

О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, А. В. Похмурська,
В. В. Красінський, П. П. Волошкевич

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас,
кафедра нарисної геометрії та інженерної графіки
ogryts@gmail. com

ЗАКОНОМІРНОСТІ ВІДЦЕНТРОВОГО ФОРМУВАННЯ МЕТАЛОНАПОВНЕНИХ ГІДРОГЕЛЕВИХ ПЛІВОК

© Гриценко О. М., Суберляк О. В., Похмурська А. В., Красінський В. В., Волошкевич П. П., 2018

Опрацьовано технологію відцентрового формування плівкових виробів на основі металонаповнених реакційноздатних полімер-мономерних композицій полівінілпіролідону з 2-гідроксіетилметакрилатом. Досліджено вплив складу вихідної композиції, вмісту металічного наповнювача та частоти обертів відцентрової форми на розподіл наповнювача за товщиною плівок, якість їх поверхонь та фізико-механічні властивості. Встановлено, що гідрогелеві плівки, одержані у відцентровій формі полімеризаційним наповненням порошками металів, характеризуються анізотропією чистоти поверхонь та фізико-механічних властивостей.

Ключові слова: полівінілпіролідон, 2-гідроксіетилметакрилат, металонаповнені гідрогелі, композиційні гідрогелеві плівки, відцентрове формування.

O. M. Grytsenko, O. V. Suberlyak, A. V. Pohmurska, V. V. Krasinskyi, P. P. Voloshkevych

THE REGULARITIES OF METAL-FILLED HYDROGEL FILMS CENTRIFUGAL MOLDING

© Grytsenko O. M., Suberlyak O. V., Pohmurska A. V., Krasinskyi V. V., Voloshkevych P. P., 2018

The film articles based on metal-filled reactive polymer-monomer compositions of polyvinylpyrrolidone with 2-hydroxyethylmethacrylate have been obtained using the technology of centrifugal molding. The effect of initial composition formulation, metal filler content and centrifugal mold rotation frequency on filler distribution by films thickness, surface quality and physical mechanical properties is investigated. It is determined that hydrogel films produced in centrifugal mold through polymerization filling with metals powders are characterized by anisotropy of surface quality and physical and mechanical properties.

Key words: polyvinylpyrrolidone, 2-hydroxyethylmethacrylate, centrifugal molding, metal-filled hydrogels, composite hydrogel films.

Вступ. Композиційні металонаповнені гідрогельні матеріали в багатьох випадках під час експлуатації використовуються у вигляді плівок, в медицині це – різного роду мембрани, трансдермальні препарати, імпланти, елементи медичної апаратури, призначені для встановлення її надійного контакту з організмом людини, в приладобудуванні – елементи різних датчиків (вологи, температури, тиску, концентрації газоподібних та рідких продуктів) і т. п.

Однією з галузей медицини, де особливо гостро відчувається потреба у розробленні металонаповнених гідрогелевих матеріалів та малотонажних технологій одержання на їх основі плівкових виробів, які можна здійснити безпосередньо в амбулаторних або клінічних умовах, є металотерапія та магнітотерапія. Зокрема, гідрогелеві плівки, наповнені металами та сплавами

різної природи є перспективними у виготовленні магнітофорних та металевих плівкових аплікаторів. Сорбційна здатність металонаповнених гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА) дає можливість одночасно з магнітотерапією здійснювати магніто- та електрофорез лікарських препаратів.

Тому актуальною є проблема розроблення нових, простих у виконанні, продуктивних та технологічних методів одержання плівкових гідрогельних матеріалів, зокрема металонаповнених.

Аналіз останніх досліджень. Попередніми роботами [1–3] встановлено закономірності (ко) полімеризації ПВП-ГЕМА наповнених дрібнодисперсними порошками металів композицій, які відображають вплив композиційного складу, природи та вмісту металевого наповнювача, умов реакції на швидкість процесу, вихід полімеру, структуру та властивості кополімерів. Використання як ініціюючої системи комплексу ПВП- Me^{n+} [4] дало змогу здійснювати синтез кополімерів з високою швидкістю (час тверднення композицій – від 10с до 30 хв.) за кімнатної температури на повітрі. Висока реакційна здатність та технологічність таких композицій створює передумови використання для одержання плівкових матеріалів на їх основі методу відцентрового формування [5]. Аналіз процесу відцентрового формування показав можливість використання цього методу для переробки композицій ГЕМА-ПВП у присутності йонів металів змінного ступеня окиснення та виготовлення плівкових композиційних матеріалів на їх основі. Крім того, цьому сприяє висока реакційна здатність металонаповнених ГЕМА-ПВП композицій та можливість у широких межах регулювати час перебування вихідної композиції у рідкому стані [6, 7]. Під час досліджень одержано дослідні зразки металонаповнених гідрогелевих плівок на основі кополімерів ГЕМА з ПВП, які характеризуються набором унікальних характеристик: рівнотовщинністю, сорбційною здатністю, підвищеними фізико-механічними властивостями, анізотропною електропровідністю поверхонь, які забезпечують перспективу досліджуваних матеріалів. Однак, для одержання якісних металонаповнених плівок з наперед заданими характеристиками та впровадження принципово нового методу їх отримання необхідно встановити вплив технологічних параметрів відцентрового методу на властивості та якість композиційних гідрогелів.

Мета роботи. Метою роботи було встановити вплив технологічних параметрів відцентрового формування на структуру та властивості металонаповнених гідрогелевих плівкових матеріалів на основі кополімерів ПВП з ГЕМА.

Для досягнення поставленої мети вирішували такі завдання:

- дослідити залежність ліквідації металічного наповнювача під час відцентрового формування плівок від технологічних параметрів переробки, вмісту та природи металу, складу вихідної полімер-мономерної композиції;
- встановити вплив явища розшарування наповнювача на якість та властивості гідрогелевих плівок, одержаних відцентровим методом.

Методика досліджень. Використовуючи результати попередніх досліджень [2], для синтезу наповнених гідрогелів відцентровим формуванням вибрано полімеризацію в розчиннику композицій ГЕМА з ПВП у присутності 0,01 % FeSO_4 . Склад композиції вибрано експериментально на основі залежності швидкості полімеризації від вмісту ПВП і FeSO_4 , а також за результатами аналізу в'язкості, виходячи з умов седиментації частинок наповнювача та необхідності забезпечення високої продуктивності процесу. Для синтезу використовували: 2-гідроксіетилметакрилат ($\rho_{20}=1079\text{кг/м}^3$, $n_D^{20}=1,4520$), очищений та перегнаний у вакуумі (залишковий тиск 14 Н/м^2 , $T_{\text{кип}}=351\text{ К}$); ПВП з ММ 12 тис. перед використанням сушили у вакуумі при 338 К протягом 2–3 год.; порошок цинковий ПЦР0ГОСТ 12601-76 (середній розмір частинок 50 мкм). Полімеризацію здійснювали при 293 К на повітрі.

Границю міцності під час прориву ($\sigma_{\text{пр}}$, МПа) та відносне видовження під час прориву ($\epsilon_{\text{пр}}$, %) визначали за методикою, описаною у [8], руйнівне напруження під час розтягу ($\sigma_{\text{р}}$, МПа) та відносне видовження за розриву ($\epsilon_{\text{р}}$, %) – за методикою, описаною у [9].

Результати досліджень. Відцентрова сила, яка виникає під час обертання гетерогенної композиції призводить до її розшарування – ліквідації компонентів, яка відбувається через різницю густин компонентів.

Явище ліквідації є основним чинником під час відцентрового формування наповнених порошками металів ГЕМА-ПВП композицій, який впливатиме на анізотропію властивостей плівкових матеріалів. Очевидно, що частинки наповнювача за дії відцентрової сили мігруватимуть у в'язкотекучій композиції до внутрішньої поверхні форми, тобто у зовнішні шари плівки. Величина відцентрової сили головним чином залежить від частоти обертів циліндричної форми, діаметра форми та густини композиції [5]. Інтенсивність розшарування можливо спостерігати у сформованій структурі композиційної плівки. На рис. 1 представлено характер розподілу металевого порошкового наповнювача залежно від частоти обертання відцентрової форми.

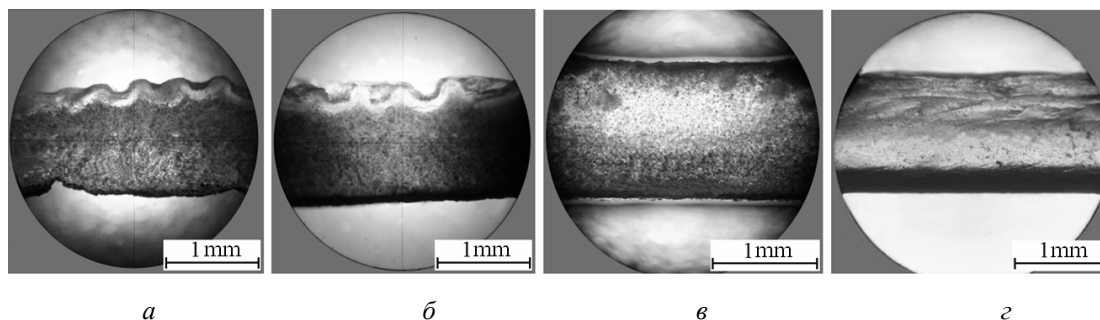


Рис. 1. Вплив частоти обертання циліндричної форми (ω , об/хв) на ліквідацію наповнювача (ГЕМА: ПВП: $H_2O=70:30:50$ (мас. ч.), $[Zn]=40$ мас. %): а – 250; б – 700; в – 1350; з – 2000

Як бачимо, найбільш рівномірно наповнювач розподілений за товщиною плівки у випадку найменших швидкостей обертання (рис. 1, а). І, цілком закономірно, що розшарування композиції посилюється з підвищенням частоти обертання циліндричної форми.

Крім зазначених кінематичних та фізичних чинників на структуру металонаповненої плівки впливатимуть в'язкість композиції та швидкість її полімеризації, які залежать від складу композиції та вмісту розчинника. На інтенсивність зростання в'язкості впливає швидкість полімеризації, яка підвищується із збільшенням у складі композиції вмісту ПВП і зменшується у випадку розведення композиції розчинником [10]. Зміна складу композиції відбивається на структурі одержаних матеріалів. Підвищення в'язкості внаслідок введення більшої кількості ПВП впливає на характер ліквідації наповнювача (рис. 2), однак, цей вплив є значно меншим, ніж вплив присутності в композиції розчинника (рис. 3).

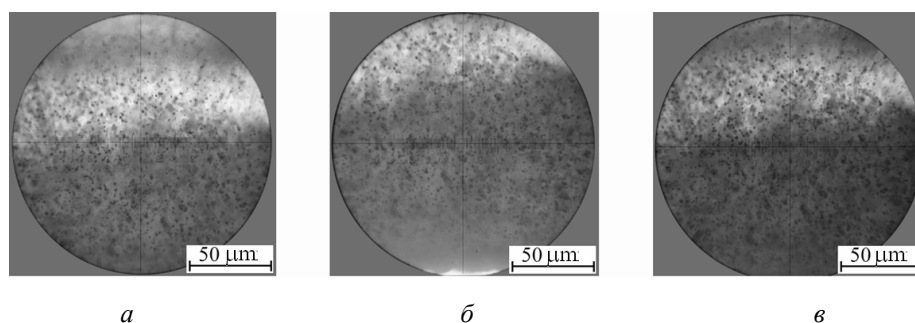


Рис. 2. Вплив композиційного складу (ГЕМА: ПВП, мас. ч) на характер наповнення плівок за товщиною (композиція: розчинник (вода)=2:1, $\omega=700$ об/хв): а – 90:10; б – 80:20; в – 70:30

Зразок, одержаний без розчинника, характеризується найбільш рівномірним розподілом наповнювача за товщиною (рис. 2, а). З розведенням композиції розчинником відбувається розшарування композиції та перерозподіл більшої кількості наповнювача у зовнішні шари.

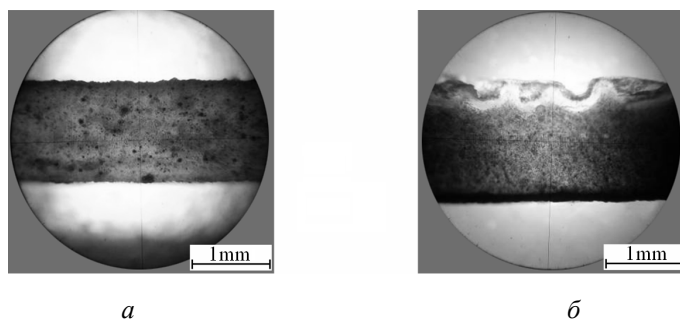


Рис. 3. Вплив вмісту розчинника (мас. ч.) на характер наповнення плівок за товщиною (ГЕМА: ПВП=70:30 (мас. ч.); $[Zn]=20$ мас. %; $\omega=700$ об/хв): а – 0; б – 50

Дослідження розподілу наповнювача за товщиною композиційних плівок є цікавим з огляду на конкретне їх призначення. Наприклад, для покращення електропровідності або використання як матеріалів для магнітотерапії та металотерапії бажано формувати плівки з найбільш вираженим явищем ліквідації. Водночас, для використання металонаповнених плівок як антикорозійних засобів чи сорбентів необхідні матеріали з рівномірним розподілом наповнювача в об'ємі. З технологічного погляду більшого значення набуває якість поверхні плівки. Для зручності аналізу характеристик плівкових матеріалів, особливо якості поверхні, введемо поняття “зовнішня поверхня плівки” – поверхня, яка контактує з внутрішньою поверхнею відцентрової форми, та “внутрішня поверхня плівки”, напрямлена у порожнину форми. Отримані методом відцентрового формування зразки гідрогелевих плівкових матеріалів – як ненаповнених, так і наповнених – привернули до себе увагу рівнотовщинністю, яка не перевищує 1 %, та високою якістю поверхні. Для порівняння, представлено поверхню наповненого порошком цинку гідрогелевого зразка, одержаного у формі між двома поліетиленовими пластинами (рис. 4, а) та методом відцентрового формування (зовнішня поверхня) (рис. 4, б).

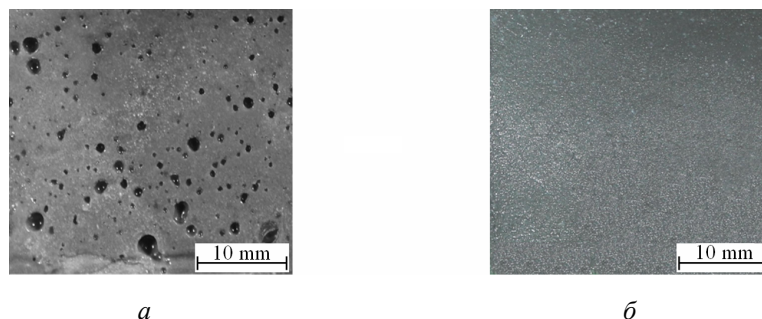


Рис. 4. Вплив методу формування на якість поверхні композиційних плівкових металонаповнених гідрогелевих матеріалів (ГЕМА: ПВП: H_2O = 70:30:50 (мас. ч.), $[Zn] = 20$ мас. %): а – метод заливки у форму; б – відцентрове формування

Висока реакційна здатність та в'язкість металонаповненої ГЕМА-ПВП композиції є причиною поганого заповнення формувальної порожнини та ускладненого видалення бульбашок повітря з композиції (рис. 4, а). Ці проблеми усуваються переробкою даної композиції відцентровим методом – високі оберти форми та відцентрова сила є основними чинниками, які сприяють формуванню якісної поверхні плівки та видаленню бульбашок повітря з об'єму композиції (рис. 4, б).

З метою порівняння впливу різних чинників на якість зовнішньої та внутрішньої поверхонь плівки формували однакової товщини – $1,2 \pm 0,1$ мм. Якість поверхні плівки, особливо внутрішня, яка не контактує з відцентровою формою, значно залежить від швидкості її обертання (рис. 5). Виріб, виготовлений з частотою обертання форми, близькою до критичної (критична частота для використовуваної форми становить 198 об/хв), характеризується найгіршою якістю – плівка

різнотовщинна, з видимими впадинами та виступами (рис. 5, а). За частоти обертів у 700 об/хв поверхня плівки має деяку хвилястість у напрямку обертання (рис. 5, б). Найкращою якістю внутрішньої поверхні характеризуються вироби, одержані з частотою обертів 1350 об/хв і вище.

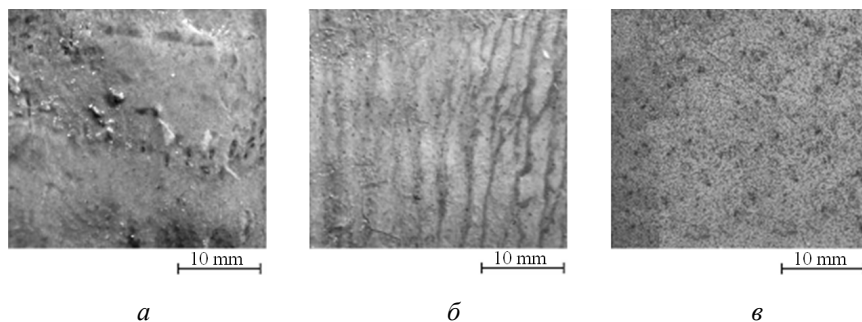


Рис. 5. Вплив частоти обертання відцентрової форми (ω , об/хв) на якість внутрішньої поверхні плівок (ГЕМА: ПВП: $H_2O = 70:30:50$ (мас. ч.), $[Zn] = 20$ мас. %): а – 250; б – 700; в – 1350

Міцнісні властивості досліджуваних плівок характеризували руйнівним напруженням під час розтягу (σ_p , МПа), еластичні - відносним видовженням за розриву (ϵ_p , %).

В першу чергу заслуговують уваги дослідження впливу на властивості композиційних плівок таких чинників як склад полімер-мономерної композиції, вміст наповнювача та розчинника, частота обертів форми.

Отримані дані показали, що з підвищенням вмісту в композиції ПВП з 10 до 30 мас. ч. відчутно зменшується міцність під час розривання (рис. 6, а). Це пов'язано із зменшенням кількості ланцюгів макромолекул в одиниці об'єму набряклого полімеру, які протидіють руйнуванню, оскільки із підвищенням ПВП у вихідній композиції зменшується ефективність його прищеплення [10].

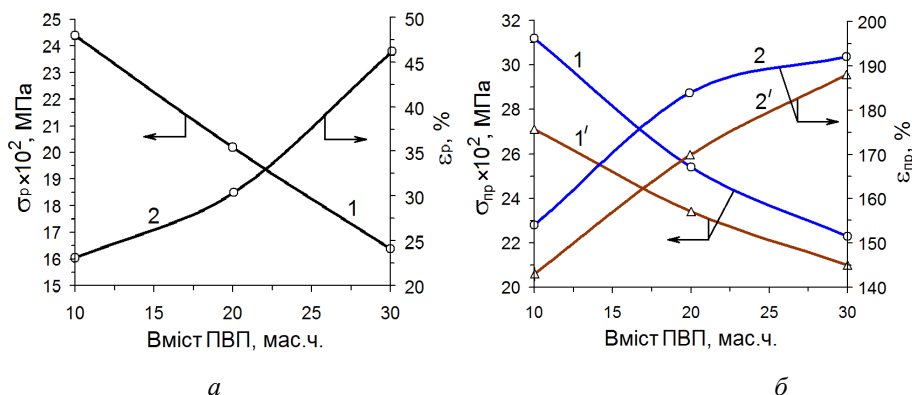


Рис. 6. Вплив вмісту ПВП у композиції на фізико-механічні властивості металонаповнених гідрогелевих плівок під час розтягу (а) та прориву (б) ($K: P=2:1$, $[Zn]=20$ мас.%, $[FeSO_4] = 0,01$ мас.%, $n=700$ об/хв):

а: 1 – руйнівне напруження під час розтягу (σ_p , МПа); 2 – відносне видовження за розриву (ϵ_p , %);

б: 1, 1' – границя міцності під час прориву ($\sigma_{пр}$, МПа); 2, 2' – відносне видовження під час прориву ($\epsilon_{пр}$, %) (1, 2 – внутрішня поверхня, 1', 2' – зовнішня поверхня)

Значне зростання (удвічі) відносного видовження за розриву із збільшенням вмісту ПВП до 30 мас.% викликане одночасною дією двох чинників:

1) вплив ПВП на склад та структуру кополімеру: внаслідок введення завдяки прищепленню з поліГЕМА макромолекул ПВП в полімер утворюється сітка із збільшеними розмірами фрагментів ланцюгів між вузлами зшивання Ms [10]. Також частина вимитого під час гідратації ПВП, який не брав участі у реакції прищеплення, сприяє підвищенню пористості сітки полімеру. У випадку дії зусилля розтягу довші відрізки ланцюгів між вузлами зшивання здатні випрямлятися більшою мірою, ніж короткі, що і сприяє підвищенню ϵ_p ;

2) вплив вмісту ПВП на в'язкість початкової композиції, від якої залежить інтенсивність ліквідації наповнювача та гетерогенність плівки за товщиною. Із підвищенням однорідності матеріалу плівки зростає її міцність та еластичність.

Однак, дослідження на розтяг не дають можливості повною мірою врахувати вплив на міцність плівок явища ліквідації наповнювача та виявити анізотропію фізико-механічних властивостей. З цієї метою додатково досліджували стійкість плівок на прорив, яку характеризували границею міцності під час прориву ($\sigma_{пр}$, МПа) та відносним видовженням під час прориву ($\varepsilon_{пр}$, %). Дослідження на прорив дають можливість встановити міцнісні та еластичні характеристики гідрогелевих плівок залежно від поверхні прикладання зусилля. З цієї метою здійснювали вимірювання, прикладаючи зусилля до зовнішньої поверхні та внутрішньої і визначали границю міцності та відносне видовження під час прориву, відповідно, зовнішньої ($\sigma_{пр}^3, \varepsilon_{пр}^3$) та внутрішньої ($\sigma_{пр}^B, \varepsilon_{пр}^B$) поверхонь. Як свідчать дані рис. 6, б характер залежності параметрів $\sigma_{пр}, \varepsilon_{пр}$ на прорив від вмісту у формульній композиції ПВП є аналогічним зміні σ_p, ε_p . Однак, як і було передбачено, на величину $\sigma_{пр}$ та $\varepsilon_{пр}$ впливає тип поверхні, до якої прикладається зусилля. Встановлено, що параметри $\sigma_{пр}^B, \varepsilon_{пр}^B$ за своїми значеннями переважають значення $\sigma_{пр}^3, \varepsilon_{пр}^3$ (рис. 6, б). Ця різниця залежить від гомогенності матеріалу та інтенсивності розшарування наповнювача за товщиною плівки (рис. 2).

Введення в полімер порошок металів підвищує поверхневу твердість наповнених ГЕМА-ПВП кополімерів у твердому стані [10]. Однак, у випадку набряклих зразків збільшення вмісту металу у вихідній композиції призводить до зменшення міцності та видовження матеріалу відносно ненаповненого як під час розтягу, так і під час прориву (рис. 7).

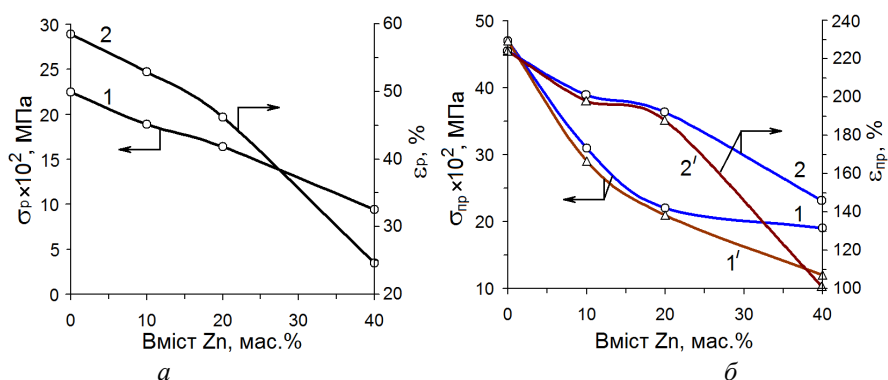


Рис. 7. Залежність фізико-механічних властивостей металонаповнених гідрогелевих плівок під час розтягу (а) та прориву (б) від вмісту металу (ГЕМА: ПВП: $H_2O=70:30:50$ мас. ч., $[FeSO_4]=0,01$ мас.%, $n=700$ об/хв): а: 1 – руйнівне напруження під час розтягу (σ_p , МПа); 2 – відносне видовження за розриву (ε_p , %); б: 1, 1' – границя міцності під час прориву ($\sigma_{пр}$, МПа); 2, 2' – відносне видовження під час прориву ($\varepsilon_{пр}$, %) (1, 2 – внутрішня поверхня, 1', 2' – зовнішня поверхня)

Отримані дані є додатковим підтвердженням фізичної взаємодії між поверхнею металу та полімером. Тому частинки металів, а особливо їх агломерати, які утворюються у зовнішньому шарі плівки, відіграють роль концентраторів напружень та є центрами розвитку тріщин під час прикладання навантаження, наслідком розвитку яких і є руйнування зразка (рис. 8.).

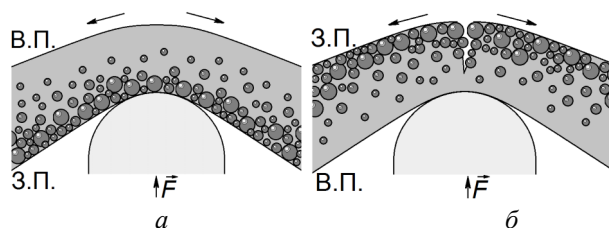


Рис. 8. Характер поведінки композиційної плівки під час прориву внутрішньої (а) та зовнішньої (б) поверхонь (В. П. – внутрішня поверхня, З. П. – зовнішня поверхня)

З підвищенням частоти обертання відцентрової форми зростає інтенсивність міграції наповнювача до зовнішньої поверхні плівки (рис. 1). Із збільшенням вмісту наповнювача у зовнішніх шарах збільшується кількість концентраторів напружень, зростає розмір агломератів та зменшується між ними товщина зв'язного, внаслідок чого зменшуються міцнісні та еластичні властивості композиційних плівок (рис. 9, а, б) та посилюється анізотропія їх властивостей (рис. 9, б).

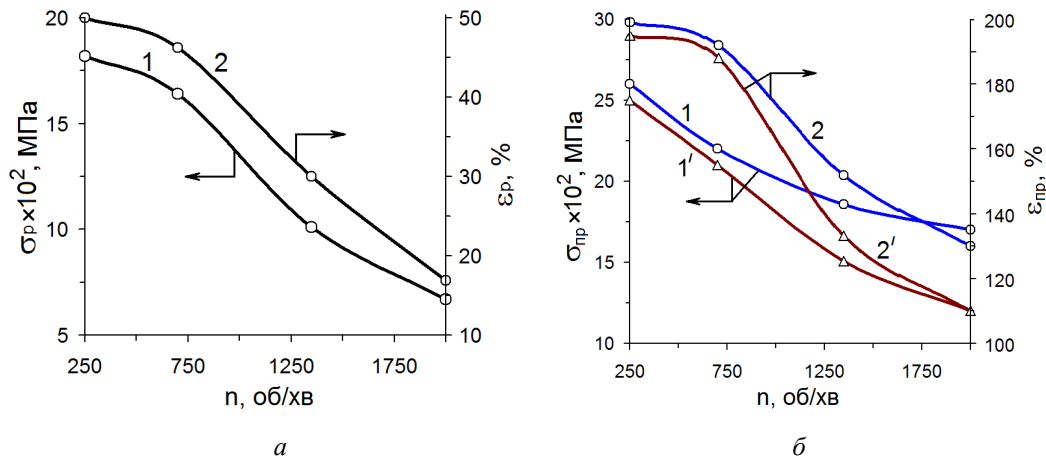


Рис. 9. Залежність фізико-механічних властивостей металонаповнених гідрогелевих плівок під час розтягу (а) та прориву (б) від частоти обертів форми (n , об/хв) (ГЕМА: ПВП: H_2O =70:30:50 мас. ч., $[Zn]=20$ мас.%, $[FeSO_4]=0,01$ мас.%):
а: 1 – руйнівне напруження під час розтягу (σ_p , МПа); 2 – відносне видовження за розриву (ϵ_p , %);
б: 1, 1' – границя міцності під час прориву ($\sigma_{пр}$, МПа); 2, 2' – відносне видовження під час прориву ($\epsilon_{пр}$, %) (1, 2 – внутрішня поверхня, 1', 2' – зовнішня поверхня)

Механізмом зменшення міцнісних характеристик композиційних плівкових матеріалів завдяки ліквідації наповнювача пояснюється втрата міцності плівок (зменшення як σ_p , так і $\sigma_{пр}^3$ з ϵ_p^B) внаслідок розведення композиції розчинником (рис. 10.).

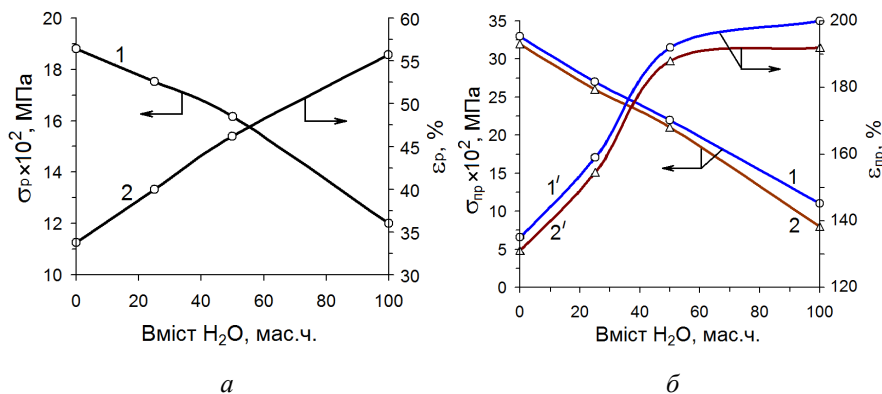


Рис. 10. Залежність фізико-механічних властивостей композиційних плівок під час розтягу (а) та прориву (б) від вмісту розчинника (ГЕМА: ПВП=70:30 мас. ч., $[Zn]=20$ мас.%, $[FeSO_4]=0,01$ мас.%, $n=700$ об/хв):
а: 1 – руйнівне напруження під час розтягу (σ_p , МПа); 2 – відносне видовження за розриву (ϵ_p , %);
б: 1, 1' – границя міцності під час прориву ($\sigma_{пр}$, МПа); 2, 2' – відносне видовження під час прориву ($\epsilon_{пр}$, %) (1, 2 – внутрішня поверхня, 1', 2' – зовнішня поверхня)

Одночасно спостерігається підвищення еластичності плівок. Зростання ϵ_p відбувається через збільшення еластичності гідрогелевої матриці внаслідок значного зменшення ефективності прищеплення ПВП [10] та зменшення густоти зшивання полімерної сітки [3]. Підтвердженням впливу характеристик матриці на властивості плівок є результати дослідження $\sigma_{пр}^3$, ϵ_p^B та $\sigma_{пр}^B$, $\epsilon_{пр}^3$. Як свідчать дані рис. 10, б внутрішній шар плівки переважає за міцністю та еластичністю

зовнішній. Цей чинник і є наслідком впливу на загальну еластичність плівки, яка характеризується параметром відносного видовження за розриву.

Висновки. Металонаповнені гідрогелеві плівки, одержані відцентровим формуванням, характеризуються високою якістю поверхонь та стабільними розмірами за товщиною (різнотовщинність не перевищує 1 %). Встановлено, що під час формування за дії відцентрової сили за товщиною плівки відбувається ліквідація наповнювача, інтенсивність якої, головним чином, залежить від частоти обертів циліндричної форми та в'язкості вихідної композиції. В'язкість полімер-мономерної композиції зростає із підвищенням вмісту ПВП та зменшенням вмісту розчинника. Наслідком розшарування наповнювача є прояв анізотропії якості поверхонь та фізико-механічних властивостей металонаповнених плівкових виробів.

1. Suberlyak O. Researching influence the nature of metal on mechanism of synthesis polyvinylpyrrolidone metal copolymers / O. Suberlyak, O. Grytsenko, Kh. Hischak, N. Hnatchuk // *Chemistry & chem. tecnology*. – 2013. – Vol. 7, No. 3. – P. 289–294. 2. Гриценко О. М. Структурні характеристики металовмісних гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону / О. М. Гриценко, Х. Я. Гіщак, Х. І. Ікава. Структурні характеристики металовмісних гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 2008. – № 609. – С.395–399. 3. Suberlyak O. Influence of the metal surface of powder filler on the structure and properties of composite materials based on the co-polymers of methacrylates with polyvinylpyrrolidone / O. Suberlyak, O. Grytsenko, Kh. Hischak // *Materials Science*. – 2016. – No. 52(2). – P.155–164. 4. Suberlyak O. Complex PVP-Meⁿ⁺ – active catalyst of vinyl monomers polymerization [Text] / O. Suberlyak, V. Skorokhoda, O. Grytsenko // *Materiały polimerowe i ich przetworstwo*. – 2004. – P. 140–145. 5. Grytsenko O., Suberlyak O., Gajdoš I., Fedasiuk D. The features of film composite hydrogel materials obtaining technology by centrifugal molding // *Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. Monography. Volume II: Kosice, 2014*. – P. 213–230. 6. Гриценко О. М. Вплив ініціуювальної системи на структуру та властивості гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону / О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, Н. М. Гнатчук // *Східно-Європейський журнал передових технологій*. – 2013. – № 5/8(65). – С. 59–63. 7. Суберляк О. В. Наукові аспекти розроблення технології синтезу гідрофільних кополімерів ПВП / О. В. Суберляк, В. Й. Скорохода, О. М. Гриценко // *Вопросы химии и хим. технологии*. – 2000. – № 1. – С. 236–238. 8. Development of equipment for the production of hydrogel films by centrifugal molding / O. Grytsenko, T. Jachowicz, O. Suberlyak, V. Krasinskyi // *Advanced technologies in designing, engineering and manufacturing research problems. Monography. Lublin, 2015*. – P. 29–42. 9. Suberlyak O. Regularities of films forming on the basis of polyamide-polyvinylpyrrolidone mixtures / O. Suberlyak, N. Baran, A. Gnatowski, T. Jaruga, Yu. Melnyk // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2012. – Vol. 6(1). – P. 73–76. 10. Гриценко О. М. Закономірності формування металонаповнених гідрогелів та плівкових матеріалів / О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, Х. Я. Гіщак // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2015. – № 1. – С.20–25.