

УДК 541.64:536.4:678.4

Н. Р. Прокопчук, профессор;  
 И. Н. Свибович, аспирант;  
 Л. Ю. Смоляк, ассистент;  
 Г. Хапугалле, аспирант;  
 В. П. Прокопович, зав.лаб.  
 НИИ ФХП БГУ;  
 И. А. Климовцова, н. сотр.  
 НИИ ФХП БГУ

### СТАБИЛИЗАЦИЯ ТЕРМОПЛАСТОВ И ЭЛАСТОМЕРОВ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫМИ АМИНАМИ

Hindered amine stabilizers are researched in polyethylene, polypropylene, polyamides and rubbers.

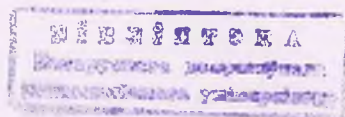
Стабилизация полимеров от действия тепла и света – важная задача химии и технологии полимерных материалов. Использование стабилизаторов дает возможность значительно повысить сроки службы изделий из пластмасс, резин, волокон. В настоящее время потребности предприятий Республики Беларусь в стабилизаторах удовлетворяются в основном за счет импорта.

В лаборатории двойного подчинения НИИ ФХП БГУ-БГТУ, занимающейся стабилизацией пластмасс, резин и волокон, ведутся работы по синтезу и исследованию эффективности отечественных стабилизаторов класса пространственно-затрудненных аминов (ПЗА).

ПЗА, являясь перспективным классом фото- и термостабилизаторов, который в последнее время находит применение для защиты основных крупнотоннажных полимеров (полиолефинов, полистирольных и АБС-пластиков, полиамидов, полиэфиров, полиуретанов, синтетических и натуральных каучуков и др.) [1], производятся и рекомендуются к использованию многими фирмами, например BASF, Hoechst, Ciba Geigy и др.

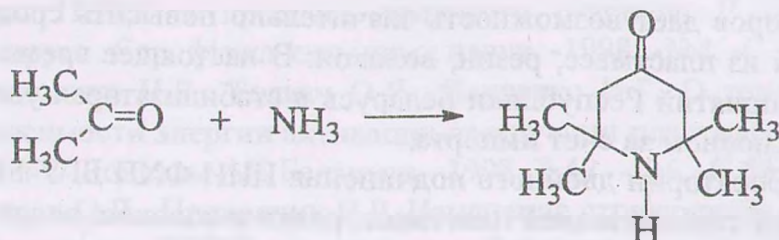
Стабилизаторы класса ПЗА обладают малой летучестью при переработке полимеров, хорошо совмещаются с ними и не мигрируют на поверхность изделий при эксплуатации, выдерживают обработку изделий (волокон) горячей водой с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ). Сырьем для синтеза являются ацетон и продукты химических предприятий Республики Беларусь: аммиак (ПО «Азот», г. Гродно), диметилтерефталат (ПО «Химволокно», г. Могилев), смесь метилакрилата и акриловой кислоты (ПО «Полимир», г. Новополоцк). Разрабатываемые технологии по сравнению с

781154

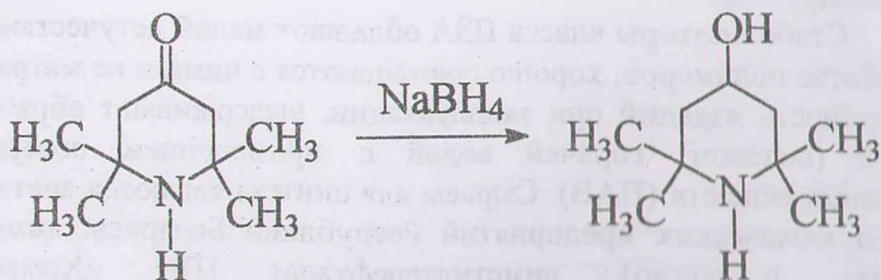


известными, применяемыми за рубежом, предусматривают уменьшение затрат сырья, материалов и энергии на единицу продукции за счет более простого аппаратного оформления, уменьшения объемов используемых органических растворителей, снижения времени синтеза вследствие сокращения числа и длительности стадий. Проведенные предварительные расчеты показывают, что использование этих технологий при серийном выпуске стабилизаторов приведет к снижению их стоимости на 40-60%. Кроме того, по данным токсикологических исследований, синтезированные продукты обладают низкой токсичностью [2].

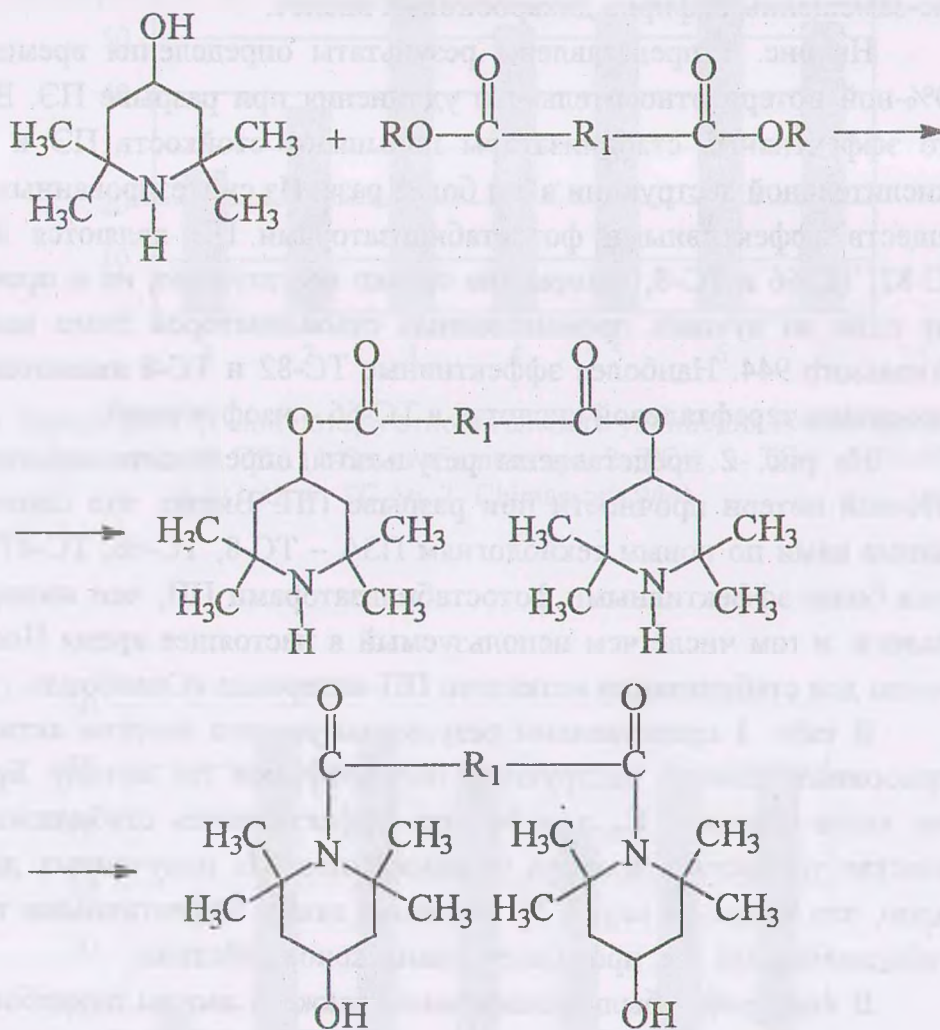
Разработанная нами технология получения ПЗА включает три стадии. Первой стадией является синтез 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинона из аммиака и ацетона. В отличие от существующих способов [1] (повышенная температура, выход лишь 25-30%), было предложено проведение конденсации при комнатной температуре с выходом целевого продукта 60-70 %.



На второй стадии проводилось восстановление 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинона боргидридом натрия до 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола безавтоклавным методом в водно-щелочной среде, т.е. без использования органических растворителей, тогда как по известным методам [3] восстановление проводят в спиртовом растворе с последующим экстрагированием продукта диэтиловым эфиром.



На третьей стадии 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинол, реагируя с различными производными карбоновых кислот, в зависимости от условий синтеза и используемого растворителя, дает соответствующие эфиры либо амиды, которые имеют различную эффективность при стабилизации различных видов полимеров:



**1. Фото- и термостабилизация полиолефинов.** Синтезированные по новым технологиям ПЗА были исследованы в качестве фото- и термостабилизаторов полиэтилена и полипропилена [4-6]. На первом этапе исследовались монозамещенные ПЗА, получаемые реакцией присоединения к 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинолу различных заместителей. Эти вещества, за исключением стабилизатора на основе

эфира стеариновой кислоты (ТС-47\*), проявили низкую эффективность в качестве фото- и термостабилизаторов полиолефинов. Высокоэффективными стабилизаторами полиолефинов являются бис- и полифункциональные ПЗА. Нами был исследован ряд веществ на базе бис-замещенных эфиров дикарбоновых кислот.

На рис. 1 представлены результаты определения времени до 50%-ной потери относительного удлинения при разрыве ПЭ. Видно, что эффективные стабилизаторы повышают стойкость ПЭ к фотоокислительной деструкции в 2 и более раза. Из синтезированных нами веществ эффективными фотостабилизаторами ПЭ являются ТС-47, ТС-82, ТС-66 и ТС-8, которые не только не уступают, но и превосходят один из лучших промышленных стабилизаторов этого класса - Chimassorb 944. Наиболее эффективные ТС-82 и ТС-8 являются производными терефталевой кислоты, а ТС-66 – изофталевой.

На рис. 2 представлены результаты определения времени до 50%-ной потери прочности при разрыве ПП. Видно, что синтезированные нами по новым технологиям ПЗА – ТС-8, ТС-66, ТС-47 являются более эффективными фотостабилизаторами ПП, чем импортные аналоги, в том числе чем используемый в настоящее время Hostavin-System для стабилизации нетканого ПП-материала «Спанбонд».

В табл. 1 представлены результаты расчета энергии активации термоокислительной деструкции полиолефинов по методу Бройдо. Чем выше значение  $E_d$ , тем больше эффективность стабилизатора в качестве термостабилизатора полиолефинов. Из полученных данных видно, что вещества серии ТС являются также эффективными термостабилизаторами, т.е. проявляют комплексное действие:

В ходе работ были исследованы также и амиды дикарбоновых кислот, изомерные эффективным аминам ТС-8 и ТС-47. Выявлено, что амиды проявляют себя слабыми фото- и термостабилизаторами полиолефинов [7].

Проведенные исследования позволяют рекомендовать в качестве промышленных стабилизаторов для полиолефинов синтезированные нами вещества ТС-8 и ТС-66.

---

\*ТС - рабочие названия синтезированных стабилизаторов

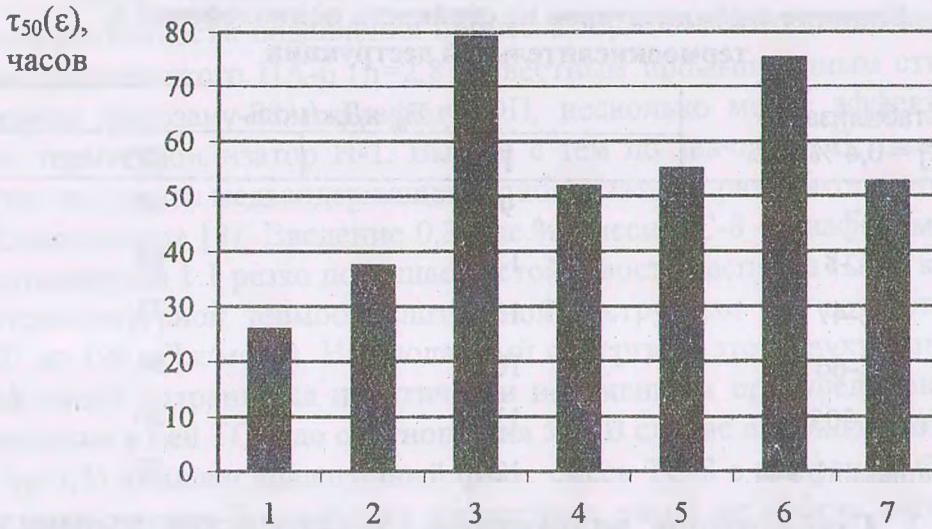


Рис. 1. Время до 50 %-ной потери относительного удлинения композиций ПЭ, содержащих 0,4 % ПЗА (1-без стабилизатора, 2- TC-6, 3- TC-8, 4-TC-47, 5-TC-82, 6- TC-66, 7- Chimassorb 944)

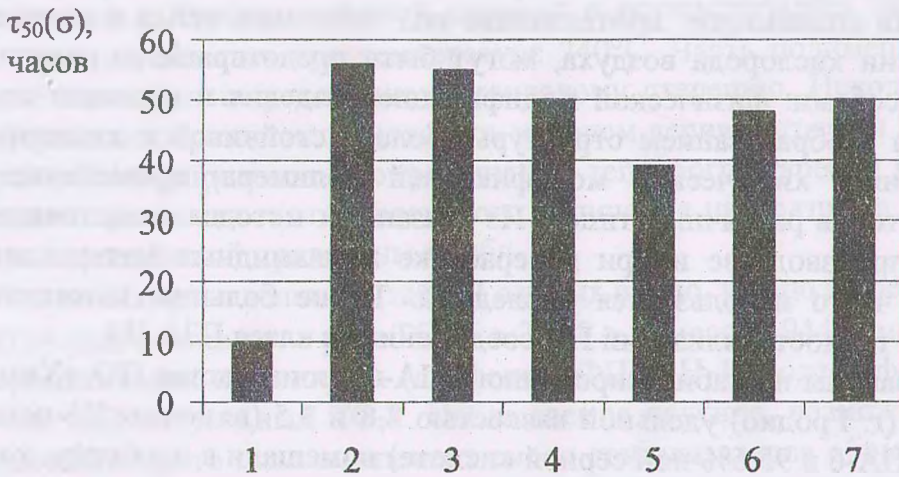


Рис. 2. Время до 50 %-ной потери прочности ПП-композиций, содержащих 0,4 % стабилизатора (1-без стабилизатора, 2-TC-8, 3-TC-47, 4-TC-66, 5- Uvinul 5050 H, 6-Chimassorb 944, 7- Hostavin-System)

**Влияние стабилизаторов на стойкость полиолефинов к термоокислительной деструкции**

Стабилизатор [С] = 0,4 % мас.	Е <sub>д</sub> , кДж/моль	
	ПЭ	ПП
-	96	60
ТС-8	137	88
ТС-47	150	71
ТС-66	167	64
Uvinul 5050 Н	116	60
Chimassorb 944	124	59

**2. Стабилизация полиамида-6.** Алифатические полиамиды (ПА) являются одним из основных классов гетероцепных полимеров, широко используемых для получения волокон, пленок, покрытий и пластмасс конструкционного назначения. Большие масштабы производства полиамидных материалов обусловлены рядом их технически ценных свойств: прочностью, износостойкостью, хемостойкостью, высокой ударной вязкостью, усталостной выносливостью. Однако полиамиды характеризуются низкой термо- и светостойкостью. Процессы деструкции полиамидов, протекающие под действием тепла и света в присутствии кислорода воздуха, могут быть предотвращены различными способами: физической модификацией изделия в процессе его получения с образованием структуры, более устойчивой к внешним воздействиям; химической модификацией полимера; применением стабилизаторов различных типов. Из указанных методов в настоящее время в производстве и при переработке полиамидных материалов наиболее часто используется последний. Также большое внимание уделяется термостабилизации ПА соединениями класса ПЗА [8].

Гранулы нестабилизированного ПА-6 производства ПО «Хим-волокно» (г. Гродно) удельной вязкостью 2,8 и 3,5 (вязкость 1%-ного раствора ПА-6 в 95,6%-ной серной кислоте) помещали в пробирку, которую нагревали до 240°C, и подавали азот. При непрерывном перемешивании в расплав ПА-6 добавляли рассчитанное количество стабилизатора. Через 5 мин расплав заливали в форму и охлаждали. Затем с помощью динамической ТГ по методу Бройдо рассчитывали энергию активации термоокислительной деструкции Е<sub>д</sub> в интервале температур 330 - 400°C.

Было установлено, что стабилизаторы серии ТС не уступают по эффективности подавления процесса термоокислительной деструкции средневязкого ПА-6 ( $\eta=2,8$ ) известным промышленным стабилизаторам фенозану-23 и диафену ФП, несколько менее эффективны, чем термостабилизатор Н-1. Вместе с тем по значению  $E_d$  они находятся на уровне медьсодержащего стабилизатора, разработанного ГПО «Химволокно» [8]. Введение 0,3 мас.% смеси ТС-8 с диафеном ФП в соотношении 1:1 резко повышает устойчивость расплава ПА-6 к высокотемпературной термоокислительной деструкции ( $E_d$  возрастает со 120 до 196 кДж/моль). Наблюдаемый синергизм этой двухкомпонентной смеси сохраняется практически неизменным при увеличении содержания в ней ТС-8 до соотношения 5:1. В случае высоковязкого ПА-6 ( $\eta=3,5$ ) выявлен аналогичный факт: смесь ТС-8 с диафеном ФП при их соотношении 5:1 наиболее эффективна, такой же эффект дает смесь ТС-8 с Н-1 при том же соотношении компонентов.

Эффективная термостабилизация ПА-6 решает важную проблему - подавления термоокислительной деструкции при переработке ПА-6 в изделия методом литья под давлением. Эффективность синтезированных ПЗА сравнивали с эффективностью импортного аналога - Chimassorb 944. Стабилизаторы в количестве 0,3 мас.% наносились на гранулы ПА-6 ( $\eta=2,8$ ) методом опудривания. Опудренные гранулы засыпались в бункер литьевой машины и осуществлялось литье двухсторонних лопаток при температуре 240°C. Часть полимерных лопаток подвергалась ускоренному тепловому старению. Исходные и состаренные образцы исследовались методом дериватографии [9]. Кроме того, были определены коэффициенты теплового старения по показателям прочности и относительного удлинения при разрыве. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что по эффективности ПЗА располагаются в ряд: ТС-66 > ТС-8 > химасорб 944. Смеси ТС-8 с ароматическими аминами (диафеном ФП и Н-1) более эффективны, чем индивидуальный ТС-8. Наблюдаемое явление, возможно, объясняется тем, что один компонент смеси стабилизаторов обрывает кинетические цепи окисления, а другой разрушает образующиеся гидроперекиси.

Таким образом, было выявлено, что синтезированные стабилизаторы класса ПЗА защищают ПА-6 от термоокислительного старения; для более эффективной защиты ПА-6 рекомендуется применять смеси синтезированных ПЗА с широко применяющимися в промышленности пластмасс стабилизаторами при соотношении компонентов 5:1.

Таблица 2

**Влияние стабилизирующей системы на устойчивость расплавов ПА-6 к термоокислительной деструкции**

№	Стабилизатор	$E_d^{исх}$ , кДж/ моль	$E_d^{ст}$ , кДж/ моль	$\Delta E_d$ , кДж/ моль	$\sigma^H$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$K_\sigma$ , %	$K_\epsilon$ , %
1	без стабилизатора	128	108	20	234	284	22	11
2	Chimassorb 944	152	136	16	236	280	30	17
3	H-1	168	157	11	244	270	34	19
4	ТС-8	158	146	12	257	296	32	20
5	ТС-66	169	160	9	207	250	39	25
6	ТС-8+диафен ФП (5:1)	173	166	7	212	254	84	89
7	ТС-8+H-1 (5:1)	171	163	8	237	270	85	87

Примечание.  $E_d^{исх}$ ,  $E_d^{ст}$  – энергия активации термоокислительной деструкции до старения и после теплового старения (177°C, 2 часа, воздух) соответственно;  $\Delta E_d$  – падение энергии активации термоокислительной деструкции в результате предварительного теплового старения;  $\sigma^H$  – исходная истинная прочность,  $\sigma^H = \sigma_0(1+\epsilon/100)$ ;  $\epsilon_p$  – исходное относительное удлинение при разрыве;  $K_\sigma$  и  $K_\epsilon$  – коэффициенты теплового старения (177°C, 4 часа, воздух).

**3. Стабилизация резин.** В отечественной резиновой промышленности в настоящее время наиболее широко применяются противостарители комплексного действия класса диаминов: диафен ФП (N-фенил-N'-изопропил-п-фенилендиамин), сантофлекс-13 (N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамин) и другие. Нами были проведены исследования эффективности ряда синтезированных веществ (аминов и амидов) в качестве термостабилизаторов и противометаллов резин. Для этого было привлечено несколько независимых методов исследований: определение коэффициентов стойкости резин в процессе теплового старения; определение усталостной выносливости при многократных деформациях растяжения; термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). В стандартных резинах на основе натурального (НК) и синтетических каучуков (СКС-30АРКМ-15 и СКИ-3) было установлено, что новые стабилизаторы не оказывают влияния на технологические свойства резиновых смесей и на процесс их вулканизации. Кроме того, все синте-



зированные соединения не влияют на прочностные свойства резин, не подверженных воздействию агрессивных факторов. Было показано, что новые стабилизаторы, введенные в индивидуальном виде, по эффективности защиты резин при тепловом старении находятся на уровне либо превосходят диафен ФП, но уступают последнему по показателю усталостной выносливости, являющемуся одним из основных для широкого ассортимента резин [10-12]. Поскольку диафен ФП эффективно защищает резины от разрушения при многократных деформациях, имело смысл исследовать смеси новых стабилизаторов и диафена ФП с целью повышения усталостной выносливости вулканизатов. Суммарное содержание стабилизаторов составляло 2,0 мас.ч., а соотношения в рамках смеси – 1:4, 2:3, 3:2 и 4:1. Было показано, что увеличение содержания диафена ФП в смеси стабилизаторов влечет за собой некоторое снижение эффективности защитного действия при тепловом старении по сравнению с индивидуально введенными новыми стабилизаторами. Однако при этом усталостная выносливость либо монотонно возрастает, либо при определенных соотношениях диафена ФП с некоторыми из исследуемых соединений превышает эффективность диафена ФП, взятого в дозировке, соответствующей суммарному содержанию смеси, т.е. по вышеупомянутому показателю наблюдалось синергическое действие стабилизаторов [13, 14]. Таким образом, на стандартных (ненаполненных) резинах было выявлено, что для обеспечения комплексной защиты резин от теплового старения и утомления оптимальным является использование смесей новых стабилизаторов с промышленными. Кроме того, показано, что в зависимости от требований, предъявляемых к вулканизату, можно повышать либо теплостойкость, либо усталостную выносливость резин, варьируя соотношение компонентов в смесях новых стабилизаторов с промышленными.

Следующим этапом исследований явилось испытание синтезированных соединений в наполненных резинах, более широко применяющихся в промышленности. Было установлено, что введение наполнителя в эластомерную композицию оказывает значительное влияние на физико-механические показатели вулканизатов, а также на защитное действие новых стабилизаторов [13, 14]. На данном этапе в качестве объектов исследований были использованы наполненные резиновые смеси для шинного производства шифра 48Бел8066 на основе НК для изготовления беговой части протектора СКГШ (далее – протекторная резина) и шифра 29Бел3312 на основе СКИ-3 для изготовления каркаса грузовых шин «R» (далее – каркасная резина). Рецепт

ра протекторной резины в качестве химических стабилизаторов содержит высокоэффективные стабилизаторы комплексного действия – диафен ФП (1,0 мас.ч.) и сантофлекс-13 (1,0 мас.ч.), а рецептура каркасной резины – диафен ФП (1,0 мас.ч.). Нами была осуществлена частичная и полная замена их на исследуемые стабилизаторы (амины и амиды). Для наполненных резин было установлено, что исследуемые стабилизаторы по эффективности защиты в процессе теплового старения превосходят диафен ФП, уступая ему по показателю усталостной выносливости. Был сделан вывод о необходимости исследования смесей новых и промышленных стабилизаторов. Выявлено, что при соотношениях 2:3 и 3:2 смесь ТС-8 с диафеном ФП общим содержанием 2,0 мас.ч. по сравнению с комбинацией высокоэффективных промышленных стабилизаторов обеспечивает протекторным резинам равноценную защиту от теплового старения и более эффективную защиту от динамической усталости [15, 16]. Кроме того, подтверждением этих выводов послужили данные, полученные с помощью динамической термогравиметрии (ТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), а также данные по долговечности резин (табл. 3, 4).

На основании результатов проведенных исследований синтезированных соединений в качестве стабилизаторов резин можно сделать следующие выводы:

- синтезированные соединения, как амины, так и амиды, являются термостабилизаторами резин;
- для обеспечения комплексной защиты резин целесообразно использовать смеси новых стабилизаторов с известными промышленными;
- эффективность защиты резин исследуемыми стабилизаторами зависит от рецептуры резиновой смеси.

Таким образом, использование новых стабилизаторов в резиновой промышленности позволит снизить стоимость изделий, а также решить ряд экологических проблем за счет переработки отходов предприятий Республики Беларусь и улучшения условий труда на предприятиях переработки эластомеров.

В настоящее время на Гродненском ПО «Химволокно» ведется проектирование опытно-промышленной установки синтеза стабилизаторов термопластов и резин. При установленной расчетной мощности оборудования годовая производительность составит 25 тонн стабилизатора пластмасс или 60 тонн стабилизатора резин.

Таблица 3

**Влияние типа стабилизирующей системы на эффективность защиты вулканизатов от термоокисления и динамической усталости**

№	Тип стабилизирующей системы	$K_f$	$K_\epsilon$	$E_{\text{дин.}} \text{ тыс. циклов}$	$E_d, \text{ кДж/моль}$	$T_{\text{н.ок.}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$Q_d, \text{ Дж/г}$
1	без стабилизатора	0,18	0,45	17,4	118	322	173,7
2	диафен ФП+санто-флекс-13 (1:1)	0,47	0,68	28,6	148	326	108,6
3	диафен ФП	0,37	0,61	26,8	143	324	144,4
4	ТС-8	0,33	0,53	16,3	123	320	178,8
5	диафен ФП+ТС-8 (2:3)	0,41	0,61	30,5	128	328	106,0
6	диафен ФП+ТС-8 (3:2)	0,45	0,64	33,3	145	326	116,0

Примечание.  $K_f$  и  $K_\epsilon$  - коэффициенты сохранения прочности и относительного удлинения после теплового старения (100°, 216 ч, воздух);  $E_{\text{дин.}}$  - усталостная выносливость при многократных деформациях растяжения с амплитудой  $\epsilon_{\text{дин.}}=200\%$  в отсутствие статической составляющей;  $E_d$  - энергия активации термоокислительной деструкции, рассчитывается по данным ТГ методом Бройдо;  $T_{\text{н.ок.}}$  - температура начала интенсивного окисления, определенная по методу ДСК;  $Q_d$  - количество тепла, выделившегося при термоокислительной деструкции макромолекул каучука, прямо пропорциональное площади пика на термограмме ДСК.

Таблица 4

**Влияние типа стабилизирующей системы на долговечность резин**

№	Тип стабилизирующей системы	$\sigma_p$ при 18°С, МПа	$U_o, \text{ кДж/моль}$	$\tau_{25^\circ}, \text{ лет}$	$\tau_{40^\circ}, \text{ лет}$	$\tau_{50^\circ}, \text{ лет}$
1	без стабилизатора	112,0	92,8	175	29	10
2	диафен ФП+санто-флекс-13 (1:1)	199,0	99,1	442	65	20
3	диафен ФП	198,6	97,7	360	54	17
4	ТС-8	117,8	94,3	218	35	11
5	диафен ФП+ТС-8 (2:3)	126,9	96,6	306	47	15
6	диафен ФП+ТС-8 (3:2)	180,1	98,4	399	59	18

Примечание.  $\sigma_p = \sigma(1+\epsilon/100)$  – разрушающее напряжение (истинная прочность) образца;  $U_0$  – эффективная энергия активации деструкции, определяется по температурной зависимости разрушающего напряжения;  $\tau_{25^\circ}$  – время полной потери работоспособности при хранении (т.е. при воздействии только кислорода воздуха и температуры  $25^\circ\text{C}$ );  $\tau_{40^\circ}$  и  $\tau_{50^\circ}$  – долговечность вулканизатов при температуре  $40^\circ\text{C}$  и  $50^\circ\text{C}$  соответственно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Новые направления в области синтеза и применения пространственно-затрудненных аминов. Обзорн. инф. Сер. «Химикаты для полимерных материалов». - М.: НИИТЭХИМ, 1983.
2. Прокопович В.П., Климовцова И.А., Прокопчук Н.Р. Синтез пространственно-затрудненных аминных стабилизаторов полимеров // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности. Материалы конференции. – Мн.: БГТУ, 1999. С.77-79.
3. Синтез и области применения триацетонамина. Обзорн. инф. Сер. «Вспомогательные вещества для полимерных материалов». - М.: НИИТЭХИМ, 1977.
4. Смоляк Л.Ю., Прокопчук Н.Р., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Фотостабилизатор полипропилена // Доклады НАНБ. 1998. Т. 42. № 6. С. 65-68.
5. Смаляк Л. Ю., Пракапчук М. Р., Пракаповіч У. П., Клімаўцова І. А. Уплыў сераўтрымліваючых замяшчальнікаў на актыўнасць прасторава-стрыманых амінаў у якасці інгібітараў тэрмаакісляльнай дэструкцыі поліэтылену // Весці НАН Беларусі. Сер.хім.наук. 1999. № 4. С. 108-111.
6. Смоляк Л.Ю., Прокопчук Н.Р., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Исследование пространственно-затрудненных аминов в качестве фотостабилизаторов полипропилена // Материалы. Технологии. Инструменты. 1999. Том 4. № 4. С. 52-55.
7. Прокопчук Н.Р., Смоляк Л.Ю., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Яценко В.В. Исследование производных 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола и терефталевой кислоты в качестве стабилизаторов полиолефинов // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности. Материалы конференции. – Мн.: БГТУ, 1998. С. 186-188.
8. Хапугалле Г., Прокопчук Н.Р., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Новые термостабилизаторы полиамида-6 // Весці НАНБ. Сер. хім. навук. 1999. № 1. С. 114-119.

9. Хапугалле Г., Прокопчук Н.Р., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Термостабилизация ПА-6 для переработки литьем под давлением // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности. Материалы конференции. – Мн.: БГТУ, 1999. С.81-83.
10. Свибович И.Н., Прокопчук Н.Р., Кудинова Г.Д., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Исследование эффективности новых стабилизаторов для резин // Труды БГТУ. Серия 3. Химия и химическая технология.-Мн., 1998. Вып. 6. С. 29-33.
11. Свибович И.Н., Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С., Гугович С.А., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Защита резин на основе изопреновых каучуков от термоокисления с помощью некоторых аминоксодержащих соединений // Труды БГТУ. Серия 3. Химия и химическая технология.-Мн., 1999. Вып. 7. С. 80-84.
12. Свибович И.Н., Прокопчук Н.Р., Кудинова Г.Д., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Исследование эффективности новых противостарителей шинных резин // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности. Материалы конференции.- Мн.: БГТУ, 1998. С. 180-182.
13. Свибович И.Н., Прокопчук Н.Р., Кудинова Г.Д., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Перспективный ассортимент противостарителей для резин // Сырье и материалы для резиновой промышленности. От материалов – к изделиям. Тез. докл. 6-ой науч.-практ. конф. – М., 1999. С. 146-147.
14. Свибович И.Н., Прокопчук Н.Р., Кудинова Г.Д., Шашок Ж.С. Новые противостарители аминного типа // Каучук и резина. 1999. № 6. С. 15-17.
15. Прокопчук Н.Р., Смоляк Л.Ю., Свибович И.Н., Хапугалле Г., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Синтез и исследование эффективности новых стабилизаторов полимерных материалов // Материалы. Технологии. Инструменты. 1999. Т. 5. № 2.
16. Свибович И.Н., Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Защита шинных резин стабилизаторами класса пространственно-затрудненных аминов // Проблемы шин и резинордных композитов. Материалы симпозиума. – М., 1999. С. 221-225.