

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ»

На правах рукописи

ФЕДОСОВ ИЛЬЯ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ПЕРЕРАБОТКА МЕТИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА - ПОБОЧНОГО
ПРОДУКТА СИНТЕЗА МЕТИЛСИЛАНА - В ДЕФИЦИТНЫЕ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ МОНО-, ОЛИГО- И ПОЛИМЕРЫ**

Специальность: 1.4.8 Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в Государственном научном центре Российской Федерации Акционерном обществе «Государственный Орден Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»)

Научный руководитель:

Лебедев Анатолий Викторович

доктор химических наук, начальник сектора поисковых исследований АО «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений»

Официальные
оппоненты:

Муратов Дмитрий Викторович

доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории π -комплексов переходных металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Калинина Александра Александровна

кандидат химических наук, заведующий лабораторией синтеза элементоорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. С.Н. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН)

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА), кафедра Химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова

Защита состоится «_____» _____ 2024 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета 74.1.001.01 при ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» по адресу: 105118, г. Москва, шоссе Энтузиастов, 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» по адресу: 105118, г. Москва, шоссе Энтузиастов, 38; <http://www.eos.su>

Автореферат разослан «_____» _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 74.1.001.01,
кандидат химических наук

Кирилина Н.И.

Актуальность проблемы. Химия элементоорганических соединений сегодня достигла такого уровня, который требует создания новых прорывных технологий. К числу таких технологий относится получение монометилсилана, производство которого в АО «ГНИИХТЭОС» базируется на реакции каталитического диспропорционирования метилдиэтоксисилана. При этом в качестве побочного продукта образуется метилтриэтоксисилан (МТЭОС) в большем количестве, чем целевой продукт. МТЭОС является потенциальным мономером для бесхлорного синтеза метил- и метилфенилсилоксановых жидкостей и смол линейного и разветвлённого строения. Поэтому необходимость химической переработки МТЭОС в промышленно востребованные олиго- и полимерные кремнийорганические соединения с применением развиваемой в последние годы в АО «ГНИИХТЭОС» технологии управляемой ацидогидролитической поликонденсации (АПК) алкоксисиланов – главные аргументы актуальности проведения теоретических, экспериментальных и опытно-промышленных исследований по химической утилизации побочного МТЭОС.

Цель работы заключалась в разработке и внедрении на опытном производстве АО «ГНИИХТЭОС» схемы промышленной утилизации метилтриэтоксисилана – побочного продукта синтеза метилсилана - в дефицитные кремнийорганические мономеры, олиго- и полимеры, востребованные авиационной, космической и электронной промышленностью.

Для достижения поставленной цели работы были сформулированы и решены следующие задачи:

- изучить взаимодействие МТЭОС с фенилмагнийхлоридом в различных условиях с целью достижения его максимального превращения в моно- и дифенилэтоксиметилсиланы;
- исследовать возможности получения из синтезированных моно- и дифенилпроизводных высокотемпературных кремнийорганических жидкостей с широкими областями применения;
- изучить условия превращения метилфенилдиэтоксисилана в индивидуальные метилфенилциклоксаны (МФЦС) или их смеси;
- усовершенствовать технологию тетракис(олигометилфенилсилокси)титана из смеси МФЦС;
- исследовать влияние параметров процессов раскрытия МФЦС на молекулярно-массовое распределение (ММР) α, ω -дигидроксиметилфенилсилоксанов и их физико-химические свойства для последующего получения блок-сополимеров и пленкообразующих специальных термостойких лаков и смол на их основе;
- синтезировать олигомерные метилфенилспироциклоксанола из метилфенилдиалкоксисиланов, в частности из синтезируемого диэтоксипроизводного;
- изучить АПК самого МТЭОС для получения антиадгезионных смазок;

- апробировать и внедрить разработанные технологии на опытно-промышленном производстве АО «ГНИИХТЭОС».

Научная новизна диссертационной работы состоит в следующем:

- впервые детально изучены условия взаимодействия МТЭОС с фенилмагнийхлоридом в различных условиях с целью достижения максимального выхода его моно- и дифенилпроизводных, в том числе при использовании самого МТЭОС в качестве растворителя;
- разработан новый бесхлоридный способ получения линейных метилфенилсилоксановых олигомеров с регулируемой длиной цепи с концевыми трифенилсиланольными группами;
- детально изучены плюсы и минусы подходов к получению линейных метилфенилсилоксановых олигомеров с метилдифенилсиланольными группами, применяемых в качестве рабочих тел паромасляных диффузионных насосов для получения сверхвысокого вакуума;
- апробирована и успешно внедрена методология и математическая модель использования управляемой ацидогидролитической поликонденсации метилтриэтоксисилана и метилфенилдиалкоксисиланов;
- исследовано влияние параметров процессов раскрытия МФЦС (состав МФЦС, влияние времени реакции, добавок растворителя – диоксана, режимов синтеза, природы и количества катализатора, масштабирования процесса) на молекулярно-массовое распределение α,ω -дигидроксиметилфенилсилоксанов и их физико-химические свойства для последующего получения блок-сополимеров и пленкообразующих специальных лаков и смол на их основе;
- определены условия управляемого синтеза олигомерных метилфенилспироциклоксиланолов из метилфенилдиалкоксисиланов;
- впервые найдены условия и успешно апробирована математическая модель управляемой АГПК МТЭОС для получения антиадгезионных смазок типа К-21, при этом предложены наиболее вероятные структуры олигомеров, определяющих их смазочные характеристики для пресс-форм

Практическая ценность работы заключается в разработке эффективных препаративных методов синтеза, создании опытных установок и отработке процессов на опытном производстве ГНИИХТЭОС, в разработке технологических регламентов с последующим вводом технологий в промышленную эксплуатацию и в наработке продукции потребителям.

Были освоены производства:

- метилфенилдиэтоксисилана и метилдифенилэтоксисилана, синтезированных из МТЭОС;

- олигометилфенилсилоксановых жидкостей с трифенилсилильными концевыми группами. Ряд из них, такие как ПФМС-6, созданные по новой бесхлоридной технологии, переданы потребителям;
- тетраakis(олигометилфенилсилокси)титана (продукта ТМФТ) из смеси МФЦС с получением высокостабильного продукта, который наработан и передан потребителям в количестве более 1 тонны;
- лака К-23-Э(3Н), полученного путем модификации синтезированного из МФЦС олигомера МФ-100 с распределением молекулярных масс от 14420 до 28450, для апробированного специалистами ВИАМ создания быстросохнущих покрытий холодного отверждения на рабочие температуры до 1000°C путем химической модификации полиметилфенилсилоксанов разветвленного строения;
- олигомерных метилфенилспироциклоксиланов, синтезированных из метилфенилдиалкоксисиланов. Продукт с количеством спирозвеньев 4-5 (коммерческое название МФСС-8) был наработан по новой технологии в количестве более 1100 кг и передан потребителям;
- антиадгезионных смазок марки К-21, которые производятся теперь в ГНИИХТЭОС исключительно по разработанной в процессе выполнения данной работы технологии.

Личный вклад автора заключается в участии определения цели работы и постановке задач исследования, активном принятии участия в обсуждении результатов диссертации, написании статей и тезисов докладов, выступлении на конференциях с докладом. Автором лично проводились все лабораторные исследования, разрабатывались технологические схемы, проводилась отработка и освоение разработанных технологий на созданных с его участием установках в цехе №17/1 АО «ГНИИХТЭОС» с наработкой продуктов для заказчиков.

На защиту выносятся следующие научные результаты и положения:

1 - Результаты исследования взаимодействия МТЭОС с фенилмагнийхлоридом в различных условиях. 2 – Результаты исследования получения из синтезированных моно- и дифенилпроизводных дефицитных высоко термостабильных кремнийорганических жидкостей. 3 – Результаты изучения условий превращения метилфенилдиэтоксисилана в индивидуальные МФЦС и их смеси. 4 – Усовершенствованная технология тетраakis(олигометилфенилсилокси)титана из смеси МФЦС. 5 - Результаты исследования влияния параметров процессов раскрытия МФЦС на ММР ПФМС и их физико-химические свойства для последующего получения блок-сополимеров и пленкообразующих специальных лаков и смол на их основе. 6 – Результаты изучения способа получения олигомерных метилфенилспироциклоксиланов из метилфенилдиалкоксисиланов с помощью метода управляемой АГПК тетраэтоксисилана (ТЭОС) и

метилфенилдиалкоксисиланов. 7 – Результаты применения управляемой АГПК МТЭОС с целью получения антиадгезионных смазок на основе олигомерных полиметилсилоксанолов с заданной степенью поликонденсации.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы представлялись в виде тезисов докладов на Международной научно-технической конференции молодых учёных «Инновационные материалы и технологии – 2020» (г. Минск, 09-10.01.2020г), где были удостоены диплома 1-ой степени, и на Восьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры – 2020» (г. Тверь, 10-13.11.2020г).

Материалы диссертации полностью изложены в 9 научных статьях в ведущих рецензируемых отечественных журналах, рекомендованных ВАК, в материалах 3 тезисов 2 конференций и 2 патентах на изобретение.

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов обеспечиваются воспроизводимостью экспериментальных результатов на большом количестве лабораторных и промышленных образцов, совпадением полученных экспериментальных данных с ожидаемыми результатами аналитических измерений, таких как элементный анализ синтезированных соединений, метод титрования по Фишеру для определения остаточных силанольных групп в них, ГЖХ, высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), гель-проникающая хроматография (ГПХ), спектроскопия ЯМР ^1H и ^{29}Si , хромато-масс-спектрометрия, технические условия (ТУ) на известные промышленные продукты.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 147 страницах машинописного текста, включая 19 таблиц, 23 рисунка, 7 приложений (4 схемы установок и 3 акта внедрения). Она состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы (153 ссылки) и приложений.

Основное содержание работы

Введение содержит обоснование актуальности выбранной темы исследования, формулирование его цели и задачи, описание научной новизны и практической ценности, а также положений, выносимых на защиту.

Литературный обзор содержит полный глубокий анализ публикаций по использованию метилсилана в современных высоких технологиях и известные способы применения побочно образующегося при его синтезе побочного метилтриэтоксисилана с обобщением литературных данных.

Экспериментальная часть посвящена описанию экспериментальных методов и подходов, которые применялись в работе.

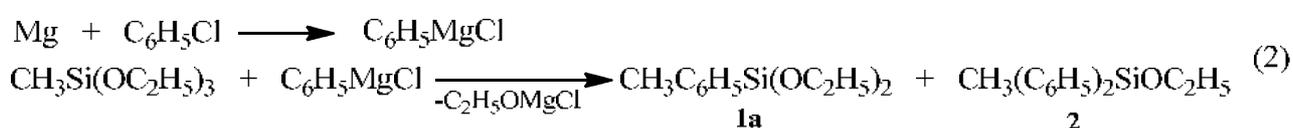
Результаты и обсуждение.

1. Использование реактива Гриньяра для утилизации отходов производства метилсилана: синтез метилфенилдиэтоксисилана и метилдифенилэтоксисилана.

Одним из удобных способов получения высокочистого метилсилана для электронной промышленности является метод, основанный на реакции каталитического диспропорционирования метилдиэтоксисилана по схеме:



При этом даже в случае малотоннажного производства, организованного на производственных площадях АО «ГНИИХТЭОС», являющегося единственным производителем метилсилана в РФ, в качестве отходов образуются значительные количества метилтриэтоксисилана (МТЭОС). Нами в лабораторных и опытно-промышленных условиях получены экспериментальные данные по актуальной утилизации МТЭОС в промышленно востребованные дефицитные продукты метилфенилдиэтоксисилан **1a** и метилдифенилэтоксисилан **2**. Превращение МТЭОС осуществляли действием реактива Гриньяра в ксилоле, либо используя МТЭОС одновременно в качестве реагента и растворителя, по схеме (2):



Выделение продуктов реакций осуществляли колоночной хроматографией. Результаты реакции МТЭОС реактивом Гриньяра приведены в таблицах 1-3.

Таблица 1. Выход идентифицированных по ГЖХ (насадочная колонка 3м 5% SE-30) продуктов реакции МТЭОС с фенилмагниихлоридом (1.5:1) в метилтриэтоксисилане как растворителе

Время удерживания, мин	Продукт реакции		Концентрация в смеси, %	Выход в % *
	Формула	Наименование		
5,172	MeSi(OEt) ₃	МТЭОС	40,80	-
9,592	MePhSi(OEt) ₂	Метилфенилдиэтоксисилан	47,98	81,04
10,697	PhPh	Дифенил	1,86	-
11,727	Ph ₂ SiHMe	Метилдифенилсилан	2,52	3,76
12,885	MePh ₂ SiOEt	Метилдифенилэтоксисилан	3,48	4,32

*) Примечание: в расчете на прореагировавший МТЭОС.

Как видно из таблицы 1 при использовании МТЭОС в качестве реагента и растворителя одновременно наблюдается наиболее высокая селективность реакции в отношении диэтоксипроизводного **1a**. При проведении реакции в ксилоле (таблицы 2, 3) селективность реакции как в отношении диэтоксипроизводного **1a**, так и в отношении монопроизводного **2** падает.

Суммарный выход продуктов фенилирования в расчете на взятый в реакцию МТЭОС не превышает 65%, что обусловлено, на наш взгляд, значительным комплексообразованием продуктов фенилирования с исходным МТЭОС, образованием побочных продуктов, сложностью выделения продуктов взаимодействия из гетерогенной реакционной массы,

Таблица 2. Выход идентифицированных по ГЖХ (насадочная колонка 3м 5% SE-30) продуктов реакции МТЭОС с фенилмагнийхлоридом (1:1) в ксилоле

Время удерживания, мин	Продукт реакции		Концентрация в смеси, %	Выход в % *
	Формула	Наименование		
5,186	MeSi(OEt) ₃	МТЭОС	14,00	-
9,485	MePhSi(OEt) ₂	Метилфенилдиэтоксисилан	54,10	58,0
10,698	PhPh	Дифенил	3,93	-
11,744	Ph ₂ SiHMe	Метилдифенилсилан	5,65	5,91
12,947	MePh ₂ SiOEt	Метилдифенилэтоксисилан	20,79	17,78

*) Примечание: в расчете на прореагировавший МТЭОС.

Таблица 3. Выход идентифицированных методом ГЖХ (капиллярная колонка 30м HP-5) продуктов реакции метилтриэтоксисилана с фенилмагнийхлоридом (1:2) в ксилоле

Время удерживания, мин	Продукт реакции		Концентрация в смеси, %	Выход в % *
	Формула	Наименование		
7,569	MePhSi(OEt) ₂	Метилфенилдиэтоксисилан	31,04	26,31
8,797	PhPh	Дифенил	7,64	-
9,952	Ph ₂ SiHMe	Метилдифенилсилан	10,09	9,07
11,348	MePh ₂ SiOEt	Метилдифенилэтоксисилан	34,21	40,00
14,512	MeSiPh ₃	Метилтрифенилсилан	3,00	1,95

*) Примечание: в расчете на взятый в реакцию МТЭОС.

меньшей реакционной способностью монофенилпроизводного к фенилированию по сравнению с таковой у МТЭОС.

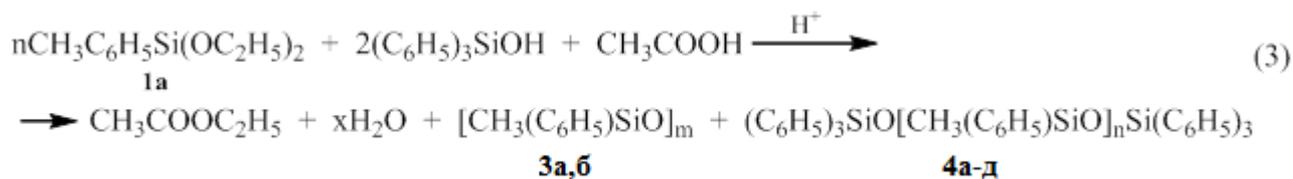
Разработанный метод был успешно апробирован нами с использованием оборудования цеха №17 АО «ГНИИХТЭОС». Разделение моно- и диэтоксипроизводных **1a** и **2** осуществляется на установке посредством ректификации в вакууме.

2. Применение метилфенилдиэтоксисилана и метилдифенилэтоксисилана для получения метилфенилсилоксановых жидкостей.

Известно, что метилфенилсилоксановые жидкости, благодаря их термической, химической и радиационной стойкости, а также низкой упругости паров, нашли широкое применение в различных областях промышленности. В свете развиваемой в настоящее время в АО «ГНИИХТЭОС» концепции синтеза олиго- и полисилоксанов методом управляемой ацидогидролитической поликонденсации (АГПК), представлялось актуальным изучить возможность ее использования в синтезе олигометилфенилсилоксанов циклического, спироциклического и ациклического строения в лабораторных условиях с целью последующего освоения результатов в производстве. Для этой цели были апробированы соединения **1а** и **2**, выделенные нами с чистотой 98-99% по данным ГЖХ и ЯМР.

2.1. Синтез линейных олигометилфенилсилоксанов из метилфенилдиэтоксисилана

Синтез линейных олигометилфенилсилоксанов, не содержащих реакционно-способные концевые алкокси-группы и, тем самым, не способных к дальнейшей конденсации, изучен нами на примере АГПК диэтоксипроизводного **1а** с промышленно доступным трифенилсиланолом в различных соотношениях по схеме (3):



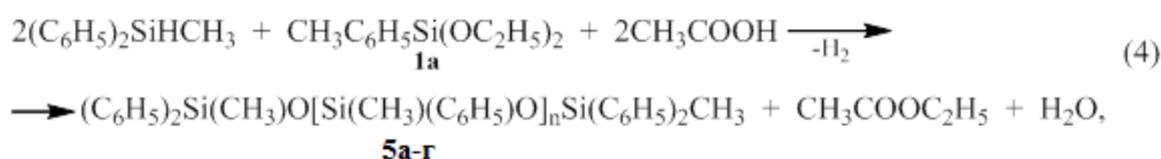
где $x \rightarrow 0$; для **3а** $m = 3$; **б** $m = 4$; для **4а** $n = 0$; **б** $n = 5$; **в** $n = 6$; **г** $n = 7$; **д** $n = 8$.

Основными побочными продуктами поликонденсации по данным ГЖХ и спектроскопии ЯМР ^{29}Si являются циклосилоксаны **3а,б**, образующиеся с суммарным выходом 3-7 мол. %. Выход целевых продуктов поликонденсации **4б-д** достигал 80-90% от теоретического.

Для поддержания узкого распределения молекулярных масс олигомеров **4б-д** необходимо использовать небольшой молярный избыток соединения **1а** по отношению к трифенилсиланолу. В противном случае соотношение Me- и Ph-групп в олигомерах во всех случаях показывало некоторое завышение количества Me(Ph)SiO-звеньев в конечных продуктах. Разработанный метод синтеза олигомеров **4в-д**, выпускавшихся ранее под торговой маркой ПФМС-6, много более экономичный и экологичный по сравнению с расщеплением индивидуально чистого циклосилоксана **3а** гидроксидами щелочных металлов с последующей обработкой реакционной смеси трифенилхлорсиланом.

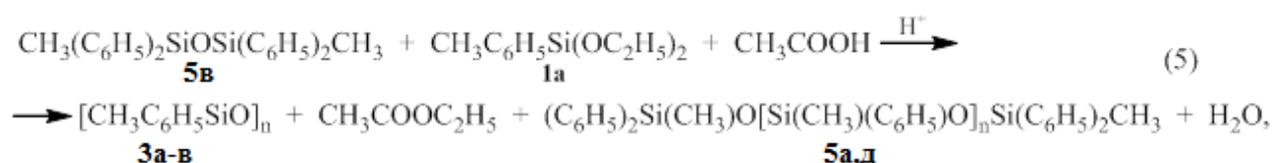
По разработанной нами методике был наработан промышленный образец жидкости ПФМС-6 для АО «Государственный Рязанский приборный завод».

Ещё одним промышленно востребованным метилфенилсилоксаном, применяемым в качестве рабочего тела паромасляных диффузионных насосов, является пентафенилтриметилтрисилоксан (**5a** $n = 1$), выпускаемый в АО «ГНИИХТЭОС» в виде смеси с небольшим количеством (6-20%) гексафенилтетраметилтетрасилоксана (**5б** $n = 2$) под торговой маркой «продукт ФМ-1». Представляло интерес изучить возможность бесхлоридного подхода к трисилоксану **5a** посредством АГПК одного эквивалента диэтоксипроизводного **1a** с двумя эквивалентами метилдифенилсилана. Проведенные эксперименты показали, что поликонденсация имеет место, но протекает не селективно из-за доминирующе высокой скорости окисления гидридного атома водорода действием протона уксусной кислоты, так что основным продуктом реакции оказался дисилоксан **5в**:



где для **5a** $n = 1$; **5б** $n = 2$; **5в** $n = 0$; **5г** $n = 3$.

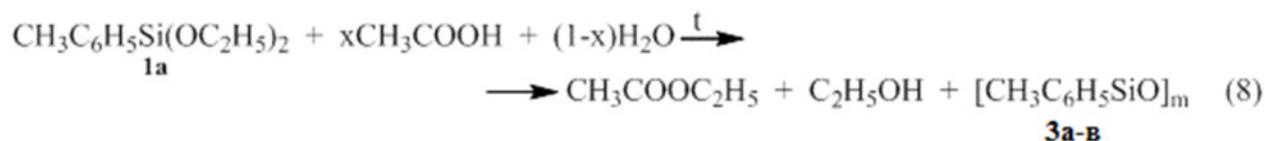
Все продукты реакции с небольшими промфракциями отделяются друг от друга высокотемпературной вакуумной ректификацией. Выход продуктов реакции **5a-г** в расчете на взятый в реакцию гидридсилан по данным спектров ^{29}Si ЯМР составлял 22; 20; 52 и 6 мол.%, соответственно. Таким образом, метод АГПК трудно управляем в синтезе трисилоксана **5a**. Учитывая возможность получения трисилоксана **5a** из дисилоксана **5в**, нами была предпринята попытка его бесхлоридного синтеза АГПК эквимольных количеств соединений **5в** и **1a**. Нами обнаружено, что реакционная способность соединения **5в** в рассматриваемой реакции оказалась много меньшей по сравнению с трифенилсиланолом, при этом в целом наблюдается тождественная направленность взаимодействия по схеме (5):



где для **5д** $n = 4$.

Выход продуктов реакции определяли методом спектроскопии ЯМР ^{29}Si . В условиях синтеза остается непрореагировавшим около 75% исходного дисилоксана. Около 20% более активного соединения **1a** расходуется на образование четырех изомеров **3б**, 12% образуют цикл **3в**. Выход гетероцикла **3a** не превышал 2% в расчете на взятое соединение **1a**. Целевой трисилоксан **5a** фиксировался с выходом лишь 12% в расчете на взятое производное **1a**. С

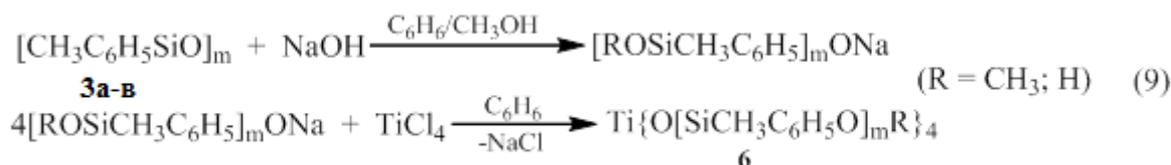
получения гетероциклов **3а-в** использован усовершенствованный подход, базирующийся на одновременном ацидолизе и гидролизе диэтоксипроизводного **1а** при нагревании с постоянной отгонкой выделяющихся этанола и этилацетата по схеме (8):



Нами установлено, что в случае значения $x \leq 0.4$ в конечной реакционной смеси наличие линейных олигомеров подавляется. При этом при прогревании реакционной смеси 25 мин при 100°C основным продуктом реакции является олигомер **3г**, в спектрах ^1H ЯМР содержание линейных олигомеров не превышает 3-4%. При прогревании реакционной массы 2 ч при 150°C линейные олигомеры обнаруживаются лишь в следовых количествах, основным продуктом АГПК является смесь соединений **3а-г** в соотношении 17/19.4/11.7/51.9, а при дальнейшем прогреве 2 ч при 190-200°C реакционная масса содержит только гетероциклы **3а-в** в соотношении 30/62/8. В промышленных условиях высокотемпературный вариант синтеза требует сложного аппаратного оформления, поэтому для получения смеси соединений **3а-в**, впервые примененной нами для получения крестообразного олигомерного продукта $\text{Ti}\{\text{O}[\text{Si}(\text{Me})(\text{Ph})\text{O}]_{3-5}\text{R}\}_4$ (**6**), где $\text{R} = \text{H}$, Me (торговая марка «продукт ТМФТ»), мы проводили АГПК соединения **1а** при значении $x = 0.3-0.38$ с последующей отгонкой легколетучих соединения до 150°C, что позволило получать смесь соединений **3а-в** с соотношением компонентов 20/65/15.

2.2.1. Усовершенствованный способ получения продукта ТМФТ

Синтез соединения **6** (продукта ТМФТ) осуществляли по схеме (9):



Ранее соединение **6** получали в промышленности из гетероцикла **3а**. Нами установлено, что синтез можно осуществлять, используя смеси гомологов гетероциклов **3**. Статистический набор данных (более 50 синтезов) спектров ЯМР ^1H и ^{29}Si в CDCl_3 показал, что продукт ТМФТ обладает ограниченным распределением длин олигомерных цепей. Проведение реакций (9) на различного состава смесях соединений **3а-в**, приводило к высокой сходимости результатов, а именно: содержание остаточных метоксильных групп составляло значение 15-23 мол.% от содержания метильных групп силилметилфенильной группировки, а мол.% остаточных гидроксильных групп был на порядок ниже. Соотношение

значений длин олигомерных звеньев m вне зависимости от исходного состава гетероциклов **3** всегда колебалось в пределах $m = 3$ ($\delta = 23-23.6$ м.д.) / $m = 4$ ($30-30.6$ м.д.) / $m = 5$ ($32.4-33.4$ м.д.) = 10-15/15-25/60-75.

Следует отметить, что преобладание в олигомерах **6** метилфенилсилокси-цепочек длиной $m = 5$ указывает на протекание взаимодействия по схеме (9) посредством процессов не только расщепления связей Si-O, но и их рекомбинации.

2.2.2. Исследование влияния параметров процессов каталитической полимеризации циклометилфенилсилоксанов на ММР получаемых α, ω -дигидроксиметилфенилсилоксанов и их физико-химические свойства для последующего получения блок-сополимеров и пленкообразующих специальных лаков и смол на их основе

Другим актуальным использованием циклометилфенилсилоксанов является применение синтезированных нами из **1a** индивидуальных соединений **3** и их смесей с целью получения линейных α, ω -дигидроксиметилфенилсилоксановых олигомеров (ПМФС) с различными молекулярными массами, в частности, для синтеза так называемого полимера МФ-100, используемого для последующего синтеза ряда образцов кремнийорганических пленкообразующих блоксополимеров его согидролизом с фенилтрихлорсиланом, метилдихлорсиланом или метилфенилдихлорсиланом в толуоле.

Как известно, полимеризация индивидуальных циклических силоксанов (а также их смесей) является основным способом получения силоксановых каучуков. Обычно процесс проводят в присутствии нуклеофильных или электрофильных реагентов.

Характерной чертой обратимой полимеризации циклосилоксанов является то, что в процессе полимеризации образуется смесь линейных и циклических силоксанов с различными размерами цикла. В системе с течением времени устанавливается равновесие:

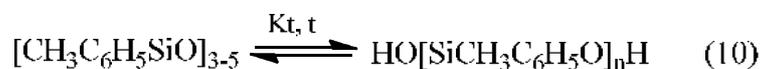


Силоксановые полимеры, получаемые равновесной полимеризацией органоциклосилоксанов, содержат более 12% масс. циклических продуктов. Такое количество летучих веществ ухудшает свойства материалов на его основе. Поэтому важным этапом получения силоксановых полимеров является удаление низкомолекулярных органоциклосилоксанов, в нашем случае соединений **3a, б**.

Нами было исследовано влияние параметров процессов раскрытия циклов в исходных соединениях **3a-в** на ММР α, ω -дигидроксиметилфенилсилоксанов, изучены физико-химические свойства полученных линейных олигомеров и выбраны оптимальные параметры

синтеза с привлечением методов оценки вязкостных свойств, ВЭЖХ, гель-проникающей хроматографии (ГПХ), спектроскопии ЯМР.

Полимеризацию МФЦС проводили с использованием легко разлагающихся при повышенных температурах анионных катализаторов $[\text{Me}_2\text{BuPhN}]\text{OH}$ (I) и $\text{Me}_4\text{NO}[\text{Me}_2\text{SiO}]_m\text{NMe}_4$ (II). Синтезы проводились без растворителя (в массе); в ряде случаев для улучшения массопереноса была использована добавка 1,4-диоксана. Рост линейной цепи осуществляли в интервале температур, обеспечивающих протекание полимеризации и разложение катализаторов на конечной стадии раскрытия циклов, с последующим удалением продуктов разложения катализаторов и паров воды в вакууме. По данной методике была проведена серия экспериментов с варьированием состава исходных компонентов и параметров синтеза по следующей общей схеме (10):



Методами спектроскопии ^{29}Si ЯМР, обращенно-фазовой ВЭЖХ и ГПХ установлено, что олигомер можно получить из любого сырья, однако содержание низкомолекулярных фракций в случае применения смесей **3а-в** существенно выше, чем при использовании индивидуальных **3а, б**.

Варьирование параметров синтеза (состава исходного сырья **3а-в**, температуры, времени синтеза, природы и количества катализатора, применение избыточного давления и добавок растворителя для улучшения массопереноса) в ходе проведения более 35 независимых экспериментов показало, что для получения ПМФС с оптимальным ММР требуется обеспечение следующих параметров синтеза: в качестве сырья - использование перекристаллизованного соединения **3а** с содержанием основного вещества 99 %; в качестве катализатора – применение в количестве 0,45 г/кг $[\text{Me}_2\text{BuPhN}]\text{OH}$ (I); желательное добавление 1,4-диоксана в количестве 4 г/кг; поддержка температуры синтеза на уровне 60°C , применение при выделении целевого продукта отмывки его гексаном. В этих выбранных оптимальных условиях были синтезированы 3 образца со временем синтеза: 2,5 ч – образец МФ-100 (1); 10 мин. - образец МФ-100 (2) и образец МФ-100 (3), полученный с уменьшенным количеством катализатора.

Полученные образцы олигомеров ПМФС под шифрами МФ-100 (1), МФ-100 (2) и МФ-100 (3) имели M_w 40390; 28450; 26890; M_n 19190; 13690; 14420 и полидисперсность D 2.10; 1.96; 1.97 соответственно. Доля низкомолекулярной фракции в них составляла 10.0; 11.2; 12.1 % соответственно.

Выделенные нами на основе полученных результатов проведенных исследований в опытно-промышленном масштабе образцы МФ-100 (2) с распределением молекулярных

масс от 14420 до 28450 были апробированы совместно с сотрудниками ВИАМ и НИЦ «Курчатовский институт» и охарактеризованы как наиболее успешные для создания быстросохнущих покрытий холодного отверждения на рабочие температуры до 1050⁰С с прочностью при ударе 50 Дж/см, прочностью при изгибе 1–3 мм, адгезией 1 ед. путем химической модификации полиметилфенилсилоксанов разветвленного строения.

2.3. Синтез олигомерных метилфенилспироциклоксилоксанолов из метилфенилдиалкоксисиланов

Среди огромного разнообразия полисилоксанов полимеры спироциклического строения (ПСЦС) являются уникальными объектами исследований в силу жесткости их структуры. В частности, олигоорганоспироциклоксилоксанолы состава Q:D=1:2, где диоксиды кремния (Q-звенья) строго соединены друг с другом через метилфенилсилоксигруппы (D-звенья), отверждаются с незначительным изменением своего объема, что дает возможность использовать их для пропитки пористых материалов с целью значительного повышения механической прочности, термоокислительной стабильности полимерных материалов с сохранением диэлектрических характеристик. В силу вышеуказанного ПСЦС могут применяться в качестве модификаторов керамики, а также в композиционных материалах, а именно, в компаундах, герметиках, клеях, предназначенных для эксплуатации в экстремальных условиях.

Учитывая малое количество и недостатки известных методик нами для получения ПСЦС применен подход, основанный на АГПК алкокси(органосиланов. Ниже приводятся данные по разработке нами способа получения ПСЦС с заданным числом a спироциклов в олигомере общей формулы $[\text{MePhSiO}]_{2a+2}[\text{SiO}_2]_{a+1}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_4$ ($7 a = 4-10$) с соотношением Q-/D-звеньев 1:2 и степенью конденсации $\geq 90\%$, обладающих высокими стабильностью и воспроизводимостью их физико-химических характеристик. В качестве источников D-звеньев использовали синтезированный нами из МТЭОС индивидуальный диорганодиалкоксисилан **1a**, а также коммерчески доступный его метокси-аналог $\text{MePhSi}(\text{OR})_2$ (**1b** R = Me). В качестве источника Q-звеньев апробировали тетраэтоксисилан (ТЭОС). Из разнообразия органических кислот для АГПК апробировали низшие кислоты R^1COOH (**8a,б**, где **a** $\text{R}^1 = \text{Me}$; **б** $\text{R}^1 = \text{Et}$). Все синтезы осуществляли в присутствии катализатора (Кт) – конц. соляной кислоты в количестве 1 мол.% по отношению к конденсируемым источникам Q- и D-звеньев при температуре 90-95⁰С. Очевидно, что в ходе управляемой АГПК дифункциональных соединений **1** и ТЭОС протекает одновременно множество взаимосвязанных реакций. Ацидолиз осуществляется ступенчато. На первой стадии происходит образование спирта, который этерифицирует органическую кислоту до сложного эфира и воды. Последняя обеспечивает гидролиз первоначально образующегося

моноацетоксипроизводного до метилфенил(гидрокси)алкоксисилана, который в условиях реакции претерпевает преимущественно гетерофункциональную конденсацию с продуктом ацидолиза ТЭОС.

Образующийся промежуточный продукт далее сам вступает во взаимодействие с органической кислотой, постепенно образуя спироциклические олигомерные структуры. В рассматриваемом нами процессе следует учитывать повышенную стабильность промежуточных фенилсодержащих силанолов и определяющее значение реакционной способности различных алкокси-групп, что при смещении равновесий реакций вправо за счет удаления спиртов и сложных эфиров из реакционной массы после часового нагревания при 90°C обеспечивает полное отсутствие циклосилоксанов и алкоксисиланов.

Тот факт, что при катализируемой кислотами АГПК органоалкоксисиланов по скорости гидролиз опережает реакции конденсации с образованием силоксановой связи, в том числе за счет электроотрицательности и большого размера фенильных радикалов в источнике D-звеньев, затрудняющих конденсацию SiOH-групп, делает возможным получение силоксанов, содержащих гидроксильные группы. Очевидно, что данное положение достигается, когда мольное соотношение органической кислоты к конденсируемым соединениям больше половины суммы их функциональностей. В этом случае степень конденсации (n) для ПСЦС определяется уравнением (11):

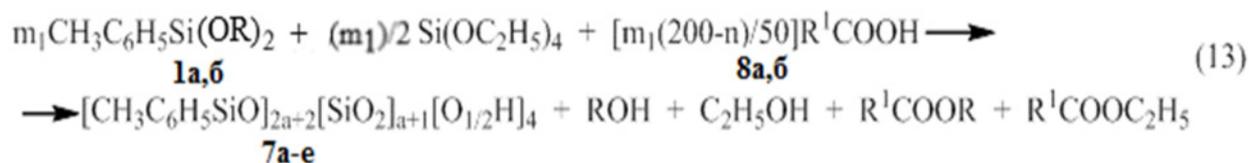
$$n = 100(2-2y/\sum f_i m_i)\% \quad (11),$$

где y – мольное количество органической кислоты, f_i – функциональность конденсируемых реагентов **1** и ТЭОС, m_i – мольное количество конденсируемых реагентов.

Под степенью конденсации n принимается отношение всех функциональностей реагентов **1** и ТЭОС, участвовавших в процессах конденсаций с образованием силоксановой связи, к общему количеству функциональностей реагентов, участвовавших в реакциях и гидролиза и конденсаций. Таким образом, управляемая степень конденсации олигомеров **7** может быть задана количеством применяемой для проведения поликонденсации органической кислоты. Преобразованием уравнения (11) с учетом того, что мольное количество диалкоксисилана m_1 вдвое больше конденсируемого мольного количества ТЭОС, находим, что требуемое количество органической кислоты (y) для успешного осуществления АГПК соединений **1** и ТЭОС с образованием спироциклосилоксанолов **7** с заданной степенью конденсации n рассчитывается по уравнению:

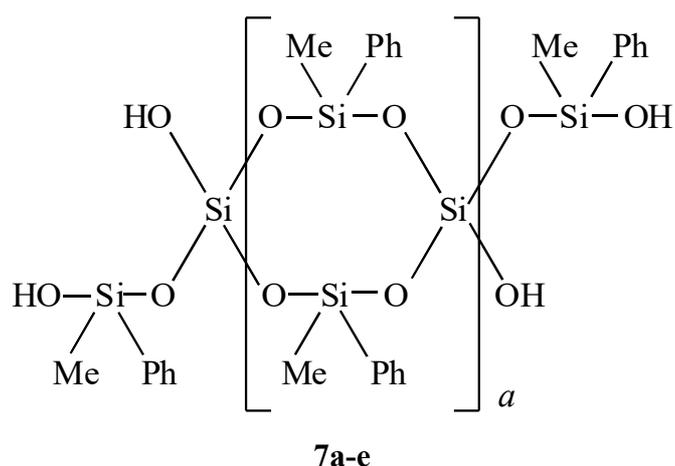
$$y = m_1(200-n)/50 \quad (12).$$

Исходя из вышеизложенного с учетом уравнения (11) общую схему получения ПСЦС **7** можно представить схемой (13):



Все синтезы осуществляли в отсутствие растворителей при строгом мольном соотношении источников Q-/D-звеньев, равном 1:2. Поскольку степень конденсации ПСЦС **7** принудительно задавалась нами в интервале 90.00-95.5%, то задаваемое тем самым число спироциклов ($a_{\text{зад}}$) в молекулах олигомеров **7** варьировалось от 4 до 10 соответственно, хотя в реальности всегда существует небольшой разброс в количестве спироциклов в олигомерных молекулах. Учитывая хорошую воспроизводимость опытов и физико-химических характеристик полученных ПСЦС, можно констатировать для них равномерное распределение Q- и D-звеньев.

С учетом вышесказанного олигомерам **7a-e** можно приписать следующую структуру:



В *таблице 4* представлены результаты проведенной синтетической работы по получению олигомеров **7**. Как видно из приведенных данных использование разных органических кислот и алкоксисиланов практически не влияет на выход продуктов сополиконденсации.

Средний состав полученных ПСЦС изучали методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{29}Si -, проведением элементного анализа, определением количества гидроксильных групп титрованием по Фишеру. Состав соединений **7a-e** объективно подтверждается данными спектров ЯМР ^{29}Si , отражающими соотношения D- и Q-звеньев, а также концевых и внутрциклических группировок в них.

Таблица 4. Условия и результаты управляемой АГПК соединений **1** и ТЭОС при их мольном соотношении 2:1.

Источник D-звеньев (количество молей)	Задаваемое число спироциклов $a_{зад.}$ в продукте АГПК	$n, \% ^a)$	Кислота (y) ^{б)}	Продукт реакции	Выход, %
1б (0.4)	≥ 4	90.3 ^{в)}	8а (0.878)	7а	98.6
1б (0.4)	≥ 4	90.3 ^{в)}	8б (0.878)	7а	98.1
1б (0.4)	6	92.86	8б (0.857)	7б	98.2
1б (0.4)	8	94.44	8а (0.844)	7в	98.3
1б (0.4)	10	95.45	8а (0.836)	7г	98.7
1а (0.4)	7	93.75	8а (0.850)	7д	97.8
1а (0.4)	9	95.0	8б (0.840)	7е	97.5

^{а)} Степень конденсации задавалась произвольно с условием $n \geq 90\%$;

^{б)} Количество молей (y) рассчитано по уравнению (17);

^{в)} Степень конденсации задавалась чуть более 90% для образования ПСЦС, гарантированно содержащего не менее четырех спироциклов.

В *таблице 5* приведены данные по процентному содержанию гидроксильных групп ($C_{ОН}$) в олигомерах **7а-е**, рассчитанному по результатам проведения не менее трех титрований по методу Фишера.

Таблица 5. Данные по содержанию гидроксильных групп, определенных по Фишеру, средним молекулярным массам и коэффициентам a для соединений **7а-е**

№	Содержание ОН-групп, % масс.	Вычисленная средняя молекулярная масса $M_{ср.}$ ^{а)}	Фактическое количество спироциклов $a_{факт.}$ ^{б)}	Заданное количество спироциклов $a_{зад.}$
7а	3.98	1709.23	4.03	4
7б	2.89	2353.88	5.97	6
7в	2.26	3010.05	7.94	8
7г	1.88	3618.47	9.77	10
7д	2.54	2678.24	6.95	7
7е	2.05	3318.4	8.87	9

^{а)} Рассчитано по уравнению (19);

^{б)} Рассчитано по уравнению (20).

На основании полученных данных, исходя из содержания в молекулах олигомеров четырех концевых гидроксильных групп, рассчитана средняя молекулярная масса ($M_{ср.}$) соединений **7а-е** по уравнению (14):

$$M_{ср.} = 100(68.0272/C_{ОН}) \quad (14),$$

где 68.0272 – молекулярная масса четырех ОН-групп. Из вычисленных значений молекулярной массы олигомеров с учетом спироциклического строения их молекул

рассчитаны фактические значения числа спироциклов ($a_{\text{факт.}}$) в структурах синтезированных ПСЦС по формуле:

$$a_{\text{факт.}} = (M_{\text{ср.}} - 2M_D - M_{\text{Ox}} - M_{2\text{H}} - M_{2\text{OH}}) / (2M_D + M_{\text{Ox}}) \quad (15),$$

где M_D - молекулярная масса D-звеньев MePhSiO, M_{Ox} - молекулярная масса диоксида Si, $M_{2\text{H}}$ - молекулярная масса двух атомов водорода, $M_{2\text{OH}}$ - молекулярная масса двух гидроксильных групп.

Как видно из данных таблицы 5 фактическое количество спироциклов ($a_{\text{факт.}}$) для всех ПСЦС 7 мало отличается от заданного их количества ($a_{\text{зад.}}$). Это предполагает, что циклосилоксанола 7а-е имеют в своем составе в среднем от 4 до 10 спироциклов. Полученные результаты подтверждаются данными элементного анализа синтезированных олигомеров 7а-е, хорошо коррелирующими с обсуждаемым строением ПСЦС.

Следует отметить, что синтез олигомера 7а, представляющего собой промышленный продукт торговой марки МФСС-8, был успешно и многократно осуществлен нами по разработанной и указанной выше методике в условиях опытного производства АО «ГНИИХТЭОС». Продукт полностью соответствовал требованиям заказчиков продукции.

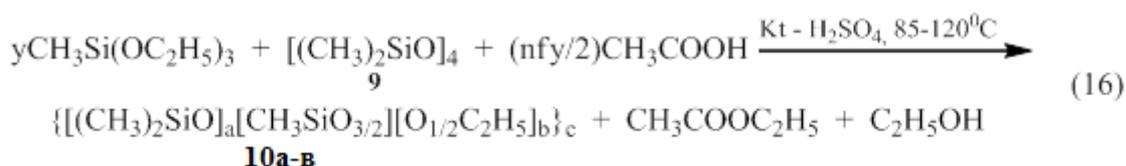
3. Использование метилтриэтоксисилана для получения антиадгезионных смазок

Еще одним эффективным способом утилизации побочного продукта синтеза метилсилана является по нашему мнению применение МТЭОС в реакции с октаметилциклотетрасилоксаном для синтеза полиметил(гидрокси)силоксанов (ПМГС) с заданной степенью конденсации методом управляемой АГПК.

Область применения рассматриваемых гидроксиполисилоксанов обширна и определяется способностью $\equiv\text{SiOH}$ -групп, содержащихся в их составе, термически или каталитически конденсироваться между собой, а также с функциональными группами разных органических олигомеров с образованием термо-, водо- и химически стойких полимеров. ПМГС, отвержденные в тонком слое, образуют полимерные пленки с высокими антиадгезионными свойствами. Именно поэтому они используются для обработки пресс-форм в шинной и полимерной промышленности, чтобы облегчить выемку изделий.

Превращение МТЭОС действием октаметилциклотетрасилоксана 9 в промышленно востребованные продукты осуществляли методом АГПК при их степени конденсации $n \leq 0.833$, которая задается количеством органической кислоты, взятой в реакцию. Поставленную задачу получения ПМГС общей формулы $\{[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_a[\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}][\text{O}_{1/2}\text{H}]_b\}_c$ достигали следующим образом. Вначале получали полиметил(этокси)силоксан общей формулы $\{[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_a[\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}][\text{O}_{1/2}\text{C}_2\text{H}_5]_b\}_c$ (10а-в, здесь и далее $a = 2$, \mathbf{a} $b = 0,5$, $c = 8$; \mathbf{b} $b = 0,667$, $c = 6$; $\mathbf{в}$ $b = 1$, $c = 2$) конденсацией МТЭОС и соединения (9) в присутствии

уксусной кислоты. С учетом того, что D-звенья в полисилоксане **9** уже имеют степень конденсации $n = 1$, а в качестве T-компоненты в конденсационных процессах участвует трехфункциональный ($f=3$) МТЭОС, то для АГПК брали такое мольное количество (x) карбоновой кислоты, рассчитанное по известному уравнению $x = nfy/2$ (15), где y – мольное количество алкоксисилана, f – его функциональность, которое удовлетворяло условию достижения степени конденсации олигомеров **10** значению $n \leq 0.833$. Схему процесса можно представить уравнением (16):



К этоксисилоксанам **10** добавляли дистиллированную воду в количестве m молей, необходимым для полного гидролиза остаточных алкокси-групп в соединениях, которое рассчитывали по уравнению:

$$m = yf - 2x \quad (17).$$

Схему гидролиза можно представить уравнением (18):



Получали полиметил(гидрокси)илоксаны вида $[D_aT(\text{O}_{0.5}\text{H})_b]_c$ общей формулы **11a-в** с заданной степенью конденсации по метилтриэтоксисилану $n \leq 0.833$, которая определяется уравнением $n = 1 - m/yf$ (24), являющегося следствием преобразования уравнений (20) и (22).

Таким образом, можно констатировать успешную разработку метода синтеза ПМГС с заданной степенью конденсации из МТЭОС, результаты которой представлены в таблице 6.

Таблица 6. Условия и результаты управляемой АГПК МТЭОС с соединением **9** при их мольном соотношении 2:1

Задаваемое значение n	Кол-во молей CH_3COOH ^{а)}	Кол-во молей воды ^{б)}	Продукт реакции	Выход, %
0.833	2.5	1	11a	92.5
0.778	2.3	1.4	11b	88.13
0.667	1	2	11в	81.6

^{а)} Рассчитано по уравнению (15); ^{б)} Рассчитано по уравнению (17).

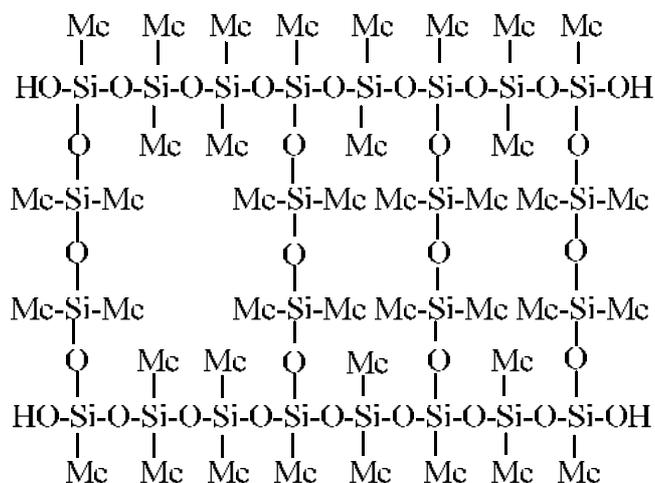
Последовательный ацидолиз и гидролиз МТЭОС ведет к промежуточному получению этоксисилоксанов. Выделяющаяся вода и кислоты участвуют в реакциях раскрытия и расщепления циклосилоксана также до гидроксипроизводных. Последние и аналогичные

циклосилоксановые промежуточные продукты подвергаются ацидолизу, гидролизу и конденсируются друг с другом, постепенно образуя разветвленные олигомерные структуры. В конечном итоге мольное количество взятой органической кислоты по отношению к МТЭОС определяет степень конденсации синтезируемых полиметилэтоксисилоксанов, а степень конденсации ПМГС при гидролизе водой уже не изменяется.

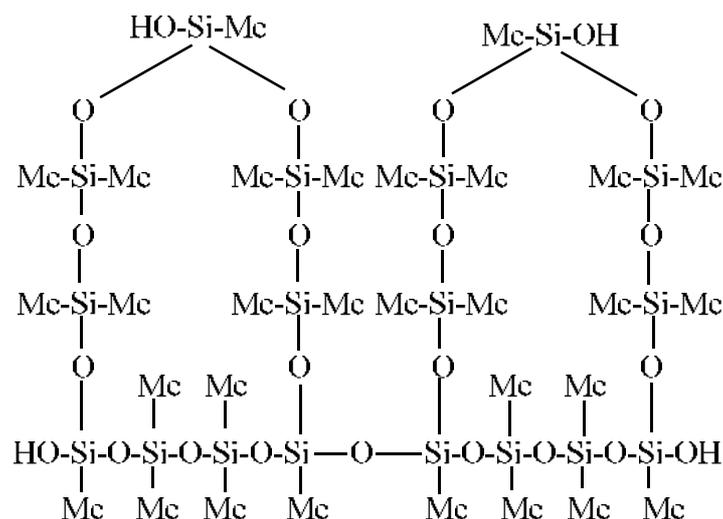
Выход продуктов АГПК **11а-в** несколько падает с уменьшением задаваемого количества степени конденсации, что связано, вероятно, с уменьшением количества используемой уксусной кислоты, играющей не только роль реагента, но и активной среды для поликонденсации.

Средний состав полученных ПМГС изучали методами спектроскопии ЯМР ^{29}Si , проведением элементного анализа, определением количества гидроксильных групп титрованием по Фишеру. На основании результатов полученных аналитических данных нами предложены как наиболее оптимальные приведенные ниже структуры полученных олигомеров.

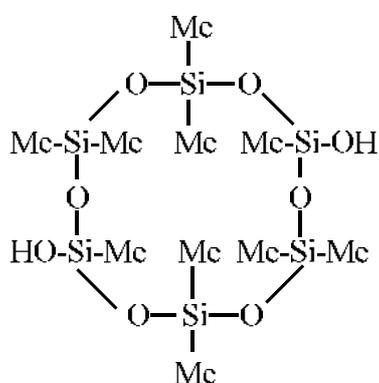
Следует отметить, что коэффициент c в соединениях **11а-в** влияет на структуру и молекулярную массу олигомеров. Его значение приведено как наиболее вероятное для структур с минимальной молекулярной массой, отвечающей заданной степени конденсации n . Для олигомера **11в**, вероятно, имеет место значение $c \geq 2$, поскольку исходный гетероцикл **9** легко удаляется из продуктов АГПК отгонкой в вакууме, что было бы затруднительно при значении $c = 1$. При этом устойчивость к желированию при 200°C возрастает при увеличении содержания гидроксильных групп в % масс в молекулах олигомеров **11а-в**, т.е. с падением степени конденсации, и составляет 17, 41 и 89 мин соответственно.



$$\mathbf{11a} \quad n = 20/24 = 0.833$$



$$11б \quad n = 14/18 = 0.778$$



$$11в \quad n = 4/6 = 0.667$$

Полученные в условиях опытного производства АО «ГНИИХТЭОС» соединения **11а,б** без отгонки примесей исходного соединения **9** полностью удовлетворяли требованиям, предъявляемым к антиадгезионной смазке известной марки К-21.

ВЫВОДЫ

1. Разработана и успешно внедрена на опытном производстве АО «ГНИИХТЭОС» схема утилизации метилтриэтоксисилана – побочного продукта синтеза метилсилана - в дефицитные кремнийорганические моно-, олиго- и полимеры, востребованные авиационной, космической и электронной промышленностью.
2. Определены условия превращения метилтриэтоксисилана в моно- и дифенилпроизводные действием фенилмагниихлорида в различных условиях, в том числе в отсутствие растворителей и опытно-промышленных масштабах.
3. Разработан способ получения смеси и индивидуальных низших метилфенилциклосилоксанов и условия их промышленного применения в синтезе

тетраakis(олигометилфенилсилокси)титана и линейных высокомолекулярных α,ω -дигидроксиметилфенилсилоксанов с оптимальным значением молекулярно-массового распределения и минимальным содержанием остаточных исходных циклов для последующего использования в синтезе высокотермостабильных пленкообразующих блоксополимеров.

4. Показана возможность применения продуктов фенилирования метилтриэтоксисилана в синтезе высококипящих метилфенилсилоксановых жидкостей с использованием метода ацидогидролитической поликонденсации.
5. Разработан и внедрен в производство эффективный способ получения стабильных олигометилфенилспироциклоксанолов формулы $[\text{MePhSiO}]_{10-22}[\text{SiO}_2]_{5-11}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_4$ с заданными степенью конденсации $n \geq 90 \%$ и количеством спироциклов от 4 до 10, базирующийся на ацидогидролитической сополиконденсации тетраэтоксисилана с метилфенилдиалкоксисиланами в присутствии расчетного количества органической кислоты.
6. Разработан способ получения поли(органо)(гидрокси)силоксанов формулы $\{[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_a[\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}]_b[\text{O}_{1/2}\text{H}]_c\}$ с управляемой степенью конденсации $n \leq 0.833$ из метилтриэтоксисилана и октаметилциклотетрасилоксана при различном мольном соотношении реагентов. Апробированный метод обеспечивает высокий выход продуктов и успешно используется в промышленном масштабе для получения антиадгезионных смазок.

Публикации, отражающие основное содержание работы:

1. Федосов И.А. Применение метилфенилэтоксисиланов для получения метилфенилсилоксановых жидкостей / И. А. Федосов, А. Г. Иванов, А. В. Лебедев, П. А. Стороженко // Полимерные материалы и технологии. - 2024. - № 1. – С. 59-68. doi: 10.32864/polymmattech_2024_10_1_59_68.
2. Федосов И.А. Синтез α,ω -дигидроксиметилфенилсилоксановых полимеров с контролируемым молекулярно-массовым распределением / И.А. Федосов, А.В. Лебедев, П.А. Стороженко, А.В. Апальков, Н.С. Китаева, Ю.М. Ширякина, С.А. Пономаренко, А.А. Новикова // Химия и технология органических веществ.- 2021.- № 1. - С. 28-40. doi: 10.54468/25876724_2021_1_28.
3. Лебедев А.В. Метилсилан. Часть III. Физические и химические свойства, определяющие его использование в передовых технологиях / А.В. Лебедев, П.А. Стороженко, Б.Е. Кожевников, А.В. Апальков, И.А. Федосов, А.А. Левченко, Т.П.

- Конкина // Химия и технология органических веществ.- 2021.- № 3. - С. 61-78. doi: 10.54468/25876724_2021_3_61.
4. Федосов И.А. Синтез олигомерных метилфенилспироциклоксиланолов / И.А. Федосов, А.В. Лебедев, А.Г. Иванов, П.А. Стороженко, А.М. Филиппов // Химия и технология органических веществ. - 2020. - №1. - С. 4-12. doi: 10.54468/25876724_2020_1_4.
 5. Лебедев А.В. Метилсилан. Часть II. Способ получения и глубокой очистки / А.В. Лебедев, П.А. Стороженко, Б.Е. Кожевников, А.В. Апальков, А.А. Левченко, И.А. Федосов, Т.П. Конкина // Химия и технология органических веществ. - 2020. - №4. - С. 24-41. doi: 10.54468/25876724_2020_4_24.
 6. Федосов И.А. Применение метилтриэтоксисилана - отхода производства метилсилана - для производства антиадгезионных смазок / И.А. Федосов, А.В. Лебедев, А.Г. Иванов, П.А. Стороженко // Химическая промышленность сегодня. - 2020. - Т.1, Вып. 1. - С. 36-41.
 7. Лебедев А.В. Метилсилан. Часть I. Применение в передовых технологиях / А.В. Лебедев, П.А. Стороженко, Б.Е. Кожевников, А.В. Апальков, А.А. Левченко, И.А. Федосов, Т.П. Конкина // Химия и технология органических веществ. - 2020. - №3. - С. 39-63. doi: 10.54468/25876724_2020_3_39.
 8. Грачев А.А. Использование реактива Гриньяра для утилизации отходов производства метилсилана / А.А. Грачев, В.И. Ширяев, М.Ю. Филатов, А.В. Веселов, А.В. Лебедев, И.А. Федосов, А.Б. Лебедева, Т.И. Шулятьева, А.М. Филиппов, П.А. Стороженко // Химия и технология органических веществ. - 2017. - №2. - С. 58-63. doi: 10.54468/25876724_2017_2_58.
 9. Кондрашов Э.К. Химическая модификация разветвленных полиорганосилоксанов как метод молекулярного дизайна для решения задачи создания полимерной основы высокотермостойких покрытий холодного отверждения / Э.К. Кондрашов, Н.С. Китаева, Ю.М. Ширякина, А.А. Новикова, Н.Е. Малова, А.А. Шимкин, С.А. Пономаренко, А.В. Апальков, И.А. Федосов // Вестник РФФИ. Тематический блок, посвященный фундаментальному материаловедению. - 2015. - №1. - С. 60-71.
 10. Федосов И.А. Синтез олигомерных метилфенилспироциклоксиланолов с центральными атомами кремния и титана / И.А. Федосов, П.А. Стороженко, А.Г. Иванов, А.В. Лебедев // Инновационные материалы и технологии -2020 : тез. докл. Международной научно-технической конференции молодых ученых, Минск, 09-10 января 2020 г. – Минск, 2020. - С.26.

11. Федосов И.А. Синтез поли(органо)(гидрокс)силоксанов с заданной степенью конденсации / И.А. Федосов, П.А. Стороженко, А.Г. Иванов, А.В. Лебедев // Инновационные материалы и технологии -2020 : тез. докл. Международной научно-технической конференции молодых ученых, Минск, 09-10 января 2020 г. – Минск, 2020. - С.25.
12. Федосов И.А. Переработка побочного метилтриэтоксисилана в труднодоступные олигосилоксаны / И.А. Федосов, П.А. Стороженко, А.В. Лебедев, А.Г. Иванов // Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ "Полимеры-2020" : тез. докл. Восьмой Всероссийской Каргинской Конференции, Москва, 09-13 ноября 2020 г. - Москва, 2020. - С. 237.
13. Патент RU № 2709106 С1, Российская Федерация, МПК С08G 77/06, С08G 77/08, С08G 77/16. Способ получения поли(орга-но)(гидрокс)силоксанов с заданной степенью поликонденсации / А.Г. Иванов, П.А. Стороженко, В.А. Бардакова, Т.И. Шулятьева, Н.В. Климова, Т.В. Трушкина, Н.Ю. Мельникова, Д.В. Иванов, И.А. Федосов, А.Д. Симачев; заявитель и патентообладатель АО «ГНИИХТЭОС» - № 2019108195; заявл. 21.03.2019; опубл. 16.12.2019, бюл. № 14.
14. Патент RU № 2647586 С1, Российская Федерация, МПК С08G77/06, С08G77/08, С08G77/16, С08G77/58. Способ получения олиго- и полиэлементоорганоспироциклоксанов / А.Г. Иванов, А.В. Апальков, В.В. Василенко, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, А.К. Хмельницкий, М.Ю. Русин, В.Л. Иванова, В.Д. Шелудяков, Г.Г. Иванова, И.А. Федосов; заявитель и патентообладатель АО «ГНИИХТЭОС» - № 2017126042; заявл. 20.07.2017; опубл. 16.03.2018, бюл. № 8.