов в характеристических группах, соответствует соотношению исходных три- и диалкоксисиланов.

Для оценки состава и строения образующихся МССО с использованием ЯМР ^{29}Si спектров были приняты следующие условные обозначения звеньев силоксановых и силсесквиоксановых звеньев:



В ^{29}Si ЯМР спектрах МССО присутствуют сигналы атомов кремния в следующих областях химических сдвигов, δ_{Si} : от -55 до -68 м.д., характеризующие Т- звенья (рис. 1, 2), от -5 до -22 м.д., отвечающие диметилсилоксановым D-звеньям (рис. 1, 2), и от -20 до -35 м.д., соответствующие метилфенилсилоксановым D-звеньям (рис. 1Б).

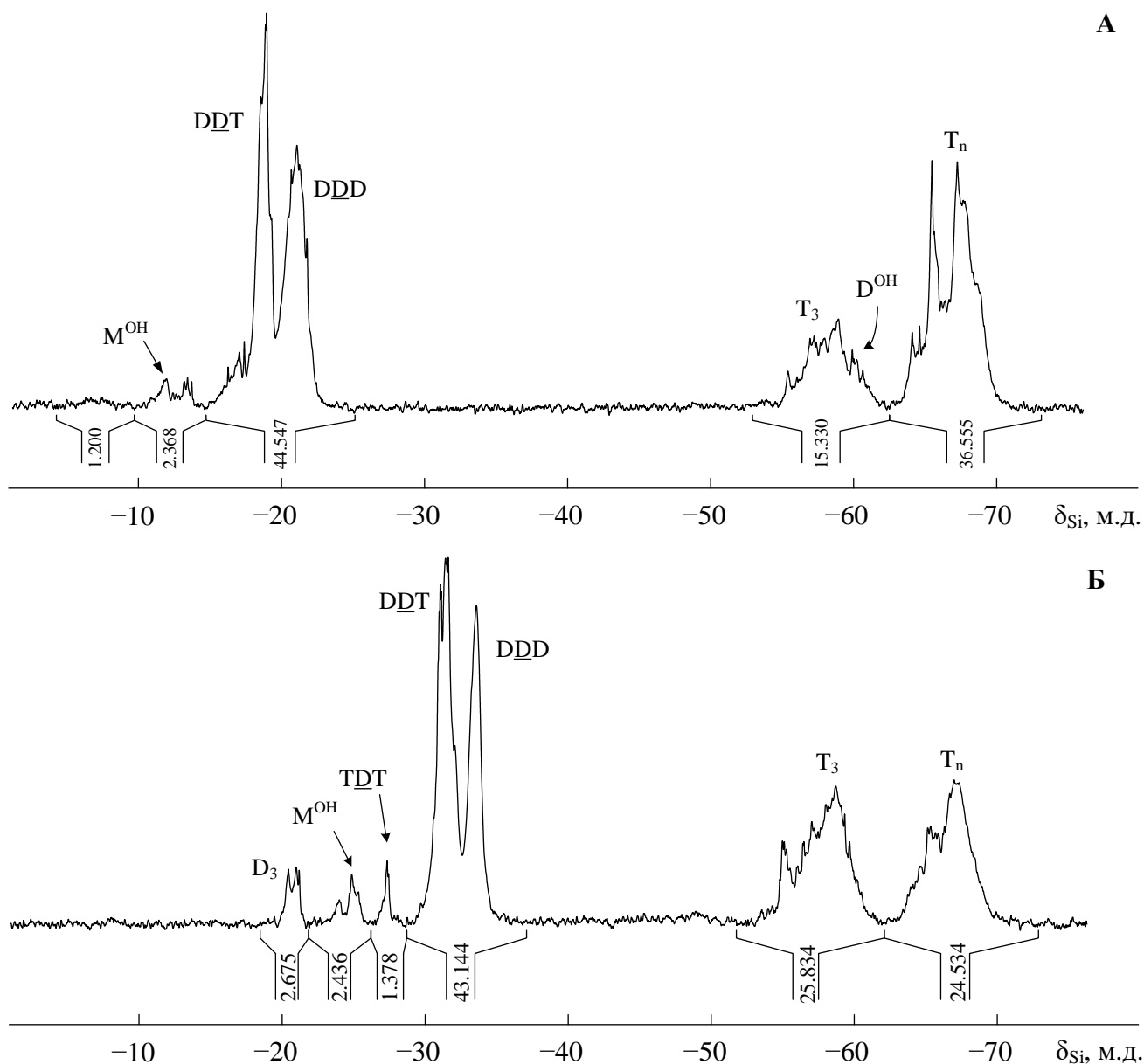


Рис. 1. ЯМР ^{29}Si спектры МССО, полученных ацидогидролитической сополиконденсацией А-174 с ДМДЭС (А – опыт 2 табл. 1) и МФДМС (Б – опыт 5 табл. 1) при мольном соотношении 1 : 1

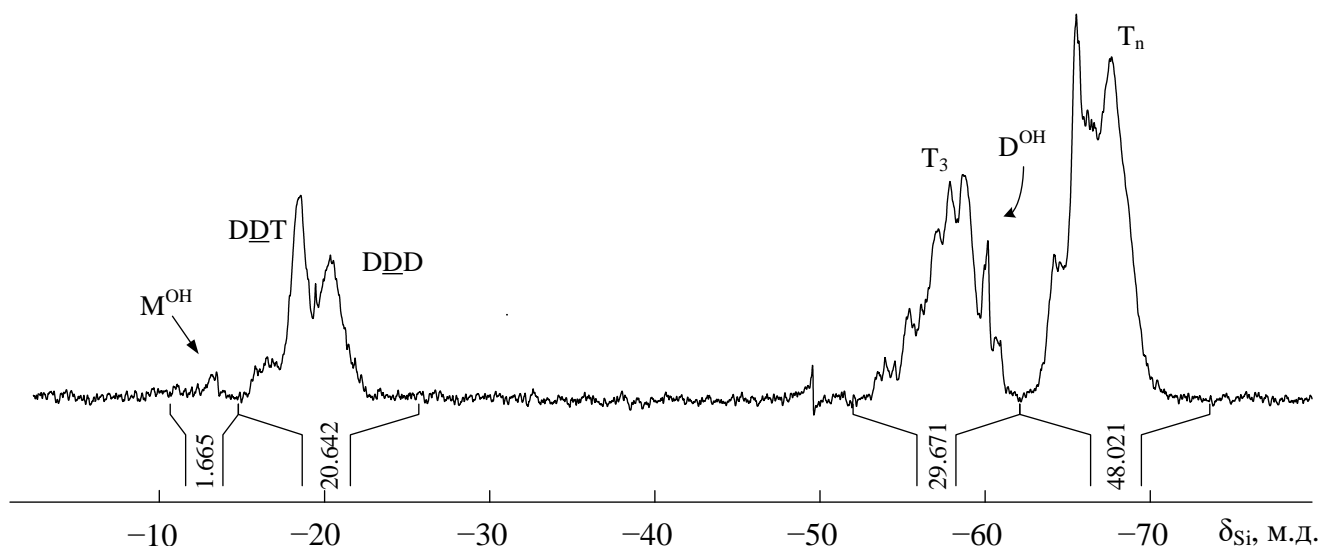
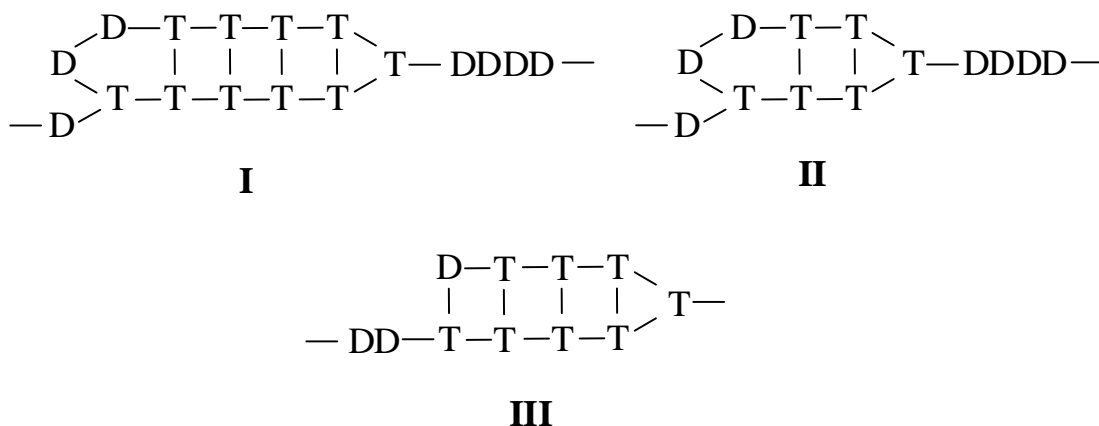


Рис. 2. ЯМР ^{29}Si спектр МССО, полученного ацидогидролитической сополиконденсацией А-174 и ДМДМС при мольном соотношении 3:1 (опыт 9 таблицы 1)

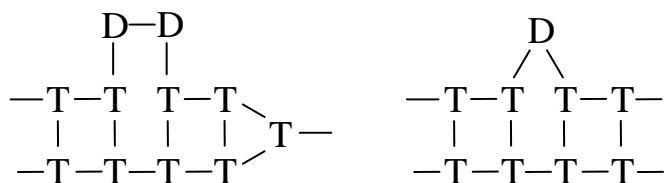
Практически для всех опытов табл. 1 соотношение интегральных интенсивностей сигналов атомов кремния в Т- и D-звеньях МССО соответствует исходному соотношению алкоксисиланов с некоторым отклонением в пользу Т-звеньев для продукта сополиконденсации А-174 с ДМДМС при мольном соотношении 3 : 1 (рис. 2Б).

Таким образом, полученные МССО содержат в своем составе линейные, циклические и лестничные двутяжевые фрагменты общей формулы $T_n D_m$. Анализ значений интегральных интенсивностей сигналов атомов кремния в ^{29}Si ЯМР спектрах (рис. 1, 2) показал, что олигомеры 2, 5 и 9 (табл. 1) состоят из повторяющихся в их составе структур **I–III**:



Тетрады $-\text{TDDT}-$ и триады $-\text{TDT}-$, сигналы атомов кремния в которых можно наблюдать в представленных ^{29}Si ЯМР спектрах, могут с равной долей вероятности

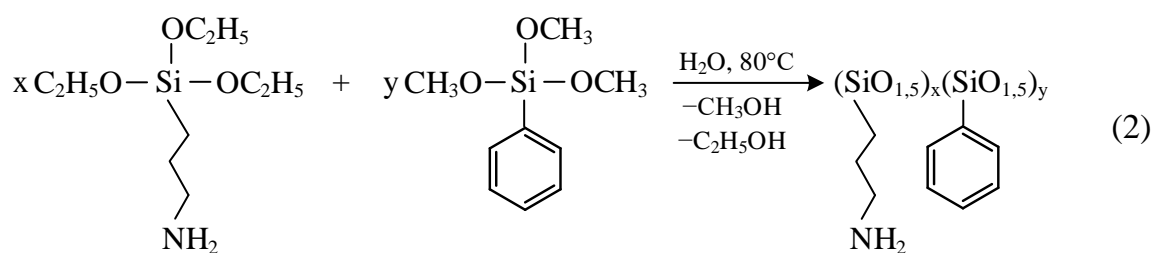
присутствовать и в лестничных силсесквиоксанных группировках:



По данным ГПХ полученные МССО представляют собой статистические сополимеры с унимодальным характером распределения молекул по молекулярным массам, что указывает на отсутствие образования гомополимеров при совместной сополиконденсации А-174 и диорганодиалкоксисиланов.

2. Гидролитическая (со)поликонденсация 3-аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9) и фенилтриметоксисилана (ФТМС)

Аминосодержащие олигосилсесквиоксаны получали гидролитической (со)поликонденсацией АГМ-9 и ФТМС в среде этанола по схеме:

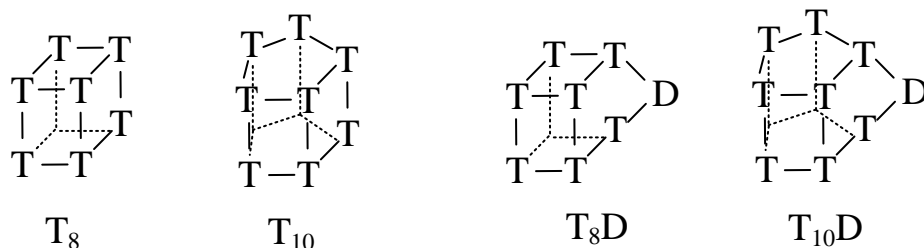


Полученные аминосодержащие олигосилсесквиоксаны представляли собой смолообразные продукты с различной вязкостью в зависимости от содержания фенилсилсесквиоксанных фрагментов. Процесс совместной гидролитической поликонденсации АГМ-9 и ФТМС в этаноле в присутствии 1 мол. % триэтиламина протекает со степенью конверсии по алкокси- и силанольным группам 83–98%.

В ^{29}Si ЯМР спектрах продуктов сополиконденсации АГМ-9 и ФТМС при их мольном соотношении 1:1–1:5 присутствуют интенсивные сигналы атомов кремния, характеризующие силсесквиоксанные структуры с фенильными ($\delta_{\text{Si}} = -78 \div -84$ м.д.) и аминопропильными фрагментами ($\delta_{\text{Si}} = -65 \div -68$ м.д.). Звеньям D с заместителями R и Ph соответствуют малоинтенсивные сигналы в областях, соответственно $-58 \div -60$ м.д. и $-72 \div -74$ м.д. с относительной интенсивностью не более 1–5% (где R = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$).

MALDI-TOF масс-спектры продуктов гидролитической сополиконденсации АГМ-

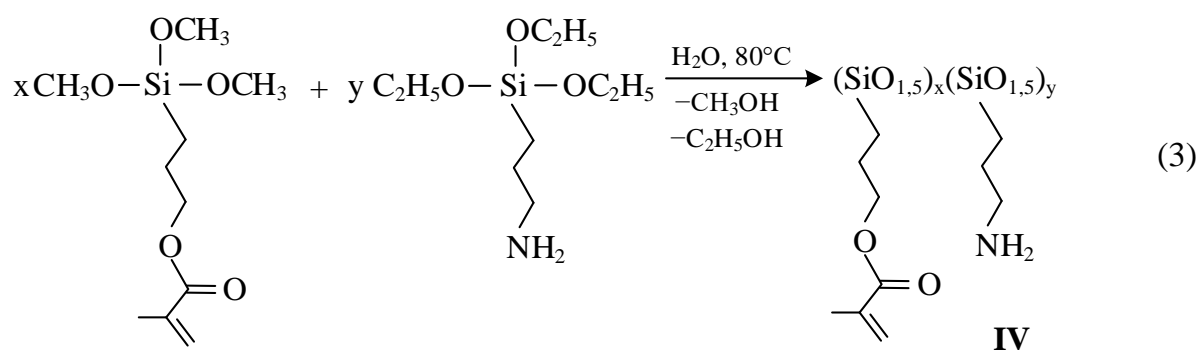
9 и ФТМС также указывают на образование конденсированных олигосилесквиоксанов (T_8-T_{10}), а также соединений с незначительным содержанием D звеньев (T_8D , $T_{10}D$ и др.).



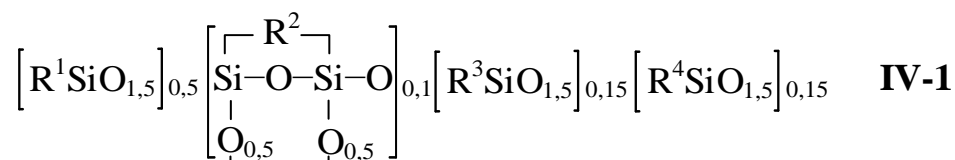
Синтезированные олигомеры при смешении их в количестве 30–50 мас. % с эпоксидной смолой ЭД-20 отверждают ее при обычной температуре в течение 1–5 суток с количественным выходом гель-фракции.

3. Гидролитическая сополиконденсация АГМ-9 и А-174

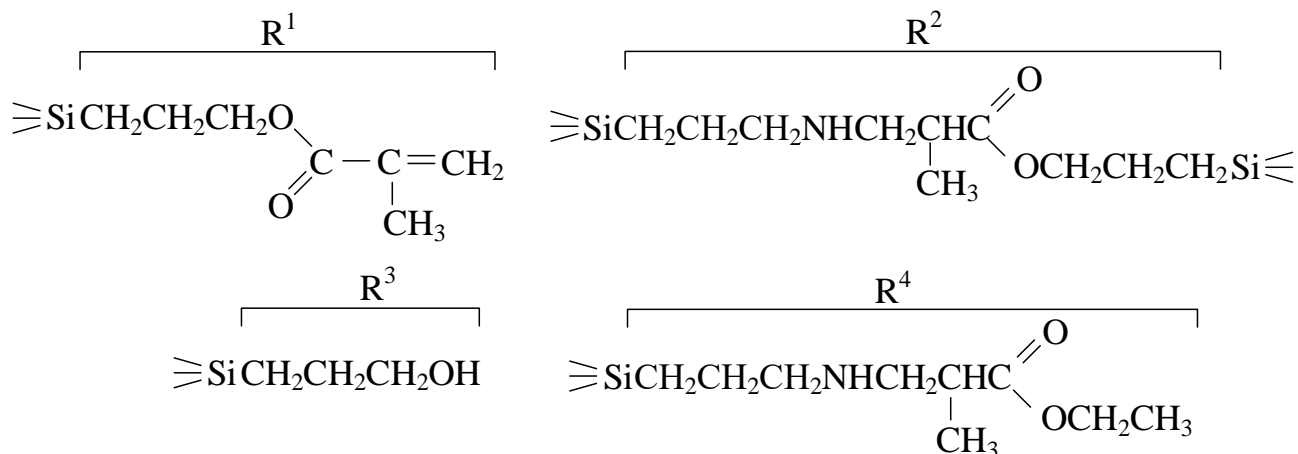
Гидролитическую сополиконденсацию А-174 и АГМ-9 проводили в этаноле по схеме:



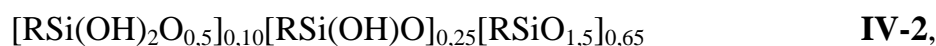
Протонные ЯМР-спектры продуктов общей формулы IV не согласуются с их предполагаемой формулой, что свидетельствует о неоднозначном протекании согидролиза по схеме (5). Сравнительный анализ ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР спектров продуктов типа IV позволил установить одновременное с согидролизом протекание реакции присоединения NH-групп к двойным связям метакриловых радикалов (реакция Михаэля), а также частичного гидролиза сложноэфирных групп и процесса переэтерификации последних. На основании проведенного анализа и модельных экспериментов по гидролитической поликонденсации АГМ-9 в среде метилметакрилата была предложена следующая брутто-формула соединений, полученных при мольном соотношении АГМ-9:А-174 = 1:3 (**IV-1**):



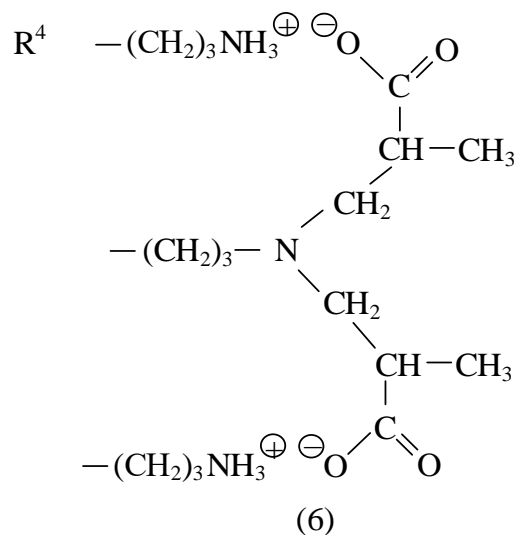
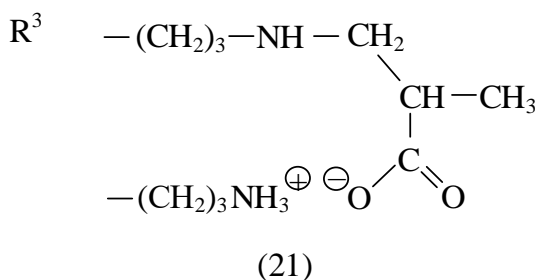
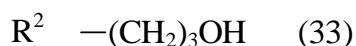
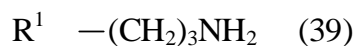
где R¹, R², R³ и R⁴ имеют следующее строение:



При мольном соотношении АГМ-9:А-174 = 3:1 в продукте согидролиза отсутствуют метакриловые группы, а олигомер имеет следующую брутто-формулу:

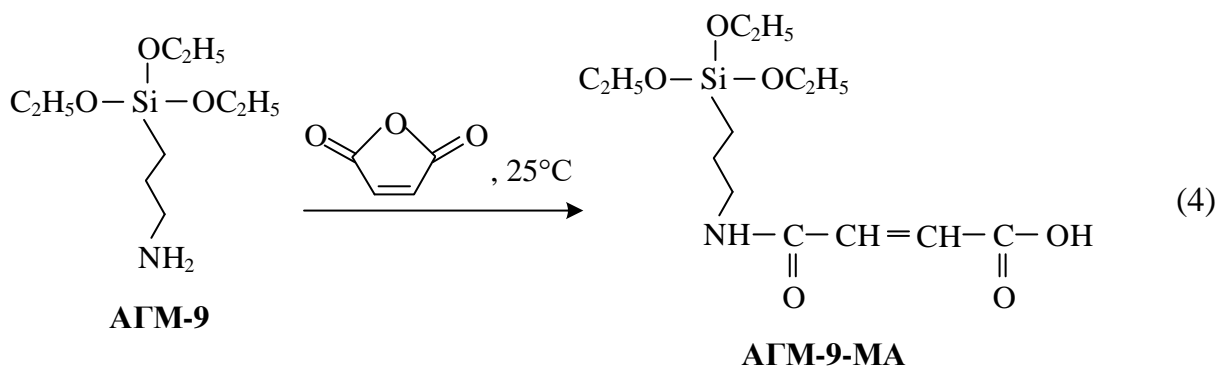


где R = R¹ + R² + R³ + R⁴, а цифры в скобках после формул – содержание указанных фрагментов в мол. %:



4. Синтез олиго- и полиорганосилсесквиоксанов, содержащих фрагменты малеиновой кислоты

Для получения карбоксилсодержащего (мономалеамидного) силсесквиоксана сначала получали соответствующий кислый алкоксисилан АГМ-9-МА:



Совместная поликонденсация АГМ-9-МА с мономерами ФТМС, А-174 и (метакрилоксиметил)метилдиэтоксисилоаном (К-2) в ацетоне 25°C в течение 7 суток протекает количественно. Реакции Михаэля при согидролизе А-174 или К-2 с АГМ-9-МА не протекает.

5. Применение функциональных олигосилсесквиоксанов

Метакрилатсодержащие силсесквиоксан-силоксановые олигомеры (МССО), характеристики которых представлены в табл. 1, были использованы для модификации широко используемой в стоматологии базовой пломбирочной композиции на основе бисметакрилатов – бисфенолдиглицидилметакрилата (бис-ГМА) и триэтиленгликоль диметакрилата (ТГМ-3).

Добавки МССО, содержащие эквимольное количество силсесквиоксановых и силоксановых звеньев (олигомеры 2 и 5 табл. 2*) значительно повышают прочностные характеристики отвержденной композиции (разрушающее напряжение при сжатии, микротвердость). Введение в пломбирочную композицию 6 % олигомеров 2, 5 и 9 от массы смеси бис-ГМА и ТГМ-3 является оптимальным и способствует 50%-ному росту механических характеристик, в 4–8 раз повышает гидрофобность и более чем в 2 раза снижает значения полимеризационной усадки.

* Исследование проведено в АО «ОЭЗ «ВладМиВа» В.Ф. Посоховой и Б.В. Клюкиным

Таблица 2

Физико-механические характеристики отвержденных наполненных* композиций, содержащих 6% олигомеров от массы смеси бис-ГМА/ТГМ-3 (70 : 30 мас. %)

Образец №**	Разрушающее напряжение, МПа		Микротвердость, кг/мм ²	Водопоглощение, мкг/мм ³	Водорастворимость, мкг/мм ³	Линейная усадка, %	КЛТР** ×10 ⁻⁶ К ⁻¹
	при сжатии	при изгибе					
нет	315.9±15.6	112.5±2.8	96.2±0.9	24.4±0.5	1.3±0.03	4.2±0.1	42.3±0.1
2	389.3±14.1	184.5±1.9	106.2±0.9	4.5±0.7	0.10±0.02	1.6±0.1	21.5±0.1
5	401.0±15.5	197.4±2.1	115.2±1.3	2.3±0.5	0.08±0.03	1.5±0.1	17.0±0.1
9	375±13.7	142±2.5	104.8±1.1	6.4±0.7	0.17±0.03	1.8±0.1	19.4±0.1
Требования ГОСТ 31574-2012	–	не менее 50	–	не более 50.0	не более 5.0	–	–

* Наполнитель – 70 мас. % мелкодисперсного порошка на основе кремний-бариевого стекла.

** Номера образцов соответствуют номерам в табл. 1.

*** Коэффициент линейного термического расширения.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и с использованием ¹H, ¹³C, ²⁹Si ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии охарактеризованы новые олигомерные силсесквиоксаны, содержащие метакриловые, аминопропильные и мономалеамидные функциональные группы, а также диорганосилоксановые фрагменты. Установлена высокая эффективность использования указанных олигомеров для модификации полимерных композиционных материалов стоматологического назначения.
2. Показано, что при ацидогидролитической поликонденсации 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) с дифункциональными диорганодиалкоксисиланами наряду с образованием олигомеров, молекулы

которых состоят из полициклических и линейных силоксановых фрагментов, происходит образование диорганосилоксановых циклов.

3. Растворимые в органических растворителях и стабильные при хранении аминопропилсодержащие олигосилсесквиоксаны синтезированы гидролитической сополиконденсацией 3-аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9) с фенилтриметоксисиланом и/или 3-метакрилоксипропилтриметоксисиланом (А-174).
4. На основании сравнительного анализа ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-спектров продуктов согидролиза А-174 и АГМ-9 установлено одновременное протекание побочных реакций присоединения аминогрупп к двойной связи метакриловых радикалов (реакция Михаэля), гидролиза и переэтерификации сложноэфирных групп в исходных соединениях и в промежуточных продуктах.
5. Смешанные олигосилсесквиоксаны с карбоксильными и метакриловыми группами получены гидролитической сополиконденсацией А-174 и маномалеамидного производного АГМ-9 в среде ацетона при комнатной температуре в течение 7 суток.
6. Показано, что введение 6 мас. % метакрилатсодержащих силсесквиоксан-силоксанов в наполненную базовую стоматологическую метакриловую композицию более чем в 1,25–1,75 раза повышает механические характеристики пломбировочного материала на ее основе, при одновременном существенном уменьшении полимеризационной усадки, водопоглощения и водорастворимости.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Bredov N.S., Bykovskaya A.A., Nguyen V.T., Kireev V.V., Tupikov A.S., Sokol'skaya I.B., Posokhova V.F., Chuev V.P. Oligomeric Silsesquioxane-Siloxane Modifiers for Polymer Dental Compounds // Polymer Science. Ser. B. 2020, V. 62, № 3. P. 182–189 (Scopus, WoS).
2. Bredov N.S., Nguyen V.T., Zaitseva D.S., Kireev V.V., Gorlov M.V., Sokol'skaya I.B., Polyakov V.A. Oligomeric Silsesquioxanes Bearing 3-Aminopropyl Groups // Polymer Science. Ser. B. 2021, V. 63, № 4. P. 350–357 (Scopus, WoS).
3. Bredov N.S., Nguyen V.T., Zaitseva D.S., Kireev V.V., Gorlov M.V., Sokol'skaya I.B., Polyakov V.A. Structure of the Products of Hydrolytic Copolycondensation of

- 3-Aminopropyltriethoxysilane and 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane: NMR Study // Polymer Science. Ser. B. 2021, V. 63, № 4. P. 341–349 (Scopus, WoS).
4. Быковская А. А., Нгуен Ван Туан, Бредов Н. С. Ацидогидролитическая поликонденсация алкоксисиланов различной функциональности// Успехи в химии и химической технологии: сборник научных трудов XXXIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2019», Москва. 2019. Т. XXXIII, № 6. С. 12–14.
 5. Нгуен Ван Туан, Быковская А. А., Бредов Н. С. Гидролитическая поликонденсация γ -аминопропилтриэтоксисилана в этаноле// Успехи в химии и химической технологии: сборник научных трудов XXXIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2019», Москва. 2019. Т. XXXIII, № 6. С. 70–72.
 6. Нгуен Ван Туан, Бредов Н.С., Киреев В. В. Синтез олигоорганосилсесквиоксанов с аминометиленфосфорильными фрагментами// Инженерные технологии: химия, биология, медицина и информационные технологии в промышленности: сборник научных статей международной научной конференции. Волгоград: ООО «Конверт». 2020. С. 10–13.
 7. Нгуен Ван Туан, Бредов Н.С., Киреев В. В. Гидролитическая сополиконденсация γ -аминопропилтриэтоксисилана и γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана в этаноле// Наука XXI века: новый подход: Материалы XX Молодёжной международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, Секция «Химические науки», г. Санкт-Петербург. 2020. С. 18–21.
 8. Нгуен Ван Туан, Бредов Н.С., Киреев В. В. Гидролитическая поликонденсация γ -аминопропилтриэтоксисилана и фенилтриметоксисилана в смеси растворителей// сборник статей XLII международной научно-практической конференции «Химия, физика, биология, математика: теоретические и прикладные исследования», Москва. 2020. № 11 (31). С. 91–100.