

ПОЛИМЕРНЫЕ БАРЬЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ГИБКОЙ УПАКОВКЕ**К.В. Липин, И.И. Муратов, С.А. Гильфанов, А.И. Тептина, А.Р. Агафонова**

Константин Владимирович Липин (ORCID 0000-0002-3643-9387)*, Искандер Ильдарович Муратов (ORCID: 0009-0001-1307-5373), Алиса Рафисовна Агафонова (ORCID 0009-0003-3981-2006)

ООО "ДАНАФЛЕКС-НАНО", ул. Восстания, 142, Казань, Российская Федерация, 420095

E-mail: k.lipin@danaflex.ru*, i.muratov@danaflex.ru, a.agafonova@danaflex.ru

Самат Азатович Гильфанов (ORCID: 0009-0006-7992-3407), Алена Игоревна Тептина (ORCID: 0009-0006-8859-0261)

Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, Казань, Российская Федерация, 420015

ООО "ДАНАФЛЕКС-НАНО", ул. Восстания, 142, Казань, Российская Федерация, 420095

E-mail: s.gilfanov@danaflex.ru, a.teptina@danaflex.ru

Создание барьерного слоя, препятствующего проникновению кислорода, важно в современных полимерных материалах, особенно при использовании их в гибкой упаковке. Кислород, проникающий через упаковку, может приводить к окислению и деградации упакованной продукции, а также способствовать развитию микроорганизмов. Такие свойства особенно важны в пищевой, фармацевтической и электротехнической промышленности. В данном обзоре описаны основные барьерные материалы, применяемые для защиты от кислорода в гибкой упаковке. Для каждого из материалов представлены его характеристики, методы и способы получения, основные преимущества и недостатки. Описаны такие среднебарьерные материалы, как полиэтилентерефталат, полиамиды, поливинилиденхлорид. Полиэтилентерефталат, обладая такими преимуществами, как распространенность и легкая вторичная переработка, все же обладает таким недостатком, как дороговизна. Нейлоны являются удобным материалом для создания среднебарьерных покрытий. Ограничивает применение полиамидов их высокий уровень водопоглощения и дороговизна материала. Поливинилиденхлорид надо с осторожностью применять для упаковки пищевых продуктов, несмотря на его высокие барьерные свойства. Для создания высокобарьерной упаковки можно применять такие материалы, как поливиниловый и этиленвиниловый спирты, а также органо-неорганические гибридные полимеры. Описанные спирты обладают низкой кислородопроницаемостью, при этом их главный недостаток – гидрофильность, которая существенно ограничивает их применение. Гибридные кремнийорганические полимеры могут использоваться для создания ультравысокого барьера, особенно в комбинации со слоем оксида кремния или оксида алюминия. В обзоре показано, что описанные барьерные материалы могут являться удобной и экологичной альтернативой металлизации и фольге.

Ключевые слова: полимерная упаковка, гибкая упаковка, барьерные материалы

Для цитирования:

Липин К.В., Муратов И.И., Гильфанов С.А., Тептина А.И., Агафонова А.Р. Полимерные барьерные материалы, применяемые в гибкой упаковке. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 12. С. 6–22. DOI: 10.6060/ivkkt.20256812.7240.

For citation:

Lipin K.V., Muratov I.I., Gilfanov S.A., Teptina A.I., Agafonova A.R. Polymeric barrier materials used in flexible packaging. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 12. P. 6–22. DOI: 10.6060/ivkkt.20256812.7240.

POLYMERIC BARRIER MATERIALS USED IN FLEXIBLE PACKAGING

K.V. Lipin, I.I. Muratov, S.A. Gilfanov, A.I. Teptina, A.R. Agafonova

Konstantin V. Lipin (ORCID 0000-0002-3643-9387)*, Iskander I. Muratov (ORCID 0009-0001-1307-5373), Alisa R. Agafonova (ORCID 0009-0003-3981-2006)

DANAFLEX NANO LLC, Vosstaniya st., 142, Kazan, 420095, Russia

E-mail: k.lipin@danaflex.ru*, i.muratov@danaflex.ru, a.agafonova@danaflex.ru

Samat A. Gilfanov (ORCID 0009-0006-7992-3407), Alena I. Teptina (ORCID 0009-0006-8859-0261)

Kazan National Research Technological University, Karl Marx st., 68, Kazan, 420015, Russia

DANAFLEX NANO LLC, Vosstaniya st., 142, Kazan, 420095, Russia

E-mail: s.gilfanov@danaflex.ru, a.teptina@danaflex.ru

The development of a barrier layer that prevents oxygen penetration is important in modern polymeric materials, especially when used in flexible packaging. Oxygen penetrating through the product can lead to oxidation and destruction of the packaged product, as well as promote the development of microorganisms. Such properties are especially important in the food, pharmaceutical and electrical industries. This review describes the main barrier materials used to protect against oxygen in flexible packaging. For each material, its characteristics, production methods and techniques, main advantages and disadvantages are presented. Such medium-barrier materials as polyethylene terephthalate, polyamides, polyvinylidene chloride are described. Polyethylene terephthalate, having such advantages as prevalence and easy recycling, still has such a disadvantage as high cost. Nylons are a convenient material for creating medium-barrier coatings. The use of polyamides is limited by their high level of water absorption and the high cost of the material. Polyvinylidene chloride should be used with caution for food packaging, despite its high barrier properties. Materials such as polyvinyl and ethylene vinyl alcohols, as well as organic-inorganic hybrid polymers, can be used to create high-barrier packaging. The described alcohols have low oxygen permeability, while their main drawback is hydrophilicity, which significantly limits their use. Hybrid organosilicon polymers can be used to create an ultra-high barrier, especially in combination with a layer of silicon oxide or aluminum oxide. The review shows that the described barrier materials can be a convenient and environmentally friendly alternative to metallization and foil.

Keywords: polymer packaging, flexible packaging, barrier materials

ВВЕДЕНИЕ

Защита от влаги и кислорода в полимерных материалах является важным аспектом при разработке современных компаундов. В первую очередь это касается полимерной упаковки, особенно в пищевой, фармацевтической и электронной промышленности. Влага может проникать через покрытие, приводить к размягчению сухих и, наоборот, вызывать высыхание влажных компонентов [1]. Кислород, проникая через полимер, может вызвать окисление продуктов, что приводит к потере их вкусовых и питательных качеств, изменению цвета, текстуры и сокращению срока годности [2].

Защита от влаги не представляет трудности, так как большинство полимерных материалов обладают достаточными барьерными свойствами к водяному пару [3]. Поэтому приоритетной задачей современных упаковочных решений является создание защиты от кислорода.

Полимерные пленки с барьерными свойствами против кислорода обеспечивают эффективную защиту содержимого за счет использования специальных слоев и покрытий, которые препятствуют его проникновению. Эффективно снизить перенос кислорода помогают металлизация и использование слоя алюминиевой фольги [4]. Однако полимерные материалы с металлизированными покрытиями сложно перерабатывать, что увеличивает объем отходов на свалках [5]. Кроме того, производство таких материалов зачастую связано с высокими энергетическими затратами, что ведет к увеличению углеродного следа [6]. Эти факторы подчеркивают необходимость поиска более устойчивых альтернатив для защиты окружающей среды [7].

Для эффективной вторичной переработки пленка должна состоять из мономатериала, то есть более, чем на 90% выполнена из одного типа полимера [8]. Для создания барьерной перерабатываемой композиции необходимо в структуру ввести

барьерный слой или полностью выполнить пленку из барьерного материала. На сегодняшний день для уменьшения кислородопроницаемости разработаны поглотители кислорода [9-12], материалы пассивной и активной защиты [13, 14], смарт-упаковка [15]. Тем не менее, создание барьерного слоя путем соэкструзии или нанесением лака остается наиболее востребованным и простым способом снижения кислородопроницаемости.

Для измерения кислородопроницаемости используются стандартные методы, такие как тесты на диффузию, при которых определяются скорость и количество кислорода, проходящего через материал. В результате тестов получают значения скорости пропускания кислорода OTR (Oxygen transmission rate), выраженные в $\text{см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{сут.})$ [16].

В данном обзоре из всего многообразия материалов для снижения кислородопроницаемости полимеров были выбраны наиболее востребованные органические барьерные покрытия.

ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ

Полиэтилентерефталат (ПЭТ, PET) является одним из наиболее распространенных термопластичных полимеров, доступных на рынке [17]. ПЭТ представляет собой широкую категорию полимеров, характеризующихся наличием функциональных сложноэфирных групп в основных цепях макромолекул (схема 1).

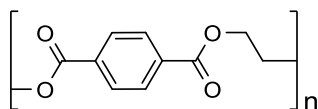


Схема 1
Scheme 1

ПЭТ бесцветен и может быть прозрачным или полупрозрачным. Это очень важная характеристика, поскольку она позволяет потребителям видеть содержимое упаковки. ПЭТ – это термопласт, прочный, полужесткий или жесткий, механически устойчив к ударам и растягивается в процессе обработки [18]. ПЭТ демонстрирует газобарьерные свойства по отношению к влаге, кислороду и CO_2 [19]. ПЭТ чрезвычайно инертен по сравнению с другими пластиками и не содержит пластификаторов [20].

Поскольку ПЭТ является термопластичным полимером, его можно легко перерабатывать при высокой температуре. Переработка ПЭТ очень эффективна и может идти несколькими путями: химическая переработка в исходные мономеры [21],

химическая переработка с преобразованием в полиол по механизму переэтерификации [22], механическая переработка [23], производство волокон или непищевых контейнеров [24], сжигание для получения энергии [25].

Традиционное производство ПЭТ основано на использовании этиленгликоля и терефталевой кислоты или ее диметилового эфира, получаемых из сырья нефтепереработки (схема 2). На сегодняшний день имеются сведения о вовлечении биологического сырья в синтез полиэтилентерефталата [26].

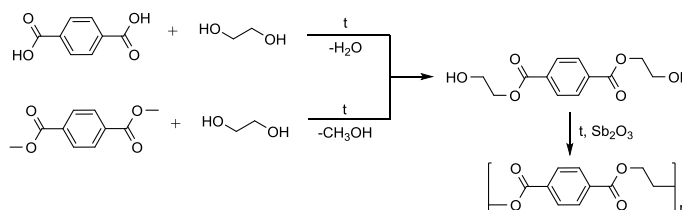


Схема 2
Scheme 2

Этиленгликоль получают гидролизом в кислой среде оксида этилена, который образуется в результате каталитического окисления этилена кислородом в присутствии катализатора [27]. На сегодняшний день разработаны способы получения этиленгликоля из окиси углерода или метанола [28-30].

Терефталевая кислота производится окислением п-ксилола кислородом в среде уксусной кислоты в присутствии каталитической системы Co-Mn-Bg [31]. Диметилфталат производится либо путем этерификации терефталевой кислоты метанолом, либо непосредственно из параксилола [32].

ПЭТ образуется путем полимеризации с последующей ступенчатой поликонденсацией роста. В зависимости от используемого мономера синтез может быть реализован как этерификация с участием терефталевой кислоты или переэтерификация с участием диметилфталата [33] (схема 2). Поликонденсация осуществляется в присутствии оксида сурьмы (Sb_2O_3) в качестве катализатора при температуре около 300°C в вакууме для удаления непрореагировавшего этиленгликоля.

ПЭТ широко используется в упаковочной промышленности из-за низкой проницаемости для кислорода, азота и углекислого газа [19, 34]. Кроме того, ПЭТ демонстрирует хорошие барьерные свойства по отношению к органическим ароматическим соединениям [35].

Упаковочные ПЭТ пленки обычно получают экструзией. В пищевой промышленности обычно применяют биаксально ориентированные соэкструдированные полиэтилентерефталатные пленки БО-РЕТ (БОПЭТ) [36]. Эти материалы обладают рядом

преимуществ – высокая прочность, низкий коэффициент трения, стойкость к химическим веществам, жирам и кислотам, среднебарьерные свойства к кислороду и влаге, термостойкость, прозрачность, гладкость поверхности, стойкость к истиранию [37, 38].

Основной недостаток ПЭТ пленок – их дороговизна. Для снижения себестоимости упаковки и сохранения необходимых свойств ПЭТ можно соэкструдировать с полиэтиленом или полипропиленом. Из полиэтилентерефталата можно делать наружный и внутренний слой. Такая упаковка обладает оптимальными барьерными качествами и служит защитой от воздействия внешних факторов [39].

Барьерные свойства пленки ПЭТ толщиной 12 мкм (стандартная пленка для пищевой упаковки) по отношению к кислороду оцениваются примерно в $130 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{сут.})$. Для сравнения у по-

лиэтилена высокой плотности (ПЭВП), полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и полипропилена (ПП) толщиной 20 мкм они составляют 3600, 7900 и $3900 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{сут.})$ соответственно (табл. 1) [40]. На барьерные свойства влияют несколько параметров, в частности, кристаллизация. Комбинацией свойств полиэтилентерефталата можно добиться оптимальной кислородопроницаемости, что позволит сохранять продукты питания и напитки, чувствительные к окислению [41].

ПЭТ, благодаря доступному способу получения и пригодности к переработке, является удобным материалом для придания барьерных свойств в полимерной композиции. Однако применение только ПЭТ недостаточно для получения высокого или ультравысокого барьера по кислороду. Также применение ПЭТ ограничивает дороговизна материала.

Таблица 1

Барьерные свойства материалов, описанных в статье, и композитов на их основе
Table 1. Barrier properties of the materials described in the article and composites based on them

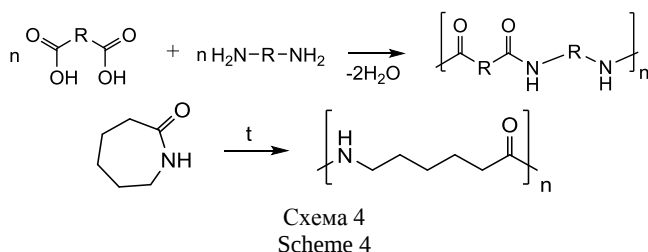
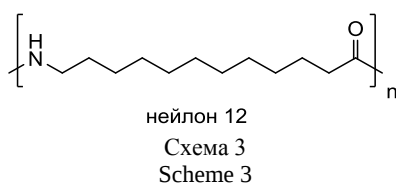
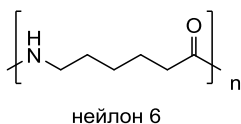
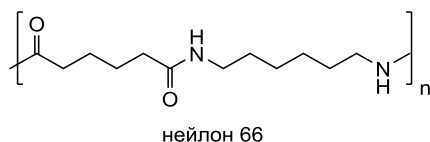
Материал покрытия или композита	Толщина, мкм	ОТР, $\text{см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{сутки})$	Способ изготовления
Полиэтилен низкой плотности	20	7900	Экструзия
Полиэтилен высокой плотности	20	3600	Экструзия
Полипропилен	20	3900	Экструзия
Биаксиально ориентированный полипропилен (БОПП)	20	2300	Экструзия
БОПП/Al фольга	20/7	<0.1	Ламинация
БОПП/Al met	20/0,1	1-10	Валковый
ПЭТ	12	130	Экструзия
ПЭТ	20	69	Экструзия
Нейлон-6	20	65-75	Экструзия
Биаксиально ориентированный нейлон-6	20	20-25	Экструзия
БОПП/Поливинилденхлорид	20/20	10-20	Экструзия
Биаксиально ориентированный ПВХ	20	< 0,1	Экструзия
БОПП/ПВХ	20/1	0,5-5	Валковый
ПЭ/ЕVОН	60/5	0,5-3	Экструзия
БОПП/гибридный полимер	30/5	10	Валковый
БОПП/SiOx	30/0,05	25	Плазменное осаждение
БОПП/SiOx/гибридный полимер	30/0,05/5	< 0,05	Плазменное осаждение, валковый

ПОЛИАМИДЫ

Полиамиды (ПА) изготавливаются из мономеров, полимеризованных амидными группами, и их можно получить естественными и синтетическими способами [42]. Существует три основные категории синтетических ПА – алифатические, полифталамиды и ароматические полиамиды (арамида) [43]. Среди алифатических полиамидов наиболее популярны нейлон 6 (капрон), нейлон 66 (часто называемый просто нейлон), нейлон 12 (схема 3) [44].

Полиамиды – универсальные и термопластичные полимеры, которые могут быть превращены в волокна, пленки и различные формы с помощью процессов плавления, формования и охлаждения [45, 46]. Благодаря хорошим механическим свойствам полиамиды широко используются для производства тканей, формованных пластмасс и упаковочных пленок для пищевых продуктов. Полиамиды обладают свойствами биосовместимости и поэтому привлекают все больше внимания в биомедицинской промышленности в области тканевой инженерии и регенеративной медицины [47, 48].

Полиамиды обычно производятся с использованием дикарбоновых кислот и диаминов, посредством конденсационной полимеризации или полимеризации с раскрытием кольца [49] (схема 4). Сырье для производства полиамидов может быть биологически получено из растительной массы [50].



В данном обзоре будут рассмотрены два представителя полиамидов – нейлон 66 и нейлон 6, так как только они применяются в гибкой упаковке.

Нейлон 66 используется в виде волокон и конструкционных смол. Нейлон 66 применяется в случаях, требующих высокой механической прочности, жесткости, химической и термостойкости [51-55]. Нейлоновые волокна часто используются для текстиля, ковров и формованных деталей [56]. Нейлон 66 применяется для производства трехмерных структурных изделий методом литья под давлением [57]. Более того, нейлон 66, особенно армированный стекловолокном, широко используется для производства огнестойких полимеров для соответствия испытаниям на воспламеняемость и испытаниям на огнестойкость проводов для электротехнической промышленности [58].

Нейлон 6 был разработан Полом Шлаком из нейлона 66, чтобы обеспечить свойства, аналогичные свойствам нейлона 66, и избежать нарушения патента на нейлон 66. Нейлон 6 производится путем полимеризации с раскрытием кольца, тогда

как большинство нейлонов производятся путем конденсационной полимеризации [59]. Нейлон 6 обладает высокой прочностью на разрыв и эластичностью, хорошими термическими свойствами, высокой химической стойкостью и низкой биоразлагаемостью [60-63]. Однако некоторые отчеты указывают, что некоторые штаммы грибов могут разрушать нейлон 6 путем окислительных процессов [64].

Нейлоны – термопластичные материалы и значит их можно переплавлять после того, как изделие из них было сформировано. Нейлоны также классифицируются как полукристаллические полимеры, охватывающие как кристаллическую, так и аморфную фазы при затвердевании из расплава [65, 66]. Степень кристалличности обратно пропорциональна прочности, гибкости и цвету материала и может контролироваться путем регулирования скорости охлаждения [67, 68].

Нейлоны химически стойки к большинству разбавленных кислотных и щелочных сред, жирам и маслам. При этом полиамиды могут подвергаться гидролизу в условиях высоких температур с образованием исходных мономеров [69]. Полиамиды подлежат вторичной переработке, при этом свойства рециклата мало отличаются от исходного полимера [70]. К недостаткам нейлонов можно отнести высокий уровень водопоглощения, высокую температуру плавления и дороговизну материала [71].

Применяемые в промышленности пленки из нейлонов редко имеют структуру мономатериала. Как правило, используются смеси полиамидов. ОTR пленки из нейлона-6 толщиной 20 мкм составляет 65-75 см³/(м²·сут.). Повысить барьерные свойства полиамидных материалов можно путем применения биаксиально ориентированных пленок. Так, у биаксиально ориентированного нейлона-6 толщиной 20 мкм ОTR понижается до 20-25 см³/(м²·сут.).

Нейлоны являются удобным материалом для создания среднебарьерных покрытий. Ограничивает применение полиамидов их высокий уровень водопоглощения и дороговизна материала.

ПОЛИВИНИЛИДЕНХЛОРИД

Поливинилиденхлорид (ПВДХ) представляет собой линейный термопластичный полимер винилиденхлорида (схема 5). ПВДХ демонстрирует стойкость к кислотам, щелочам, алифатическим и ароматическим углеводородам, спиртам, эфирам и кетонам при обычных условиях [72]. Однако он уязвим к свету, теплу и электронному облучению. При понижении молекулярной массы прочностные характеристики ПВДХ значительно

ухудшаются, в то время как температура хрупкости возрастает [73].

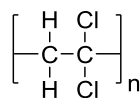


Схема 5
Scheme 5

В промышленности винилиденхлорид получают жидкофазным дегидрохлорированием 1,1,2-трихлорэтана (продукт хлорирования винилхлорида) гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при температуре около 100°C (схема 6).

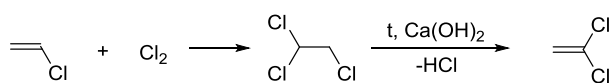


Схема 6
Scheme 6

По термостойкости ПВДХ схож с поливинилхлоридом (ПВХ), но при нагревании дегидрохлорирование протекает быстрее, выделяя HCl в 1,5-2 раза больше, чем ПВХ [74]. При нагреве выше 130°C материал начинает разлагаться с выделением хлороводорода [75]. При температуре 200°C формируется метилхлорид, а при пиролизе ($400\text{--}500^\circ\text{C}$) происходят изменения в макромолекулах без циклизации [76].

Из растворов ПВДХ изготавливают прочные волокна, пленки и конструкционные детали, обладающие высокой устойчивостью к растворителям и кислотам [77]. Эмульсии ПВДХ используют для пропитки тканей, кожи и бумаги, улучшая их прочность, гибкость и стойкость к влаге и маслам [78]. Пропитка способствует улучшению эксплуатационных свойств текстиля и уменьшению износа нитей и пряжи [79].

Все больший интерес в практическом применении набирают сополимеры винилиденхлорида [80]. Если содержание винилиденхлорида составляет до 70%, то сополимеры имеют аморфную структуру, а при более чем 70% – кристаллическую [81]. Для сополимеров с более чем 75% винилиденхлорида наблюдается значительное снижение растворимости и рост температуры размягчения [82]. Кристаллические сополимеры устойчивы к воздействию различных химических веществ, включая спирты, жиры, масла, а также к нефтепродуктам и кислотам [83].

Сополимеры винилиденхлорида широко используются в производстве жестких изделий, таких

как арматура, компоненты медицинских инструментов, корпуса батарей и упаковка, с применением прессования или литья под давлением [84]. Пленки, жесткие и гибкие трубы получают методом экструзии [85].

Для получения пленок обычно применяют сополимеры винилиденхлорида с винилхлоридом, поскольку гомополимер сложно переработать из-за его хрупкости [86]. Производственные смеси для пленок содержат около 90% сополимера, а также пластификаторы, стабилизаторы и при необходимости красители. Сополимеры, как правило, размягчаются при температурах, близких к их разложению, что затрудняет переработку [87]. Введение пластификаторов упрощает экструзию и снижает хрупкость [88]. Однако для достижения всех необходимых свойств приходится использовать несколько пластификаторов. Среди стабилизаторов используют различные соединения, включая диалатриевую соль этилендиаминуксусной кислоты и оловосодержащие добавки [89].

Пленки из поливинилиденхлорида являются прочными, эластичными и малопроницаемыми для газов и паров, обладают хорошей прозрачностью [90]. Они демонстрируют высокую стойкость к кислотам, щелочам и большинству органических растворителей при обычной температуре. По мере роста температуры эксплуатации их растворимость в органических растворителях увеличивается [91]. Для окрашивания пленок можно использовать анилиновые и фталоцианиновые красители. Пленки можно получать с помощью экструзии с раздувом, при этом аморфные пленки усаживаются при $50\text{--}60^\circ\text{C}$, достигая максимума при 80°C , тогда как кристаллические пленки сохраняют свои размеры до плавления [92].

Также выпускаются многослойные пленочные материалы с добавлением полиэтилена или алюминированной фольги, используемые для улучшения свойств упаковки. Однослойные и многослойные пленки находят применение в пищевой промышленности для упаковки продуктов, включая мясные изделия, кондитерские изделия и фармацевтические препараты [93].

Поливинилиденхлорид не является биоразлагаемым материалом, в естественных условиях он не поддается воздействию микроорганизмов, бактерий и грибов [73]. Вторичная переработка ПВДХ затруднена вследствие возможности эмиссии хлороводорода. Возможно перерабатывать поливинилиденхлорид при низких температурах или с использованием поглотителей HCl [72-74, 86, 87].

По значениям OTR пленки с ПВДХ покрытием относятся к средне- и высокобарьерным материалам [94]. ПВДХ сам по себе не используется как мономатериал, а применяется в роли барьерного покрытия. Наносить такое покрытие можно экструзией и валковым способом [95]. При нанесении 20 мкм ПВДХ на биаксиально ориентированную полипропиленовую (БОПП) пленку толщиной 20 мкм OTR полученного материала будет составлять от 10 до 20 см³/(м²·сут.) в зависимости от марки используемых полимеров [96].

ПВДХ пригоден для упаковки пищевых продуктов благодаря своим высоким барьерным свойствам по отношению к газу, водяному пару и маслу. Однако основным недостатком поливинилиденхлорида является термически индуцированное дегидрохлорирование при температурах, очень близких к температурам обработки (выше 130 °C), и его надо с осторожностью применять для упаковки пищевых продуктов.

ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

Поливиниловый спирт (ПВС) – это гранулированный или порошкообразный синтетический полимер кремового или беловатого цвета, безвкусный, без запаха, нетоксичный, биосовместимый, термостабильный, имеющий полукристаллическую или линейную структуру [97, 98]. Он обладает оптимальными оптическими свойствами, большой диэлектрической прочностью и способностью сохранять заряд [99]. Его механические, оптические и электрические свойства можно легко адаптировать путем легирования нанонаполнителями. ПВС доступен на рынке в различных сортах в зависимости от вязкости и степени гидролиза [99, 100].

Мономерная структура ПВС показана на схеме 7. Впервые он был синтезирован в 1924 г. Германом и Генелем путем омыления поливинилового эфира раствором гидроксида натрия, что привело к получению раствора ПВС [101]. Физико-химические и механические свойства ПВС определяются числом гидроксильных групп, присутствующих в полимере ПВС [102].

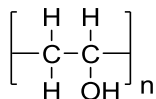


Схема 7
Scheme 7

ПВС не синтезируется путем полимеризации его структурного мономера (винилового спирта) из-за его нестабильной природы. Для коммерческого

производства ПВС основным сырьем является винилацетат. Проводится контролируемый частичный щелочной гидролиз (омыление) винилацетата, при этом сложноэфирная группа частично заменяется гидроксильной в среде водного раствора гидроксида натрия (схема 8).

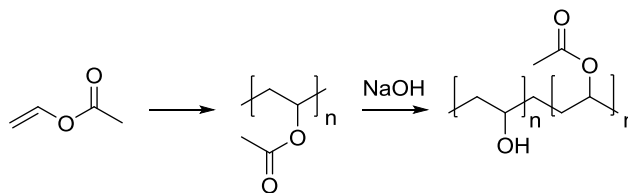


Схема 8
Scheme 8

Физические свойства ПВС, такие как плотность, кристалличность, пленкообразование, растворимость в воде, молярный объем, степень полимеризации, зависят от степени гидролиза, молекулярной массы и влажности [103]. ПВС является гибким, прочным и твердым полимером, а также обладает барьерными свойствами для кислорода и запахов. Чтобы предотвратить нарушение газопроницаемости ПВС, необходимо избегать воздействия влаги. Физическая модификация ПВС проводится путем кристаллизации, вследствие образования водородных связей между цепями ПВС.

Поливиниловый спирт привлек значительное внимание среди биопластиков благодаря своей биоразлагаемости [104, 105]. При этом ПВС обладает высокой прочностью на разрыв, биосовместимостью и хорошими газобарьерными свойствами [106-109]. Эти характеристики делают его очень ценным, особенно в секторе упаковки пищевых продуктов, где обеспечение высокого газового барьера с помощью активных или пассивных технологий имеет первостепенное значение для контроля газообмена и снижения явлений окисления пищевых продуктов [110-112].

ПВС обычно комбинируется в многослойные структуры путем нанесения покрытия валковым способом [113, 114], совместной экструзией [115, 116] и электропрядением [117, 118] с целью объединения газобарьерных, термостойких, печатных и антиоксидантных свойств [119-122]. Покрытия из ПВС позволяют функционализировать биоразлагаемые пленки-подложки простым и эффективным способом, придавая им улучшенные характеристики без изменения их перерабатываемых свойств [123, 124].

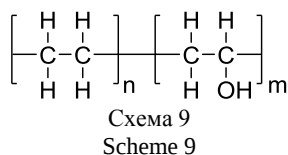
Несмотря на высокий газовый барьер, основными ограничениями ПВС являются его пло-

хия барьерные свойства для водяного пара. Вода пластифицирует полимерную матрицу, значительно влияя на поглощение и диффузию других газов и ослабляя структурную целостность. Это исключает использование ПВС в средах с высокой влажностью или при контакте с влажными продуктами питания [125, 126].

Покрывтия из поливинилового спирта обладают ультравысокими барьерными свойствами. Значения OTR полученных пленок составляют менее 0,1 см³/(м²·сут.). Благодаря своей биоразлагаемости, нетоксичности и простым методам получения барьерные слои из ПВС широко применяются в полимерной упаковке. Однако применение таких покрытий ограничивает растворимость поливинилового спирта в воде.

ЭТИЛЕНВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

Этиленвиниловый спирт (EVOH) представляет собой полукристаллический сополимер мономерных единиц этилена и винилового спирта [127]. Повторяющаяся единица EVOH имеет химическую структуру, показанную на схеме 9.



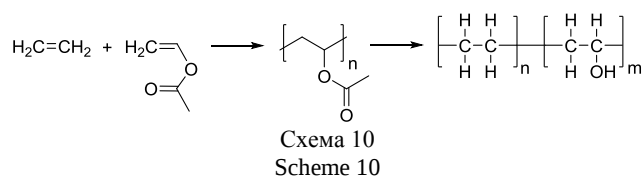
EVOH образуется в результате гидролиза сополимера этилена и винилацетата, в результате которого ацетатные группы превращаются в спиртовые. Цепи сополимера EVOH образованы статистически распределенными структурными единицами обоих мономеров [128].

Полиэтилен (ПЭ) представляет собой полукристаллический полимер гидрофобной природы, который обеспечивает превосходный барьер для воды, но чрезвычайно проницаем для кислорода и углекислого газа. Поливиниловый спирт (ПВС) представляет собой гидрофильный полукристаллический полимер с чрезвычайно низкой проницаемостью для газов, но растворимый в воде. Сополимер EVOH сочетает в себе гидрофобный характер полимеров на основе этилена и гидрофильное поведение ПВС [129].

Наличие гидроксильных групп в структуре полимерной цепи, замещающих эквивалентное количество атомов водорода в полиэтиленовой цепи, оказывает заметное влияние на пленки EVOH. Очень полярная OH-группа увеличивает межмолекулярные силы между полимерными цепями и в то же время делает полимер гидрофильным [130]. С

другой стороны, группа OH достаточно мала, чтобы полимер мог сохранять кристаллические характеристики полиэтилена, даже если он распределен в цепи случайным образом [131].

Коммерческое производство EVOH обычно представляет собой двухэтапный процесс, включающий свободнорадикальную полимеризацию с последующим омылением [132]. Виниловый спирт в свободном состоянии нестабилен, поэтому в процессе полимеризации вместо него используются этилен и винилацетат [133]. Ацетатные функциональные группы в сополимере поливинилацетата преобразуются в гидроксильные во время процесса омыления (схема 10).



Высокие барьерные свойства против кислорода и углекислого газа, химическая стойкость и сохранение вкуса и аромата упакованных продуктов позволили EVOH служить альтернативой использованию металлической алюминиевой фольги [134]. Пленки из EVOH демонстрируют высокую прозрачность, стойкость к маслам и растворителям, высокую жесткость и легкую обрабатываемость.

Кислородная стойкость EVOH зависит от степени кристалличности структуры. Так, при кристалличности 70% EVOH демонстрирует наилучшие барьерные свойства. Однако EVOH чувствителен к влаге из-за наличия гидроксильных групп и обычно используется в качестве барьерного покрытия с другими гидрофобными материалами [135-137]. Пленки EVOH не являются биоразлагаемыми, но было обнаружено, что смешивание с другими соединениями или сополимеризация с другими мономерами облегчает процесс биоразложения [138].

Соотношение этилена и винилового спирта в структуре EVOH влияет на барьерные и механические свойства, определяет способы переработки и конечного использования сополимера [139]. Сополимеры EVOH коммерчески доступны в составах с содержанием винилового спирта около 52-76% [140]. Сополимеры с более высоким содержанием винилового спирта приобретают свойства ПВС. Аналогично, сополимеры с более высоким содержанием этилена приобретают свойства ПЭ [141].

Состав сополимера EVOH также влияет на его способность поглощать воду. Сополимеры с

низким содержанием этилена поглощают больше воды, чем сополимеры с более высоким содержанием этилена [135]. Влагопоглощение происходит за счет образования водородных связей молекул воды с ОН-группами EVON. Соответственно, увеличение количества групп винилового спирта приводит к увеличению количества молекул воды, сорбированных сополимером [142].

Сополимеры EVON могут применяться для создания барьерного слоя в гибких и полужестких упаковках [143-145]. Обычно эти структуры получают путем совместной экструзии, однако для этого процесса требуется специальное оборудование, включающее многослойную соэкструзионную линию.

EVON не подвержен воздействию масел или органических растворителей и является отличным выбором для упаковки маслянистых продуктов, включая пищевые и минеральные масла [146-149]. Кроме того, EVON используется в производстве упаковки для промышленных химикатов и органических растворителей [150].

Гибкая упаковка с использованием EVON устойчива к атмосферным воздействиям. Цвет полимера не меняется под воздействием солнечного света, он не становится непрозрачным и не желтеет, изменения механических свойств незначительны [151].

EVON обладает высокой степенью прозрачности и создает очень четкие изображения благодаря высокому гляncу и минимальной дымке [152]. Нанесение EVON на внешнюю поверхность упаковки создает яркое свечение, которое улучшает внешний вид упаковки [153].

EVON обладает хорошими антистатическими свойствами. При нанесении в качестве поверхностного слоя он предотвращает прилипание пыли к упаковке и сохраняет ее чистой [154, 155].

Покрытия EVON по своим барьерным свойствам схожи с покрытиями на основе ПВХ и относятся к ультравысоким барьерам. Покрытия из EVON не токсичны, поэтому могут применяться в гибкой упаковке. Однако их, также как и покрытия на основе ПВХ, ограничивает гидрофильность. Для создания барьерного слоя на основе EVON требуется отдельная соэкструзионная линия, что также можно отнести к недостаткам таких покрытий.

ГИБРИДНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Органо-неорганические гибридные полимеры, как правило, синтезируются на основе кремнийорганических соединений и сочетают свойства

органических полимеров со свойствами силиконов и стеклоподобных материалов [156]. Такие нанокомпозиты имеют сильные ковалентные или ионно-ковалентные связи между неорганической и органической фазами [157]. Эти материалы сочетают в себе ключевые свойства своих компонентов: высокая прозрачность, твердость, химическая и термическая стабильность, прочность и гибкость [158].

В качестве исходных реагентов для синтеза кремнийорганических полимеров используются органоалкоксисиланы [159, 160]. В результате реакции конденсации по связям Si-O образуют неорганические сшитые структуры с необходимым набором функциональных групп (Схема 11) [161, 162]. Для повышения барьерных свойств в структуру сети кроме атома кремния вводят атомы титана и циркония [163, 164]. Благодаря контролю плотности неорганической и органической сети и введению определенных функциональных групп, можно изменять свойства материала в широком диапазоне [165-167].

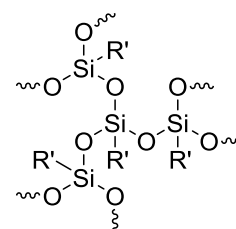


Схема 11
Scheme 11

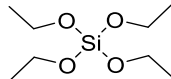
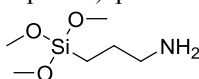
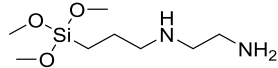
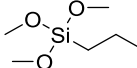
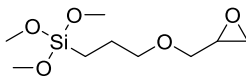
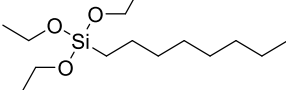
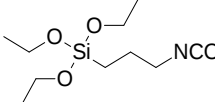
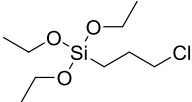
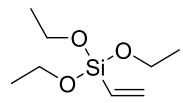
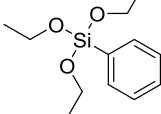
В качестве реагентов для синтеза кремнийорганических барьерных материалов обычно применяют алкоксиды металлов общего вида $M(OR)_n$ или $R'-M(OR)_{n-1}$, где M представляет собой металлический центр, n – степень окисления, OR – гидролизуемая группа, R' – функциональная группа, ковалентно связанная с металлическим центром [168-170]. В зависимости от того, является ли R' негидролизуемой группой или может реагировать сама с собой или с другими фрагментами, реагенты можно разделить на формователи и модификаторы сети (табл. 2) [171]. Для создания покрытия с оптимальными свойствами необходимо использовать сочетания реагентов из обеих групп.

Кремнийсодержащие органо-неорганические гибридные полимеры чаще всего получают с помощью золь-гель технологии [172, 173]. Это эффективный, универсальный, дешевый и более простой в использовании инструмент по сравнению с традиционными подходами органического синтеза [174, 175].

Таблица 2

Некоторые примеры алкоксидов кремния, используемых для синтеза гибридных органо-неорганических полимеров

Table 2. Some examples of silicon alkoxides used for the synthesis of hybrid organo-inorganic polymers

Формирователи сети	Модификаторы сети
Тетраэтоксисилан 	Диметоксидиметилсилан 
3-(Аминопропил)триметоксисилан 	Триметоксиметилсилан 
3-((2-Аминоэтиламино)пропил)триметоксисилан 	Триметокси(пропил)силан 
3-(Глицидилоксипропил)триметоксисилан 	Триэтокси(октил)силан 
3-(Триэтоксисилил)пропил изоцианат 	3-(Хлорпропил)триэтоксисилан 
Триэтоксивинилсилан 	Триэтоксифенилсилан 

Что касается покрытий с кислородобарьерными свойствами для использования в гибкой упаковке, то первые примеры относятся к концу 1990-х годов, когда был изобретен ORMOCER® (зарегистрированная торговая марка Fraunhofer Institute ISC, Германия) [176]. Технология включает в себя золь-гель синтез гибридного полимерного покрытия из кремнийорганических прекурсоров. Полученное покрытие может быть нанесено с помощью валков, распылением, погружением или центрифугированием.

Исследователи из Болонского университета использовали золь-гель синтез для разработки гибридных органо-неорганических покрытий специально для упаковки пищевых продуктов. Минелли и его коллеги разработали рецептуру с использованием тетраэтоксисилана, 3-изоцианатопропилтриэтоксисилана в качестве сеткообразователя и органомодифицированного Si-алкоксида [177]. Эти гибридные покрытия (0,7-1,0 мкм) были успешно использованы на пленке полиэтилена (45 мкм) [178].

Органо-неорганические полимеры хорошо сочетаются с другими барьерными покрытиями. Так, авторы [179] использовали поливиниловый спирт в качестве органической фазы в сочетании с тетраэтоксисиланом. Золь-гель покрытие наносилось на широко применяемые в гибкой упаковке пластиковые полимеры: полиэтилентерефталат, ориентированный полипропилен, литой полипропилен, полиэтилен низкой плотности.

Несмотря на плотную неорганическую сеть гибридного полимера, есть возможность сделать такие покрытия биоразлагаемыми. Это достигается за счет внедрения в структуру полимерной сети биоразлагаемых фрагментов или использования в качестве носителя биополимера [180].

Один из первых примеров кислородонепроницаемого биогибридного покрытия был представлен Иотти и его коллегами [181]. В этой работе поликапролактон и полилактид использовались в качестве компостируемой органической фазы возобновляемого происхождения, тетраэтоксисилан и 3-(триэтоксисилил)пропилизоцианат – в качестве

формирователей сети. Окончательные гибридные покрытия были нанесены на пленки полилактида, что позволило снизить OTR примерно на 48% по сравнению с исходным материалом.

В другой работе [182] Фаррис и его коллеги использовали пуллулан, полисахарид, вырабатываемый дрожжеподобными формами грибка *A. pullulans*, как органическую фазу, в сочетании с тетраэтоксисилоном. Полученные биогибридные покрытия были нанесены на ПЭТ-пленку, что дало снижение кислородопроницаемости на два порядка.

Исследователи из Fraunhofer Institute ISC (Германия) смогли внедрить в структуру ORMOCER® биоразлагаемый фрагмент гемицеллюлозы [13]. Функционализация таким фрагментом особенно интересна, поскольку гемицеллюлозы являются возобновляемым источником материала и часто являются сельскохозяйственными отходами [183, 184]. Синтезированное покрытие показало способность к биоразложению и хорошие барьерные свойства против кислорода.

Дополнительное преимущество кремнийорганических покрытий – возможность создания ультравысокого барьера при комбинации со слоем оксида алюминия или кремния. Нанесение нанослой осажденного оксида металла является распространенным методом создания барьерного слоя при производстве гибкой упаковки [185]. Нанослой металла за счет своей прозрачности и малой толщины является удобной заменой металлизации алюминием [186]. Однако в таких слоях часто присутствуют трещины, которые снижают барьер для кислорода [187]. При совместном применении гибридных полимерных покрытий и слоя осажденного оксида металла наблюдается значительное улучшение барьерных свойств, вплоть до ультрабарьерных значений [188].

Гибридные кремнийсодержащие покрытия являются удобной альтернативой привычным барьерным материалам. Синтез их золь-гель методом, как правило, осуществляется в мягких условиях. Мономеры для таких покрытий коммерчески доступны, а способы нанесения не требуют специального оборудования. Ультравысокого барьера можно добиться при совместном применении со слоем оксида кремния или оксида алюминия.

ВЫВОДЫ

Барьерные свойства описанных материалов и композитов на их основе приведены в табл. 1. Для сравнения в таблице также приведены значе-

ния OTR для используемых в гибкой упаковке материалов.

Из таблицы видно, что описанные барьерные материалы могут являться удобной и экологичной альтернативой металлизации и фольге. В случае, если для упаковки не требуется высокого барьера, можно применять пленки с использованием ПЭТ, ПВХ или нейлона. Для получения высокого и ультравысокого барьера можно использовать ламинаты с содержанием ПВС, EVON и гибридных полимеров.

При выборе барьерного слоя для гибкой упаковки необходимо учитывать особенности используемых материалов. К примеру, ПВС не рекомендуется использовать при высокой влажности, а ПВХ для упаковки пищевых продуктов.

Несмотря на определенную сложность получения некоторых барьерных материалов, методы их получения постоянно развиваются и покрытия на их основе становятся все более коммерчески доступны [189].

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Lee D.S., Robertson G.L.** Interactive influence of decision criteria, packaging film, storage temperature and humidity on shelf life of packaged dried vegetables. *Food Packag. Shelf Life*. 2021. V. 28. P. 100674. DOI: 10.1016/j.fpsl.2021.100674.
2. **Gaikwad K.K., Singh S., Lee Y.S.** Oxygen scavenging films in food packaging. *Environ. Chem. Lett.* 2018. V. 16. P. 523-538. DOI: 10.1007/s10311-018-0705-z.
3. **Sid S., Mor R.S., Kishore A., Sharanagat V.S.** Bio-sourced polymers as alternatives to conventional food packaging materials: A review. *Trends Food Sci. Technol.* 2021. V. 115. P. 87-104. DOI: 10.1016/j.tifs.2021.06.026.
4. **Lamberti M., Escher F.** Aluminium foil as a food packaging material in comparison with other materials. *Food Rev. Int.* 2007. V. 23. P. 407-433. DOI: 10.1080/87559120701593830.
5. **Geueke B., Groh K., Muncke J.** Food packaging in the circular economy: Overview of chemical safety aspects for commonly used materials. *J. Clean Prod.* 2018. V. 193. P. 491-505. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.05.005.
6. **Silva N., Pålsson H.** Industrial packaging and its impact on sustainability and circular economy: A systematic literature review. *J. Clean Prod.* 2022. V. 333. P. 130165. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.130165.
7. **Marangoni Júnior L., Coltro L., Dantas F.B.H., Vieira R.P.** Research on Food Packaging and Storage. *Coatings*. 2022. V. 12. P. 1714. DOI: 10.3390/coatings12111714.
8. **Lase I.S., Bashirgonbadi A., van Rhijn F.** Material flow analysis and recycling performance of an improved mechanical recycling process for post-consumer flexible plastics.

- Waste Manag.* 2022. V. 153. P. 249-263. DOI: 10.1016/j.wasman.2022.09.002.
9. **Marangoni Júnior L., Ito D., Ribeiro S.M.L., Silva M.G. da, Alves R.M.V.** Stability of β -carotene rich sweet potato chips packed in different packaging systems. *LWT*. 2018. V. 92. P. 442-450. DOI: 10.1016/j.lwt.2018.02.066.
 10. **Dey A., Neogi S.** Oxygen scavengers for food packaging applications: A review. *Trends Food Sci. Technol.* 2019. V. 90. P. 26-34. DOI: 10.1016/j.tifs.2019.05.013.
 11. **Yildirim S., Röcker B., Rüegg N., Lohwasser W.** Development of Palladium-based Oxygen Scavenger: Optimization of Substrate and Palladium Layer Thickness. *Pack. Technol. Sci.* 2015. V. 28. P. 710-718. DOI: 10.1002/pts.2134.
 12. **Faas N., Röcker B., Smrke S., Yeretizian C., Yildirim S.** Prevention of lipid oxidation in linseed oil using a palladium-based oxygen scavenging film. *Food Packag. Shelf Life*. 2020. V. 24. P. 100488. DOI: 10.1016/j.fpsl.2020.100488.
 13. **Emmert K., Amberg-Schwab S., Braca F., Bazzichi A., Cecchi A., Somorowsky F.** BioORMOCER® – compostable functional barrier coatings for food packaging. *Polymers*. 2021. V. 13. P. 1257. DOI: 10.3390/polym13081257.
 14. **Amberg-Schwab S.** Functional Barrier Coatings on the Basis of Hybrid Polymers. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. 2016. P. 1-21. DOI: 10.1007/978-3-319-19454-7_72-1.
 15. **Tyagi P., Salem K.S., Hubbe M.A., Pal L.** Advances in barrier coatings and film technologies for achieving sustainable packaging of food products – A review. *Trends Food Sci. Technol.* 2021. V. 115. P. 461-485. DOI: 10.1016/j.tifs.2021.06.036.
 16. **Sivalingam V., Jayaraj J., Paul S.H.J.** Measuring flow rate and purity in portable oxygen concentrators. *Bul. Natl. Res. Cent.* 2024. V. 48. P. 58. DOI: 10.1186/s42269-024-01209-y.
 17. **Nisticò R.** Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. *Polym. Test.* 2020. V. 90. P. 106707. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106707.
 18. **Panowicz R., Konarzewski M., Durejko T.** Properties of polyethylene terephthalate (Pet) after thermo-oxidative aging. *Materials*. 2021. V. 14. P. 3833. DOI: 10.3390/ma14143833.
 19. **Jaime S.B.M., Alves R.M.V., Bócoli P.F.J.** Moisture and oxygen barrier properties of glass, PET and HDPE bottles for pharmaceutical products. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2022. V. 71. P. 9. DOI: 10.1016/j.jddst.2022.103330.
 20. **Sato K., Sprengel W.** Element-specific study of local segmental dynamics of polyethylene terephthalate upon physical aging. *J. Chem. Phys.* 2012. V. 137. P. 104906. DOI: 10.1063/1.4751553.
 21. **Crippa M., Morico B.** PET depolymerization: A novel process for plastic waste chemical recycling. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2019. V. 179. P. 215-229. DOI: 10.1016/B978-0-444-64337-7.00012-4.
 22. **Dang Y., Luo X., Wang F., Li Y.** Value-added conversion of waste cooking oil and post-consumer PET bottles into biodiesel and polyurethane foams. *Waste Manag.* 2016. V. 52. P. 360-366. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.03.054.
 23. **Nait-Ali L.K., Colin X., Bergeret A.** Kinetic analysis and modelling of PET macromolecular changes during its mechanical recycling by extrusion. *Polym. Degrad. Stab.* 2011. V. 96. P. 236-246. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.11.004.
 24. **Qin Y., Qu M., Kaschta J., Schubert D.W.** Comparing recycled and virgin poly (ethylene terephthalate) melt-spun fibres. *Polym. Test.* 2018. V. 72. P. 364-371. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2018.10.028.
 25. **Brems A., Baeyens J., Vandecasteele C., Dewil R.** Polymeric cracking of waste polyethylene terephthalate to chemicals and energy. *J. Air. Waste. Manag. Assoc.* 2011. V. 61. P. 721-731. DOI: 10.3155/1047-3289.61.7.721.
 26. **Pang J., Zheng M., Sun R., Wang A., Wang X., Zhang T.** Synthesis of ethylene glycol and terephthalic acid from biomass for producing PET. *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 342-359. DOI: 10.1039/c5gc01771h.
 27. **Han Z., Rong L., Wu J., Zhang L., Wang Z., Ding K.** Catalytic hydrogenation of cyclic carbonates: A practical approach from CO₂ and epoxides to methanol and diols. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2012. V. 51. P. 13218-13222. DOI: 10.1002/anie.201207781.
 28. **Dong K., Elangovan S., Sang R.** Selective catalytic two-step process for ethylene glycol from carbon monoxide. *Nat. Commun.* 2016. V. 7. P. 12075. DOI: 10.1038/ncomms12075.
 29. **Luo N., Ji Y., Mao Y., Zhang B.** Syn-gas-based mono ethylene glycol synthesis in Pujing Chemical. *Appl. Petrochem. Res.* 2012. V. 2. P. 23-26. DOI: 10.1007/s13203-012-0012-8.
 30. **Gaffney A.M., Leonard J.J., Sofranko J.A., Sun H.N.** Heterogeneous catalyst for alcohol oxycarbonylation to dialkyl oxalates. *J. Catal.* 1984. V. 90. P. 261-269. DOI: 10.1016/0021-9517(84)90254-9.
 31. **Li M., Ruddy T., Fahey D., Busch D.H., Subramaniam B.** Terephthalic acid production via greener spray process: Comparative economic and environmental impact assessments with mid-century process. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2014. V. 2. P. 823-835. DOI: 10.1021/sc4004778.
 32. **Tomás R.A.F., Bordado J.C.M., Gomes J.F.P.** P-xylene oxidation to terephthalic acid: A literature review oriented toward process optimization and development. *Chem. Rev.* 2013. V. 113. P. 7421-7469. DOI: 10.1021/cr300298j.
 33. **Liu T., Gu X., Wang J., Feng L.** Modeling and analysis of new reactor concepts for poly(ethylene terephthalate) esterification process. *Chem. Eng. Process.* 2019. V. 135. P. 217-226. DOI: 10.1016/j.cep.2018.12.002.
 34. **De Vos L., Van de Voorde B., Van Daele L., Dubrueel P., Van Vlierberghe S.** Poly(alkylene terephthalate)s: From current developments in synthetic strategies towards applications. *Eur. Polym. J.* 2021. V. 161. P. 110840. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110840.
 35. **Adibi A., Trinh B.M., Mekonnen T.H.** Recent progress in sustainable barrier paper coating for food packaging applications. *Prog. Org. Coatings*. 2023. V. 181. P. 107566. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.107566.
 36. **Yun S., Jung J., Jun S., Jeong J., Moon Y.H., Kim J.H.** Constitutive and Fracture Modeling of Biaxially Oriented Polyethylene Terephthalate Film and Its Application to Polymer-Coated Sheet Metal Forming. *J. Manuf. Sci. Eng. Trans. ASME*. 2021. V. 143. P. 1-22. DOI: 10.1115/1.4049190.
 37. **Chevalier L., Luo Y.M., Nguyen T.T., Attar H.** Multiscale framework for estimation of induced elastic properties of Polyethylene terephthalate after biaxial elongation. *Mech. Mater.* 2024. V. 192. P. 104962. DOI: 10.1016/j.mechmat.2024.104962.
 38. **Hornak J., Kadlec P., Kopřiva J., Polanský R.** Dielectric, structural and mechanical properties of thermally aged biaxially oriented polymeric substrates for flexible electronics. *Polym. Degrad. Stab.* 2022. V. 199. P. 109906. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.109906.
 39. **Burgos Pintos P., Sanz de León A., Molina S.I.** Large format additive manufacturing of polyethylene terephthalate (PET) by material extrusion. *Addit. Manuf.* 2024. V. 79. P. 103908. DOI: 10.1016/j.addma.2023.103908.
 40. **Dombre C., Marais S., Chappey C., Lixon-Buquet C., Chaliier P.** The behaviour of wine aroma compounds related to structure and barrier properties of virgin, recycled and active PET membranes. *J. Memb. Sci.* 2014. V. 463. P. 215-225. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.03.066.

41. **Liu R.Y.F., Hu Y.S., Schiraldi D.A., Hiltner A., Baer E.** Crystallinity and oxygen transport properties of PET bottle walls. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. V. 94. P. 671-677. DOI: 10.1002/app.20905.
42. **Winnacker M.** Polyamides and their functionalization: Recent concepts for their applications as biomaterials. *Biomater. Sci.* 2017. V. 5. P. 230-235. DOI: 10.1039/c7bm00160f.
43. **Ding Y., Qiu Y., Cai K.** High performance n-type Ag₂Se film on nylon membrane for flexible thermoelectric power generator. *Nat. Commun.* 2019. V. 10. P. 841. DOI: 10.1038/s41467-019-08835-5.
44. **Shakiba M., Rezvani Ghomi E., Khosravi F.** Nylon – A material introduction and overview for biomedical applications. *Polym. Adv. Technol.* 2021. V. 32. P. 3368-3383. DOI: 10.1002/pat.5372.
45. **Winnacker M., Rieger B.** Biobased Polyamides: Recent Advances in Basic and Applied Research. *Macromol. Rapid Commun.* 2016. V. 37. P. 1391-1413. DOI: 10.1002/marc.201600181.
46. **Coates G.W., Getzler Y.D.Y.L.** Chemical recycling to monomer for an ideal, circular polymer economy. *Nat. Rev. Mater.* 2020. V. 5. P. 3270-3276. DOI: 10.1038/s41578-020-0190-4.
47. **Winnacker M., Beringer A.J.G., Gronauer T.F.** Polyamide/PEG Blends as Biocompatible Biomaterials for the Convenient Regulation of Cell Adhesion and Growth. *Macromol. Rapid Commun.* 2019. V. 40. P. e1900091. DOI: 10.1002/marc.201900091.
48. **Bigham A., Foroughi F., Rezvani Ghomi E., Rafienia M., Neisiany R.E., Ramakrishna S.** The journey of multifunctional bone scaffolds fabricated from traditional toward modern techniques. *Bio-Des. Manuf.* 2020. V. 3. P. 281-306. DOI: 10.1007/s42242-020-00094-4.
49. **Aparna S., Purnima D., Adusumalli R.B.** Review on Various Compatibilizers and its Effect on Mechanical Properties of Compatibilized Nylon Blends. *Polym – Plast. Technol. Eng.* 2017. V. 56. P. 617-634. DOI: 10.1080/03602559.2016.1233280.
50. **Hu R., Li M., Shen T.** A sustainable process to 100% bio-based nylons integrated chemical and biological conversion of lignocellulose. *Green Energy Environ.* 2024. V. 9. P. 390-402. DOI: 10.1016/j.gee.2022.11.004.
51. **Nguyen T.N.M., Yoo D.Y., Kim J.J.** Cementitious material reinforced by carbon nanotube-Nylon 66 hybrid nanofibers: Mechanical strength and microstructure analysis. *Mater Today Commun.* 2020. V. 23. P. 100845. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2019.100845.
52. **Nguyen T.N.M., Moon J., Kim J.J.** Microstructure and mechanical properties of hardened cement paste including Nylon 66 nanofibers. *Constr. Build. Mater.* 2020. V. 232. P. 117134. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117134.
53. **Owlia E., Shaikhzadeh Najar S., Tavana R.** Experimental and macro finite element modeling studies on conformability behavior of woven nylon 66 composite reinforcement. *J. Text. Inst.* 2020. V. 111. P. 1-8. DOI: 10.1080/00405000.2019.1670923.
54. **Kim D.K., Lee A.S., Baek B.K., Song K.H., Hong S.M., Koo C.M.** PPE/Nylon 66 Blends with High Mechanical Toughness and Flame Retardancy. *Macromol. Res.* 2020. V. 28. P. 1-7. DOI: 10.1007/s13233-020-8022-3.
55. **Choudhari D.S., Kakhandki V.J.** Comprehensive study and analysis of mechanical properties of chopped carbon fibre reinforced nylon 66 composite materials. *Mater. Today: Proceed.* 2020. V. 44. P. 4596-4601. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.10.828.
56. **Xiang C., Etrick N.R., Frey M.W., Norris E.J., Coats J.R.** Structure and properties of polyamide fabrics with insect-repellent functionality by electrospinning and oxygen plasma-treated surface coating. *Polymers.* 2020. V. 12. P. 2196. DOI: 10.3390/POLYM12102196.
57. **Zhou L.Y., Fu J., He Y.** A Review of 3D Printing Technologies for Soft Polymer Materials. *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. P. 2000187. DOI: 10.1002/adfm.202000187.
58. **Ghomi E.R., Khosravi F., Mossayebi Z.** The Flame Retardancy of Polyethylene Composites: From Fundamental Concepts to Nanocomposites. *Molecules.* 2020. V. 25. P. 5157. DOI: 10.3390/molecules25215157.
59. **Sato H., Ohtani H., Harada R., Tsuge S., Kato M., Usuki A.** Polymer/silicate interaction in nylon 6-clay hybrid studied by temperature programmed pyrolysis techniques. *Polym. J.* 2006. V. 38. P. 171-177. DOI: 10.1295/polymj.38.171.
60. **Ali M.G., Mousa H.M., Blaudez F.** Dual nanofiber scaffolds composed of polyurethane- gelatin/nylon 6- gelatin for bone tissue engineering. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2020. V. 597. P. 124817. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.124817.
61. **Castelvetto V., Corti A., Ceccarini A., Petri A., Vinciguerra V.** Nylon 6 and nylon 6,6 micro- and nanoplastics: A first example of their accurate quantification, along with polyester (PET), in wastewater treatment plant sludges. *J. Hazard Mater.* 2021. V. 407. P. 124364. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124364.
62. **Krishna S., Patel C.M.** Computational and experimental study of mechanical properties of Nylon 6 nanocomposites reinforced with nanomilled cellulose. *Mech. Mater.* 2020. V. 143. P. 103318. DOI: 10.1016/j.mechmat.2020.103318.
63. **Ma Y., Jin S., Yokozeki T.** Effect of hot water on the mechanical performance of unidirectional carbon fiber-reinforced nylon 6 composites. *Compos. Sci. Technol.* 2020. V. 200. P. 108426. DOI: 10.1016/j.compscitech.2020.108426.
64. **Tokiwa Y., Calabia B.P., Ugwu C.U., Aiba S.** Biodegradability of plastics. *Int. J. Mol. Sci.* 2009. V. 10. P. 3722-3742. DOI: 10.3390/ijms10093722.
65. **Liu F., Wang Z., Liu D., Li J.** Curing of diglycidyl ether of bisphenol-A epoxy resin using a poly(aryl ether ketone) bearing pendant carboxyl groups as macromolecular curing agent. *Polym. Int.* 2009. V. 58. P. 912-918. DOI: 10.1002/pi.2612.
66. **Jing W., Hui C., Qiong W., Hongbo L., Zhanjun L.** Surface modification of carbon fibers and the selective laser sintering of modified carbon fiber/nylon 12 composite powder. *Mater. Des.* 2017. V. 116. P. 253-260. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.12.037.
67. **Mostafa K.G., Montemagno C., Qureshi A.J.** Strength to cost ratio analysis of FDM Nylon 12 3D Printed Parts. *Procedia Manuf.* 2018. V. 26. P. 753-762. DOI: 10.1016/j.promfg.2018.07.086.
68. **Hui C., Qingyu C., Jing W., Xiaohong X., Hongbo L., Zhanjun L.** Interfacial enhancement of carbon fiber/nylon 12 composites by grafting nylon 6 to the surface of carbon fiber. *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 441. P. 538-545. DOI: 10.1016/j.apusc.2018.01.158.
69. **Ryšánek P., Malý M., Čapková P.** Antibacterial modification of nylon-6 nanofibers: structure, properties and antibacterial activity. *J. Polym. Res.* 2017. V. 24. P. 208. DOI: 10.1007/s10965-017-1365-6.
70. **Singh R., Kumar R., Ranjan N., Penna R., Fraternali F.** On the recyclability of polyamide for sustainable composite structures in civil engineering. *Compos. Struct.* 2018. V. 184. P. 704-713. DOI: 10.1016/j.compstruct.2017.10.036.
71. **Guo X., Liu L., Feng H., Li D., Xia Z., Yang R.** Flame Retardancy of Nylon 6 Fibers: A Review. *Polymers.* 2023. V. 15. P. 2161. DOI: 10.3390/polym15092161.
72. **Ferrari D., Sanguineti A., Mirenda M., Vanderveken Y.** Compatibility of polyvinylidene chloride with mechanical recycling of polyolefins. *Prog. Rubber, Plast. Recycl. Technol.* 2023. V. 39. P. 264-280. DOI: 10.1177/14777606231152268.
73. **Lewandowski K., Skórczewska K.** A Brief Review of Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Recycling. *Polymers.* 2022. V. 14. P. 3035. DOI: 10.3390/polym14153035.

74. **Huang J., Li X., Zeng G., Cheng X., Tong H., Wang D.** Thermal decomposition mechanisms of poly(vinyl chloride): A computational study. *Waste Manag.* 2018. V. 76. P. 483-496. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.03.033.
75. **Roosen M., Mys N., Kusenbergh M.** Detailed Analysis of the Composition of Selected Plastic Packaging Waste Products and Its Implications for Mechanical and Thermochemical Recycling. *Environ. Sci. Technol.* 2020. V. 54. P. 13282-13293. DOI: 10.1021/acs.est.0c03371.
76. **Veksha A., Giannis A., Oh W. Da, Chang V.W.C., Lisak G.** Upgrading of non-condensable pyrolysis gas from mixed plastics through catalytic decomposition and dechlorination. *Fuel Process Technol.* 2018. V. 170. P. 13-20. DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.10.019.
77. **Ferrari D., Radice S., Sciarrillo V.** PVDC multilayer films: Chemical recycling by means of catalytic conversion into aromatics (BTX). *Sustain. Chem. Environ.* 2023. V. 2. P. 100010. DOI: 10.1016/j.scenv.2023.100010.
78. **Radice S., Ferrari D., Millefanti S., Gregori M.** PVDC multilayer sorting challenge: A spectroscopy study and on field application. *Sustain. Chem. Environ.* 2025. V. 9. P. 100188. DOI: 10.1016/J.SCENV.2024.100188.
79. **Ait-Touchente Z., Khellaf M., Raffin G., Lebaz N., Elaissari A.** Recent advances in polyvinyl chloride (PVC) recycling. *Polym. Adv. Technol.* 2024. V. 35. P. hal-04267777f. DOI: 10.1002/pat.6228.
80. **Zhao F., Yin Y., Zhang D.** Preparation and characterization of novel thermal-stable vinylidene chloride-methyl acrylate-glycidyl methacrylate copolymer. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 2017. V. 22. P. 338-347. DOI: 10.1080/1023666X.2017.1295596.
81. **Liu Y., Yang L., Zhang R.** Preparation and properties of thermal yellowing resistant polyvinylidene chloride resin. *Adv. Compos. Hybrid Mater.* 2025. V. 8. P. 15. DOI: 10.1007/s42114-024-01092-1.
82. **Li J., Hong C., Zhang H.** Fabrication of self-cross-linking silicified polyvinylidene chloride emulsions with core-shell structure and its film properties. *Polym. Bull.* 2024. V. 81. P. 1-23. DOI: 10.1007/s00289-023-04779-5.
83. **Liu M., Li J., Hong C.** Synthesis and characterization of organo-silicon functionalized water-based polyvinylidene chloride emulsion with core-shell structure. *Mater. Today Commun.* 2024. V. 39. P. 108548. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2024.108548.
84. **Lin Z.Z., Wang Y., Wu Y., Yang X.B., Chen Y., Li H.C.** Sensitive room-temperature phosphorescence for luminometric and visual monitoring of the dynamic evolution of acrylate-vinylidene chloride copolymers. *Spectrochim. Acta – Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2023. V. 286. P. 122016. DOI: 10.1016/j.saa.2022.122016.
85. **Wang L., Yi J.M., Zhang D.Q., Wang M., Peng X.H.** Effect of CaSt2/ESO thermal stabilizers on the preparation, thermal stability, and thermal stability mechanism of self-made vinylidene chloride-methyl acrylate copolymer resin film. *J. Appl. Polym. Sci.* 2022. V. 139. P. e52688. DOI: 10.1002/app.52688.
86. **Okada T., Sutoh S., Sejima K., Tomohara H., Mishima S.** A useful method for thorough dehydrochlorination of Poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride) using Zinc(II) oxide. *Polym. Degrad. Stab.* 2020. V. 171. P. 109040. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.109040.
87. **Xiao X., Zeng Z., Xiao S.** Behavior and products of mechano-chemical dechlorination of polyvinyl chloride and poly(vinylidene chloride). *J. Hazard Mater.* 2008. V. 151. P. 118-124. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.067.
88. **Wang X., Song M., Liu S., Wu S., Thu A.M.** Analysis of phthalate plasticizer migration from PVDC packaging materials to food simulants using molecular dynamics simulations and artificial neural network. *Food Chem.* 2020. V. 317. P. 126465. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.126465.
89. **Garnier J., Dufils P.E., Vinas J., Vanderveken Y., Van Herk A., Lacroix-Desmazes P.** Synthesis of poly(vinylidene chloride)-based composite latexes by emulsion polymerization from epoxy functional seeds for improved thermal stability. *Polym. Degrad. Stab.* 2012. V. 97. P. 170-177. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.019.
90. **Akkamma M.B., Lobo B.** Optical properties of UV-C irradiated polyvinylidene chloride films. *Radiat. Phys. Chem.* 2023. V. 212. P. 111182. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2023.111182.
91. **Wang Y., Li C., Zhang X.** Poly(vinylidene chloride)/Poly(chlorotrifluoroethylene-co-acrylates) Composite Latex Coating Cured at Room Temperature Showing an Excellent Corrosion Resistance. *Chem. Select.* 2020. V. 5. P. 6278-6284. DOI: 10.1002/slct.202000651.
92. **Liu J., Goss J., Calverley T.** Self-standing permselective CMS membrane from melt extruded PVDC. *J. Memb. Sci.* 2020. V. 615. P. 118554. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118554.
93. **Delafresnaye L., Dugas P.Y., Dufils P.E.** Synthesis of clay-armored poly(vinylidene chloride-: Co -methyl acrylate) latexes by Pickering emulsion polymerization and their film-forming properties. *Polym. Chem.* 2017. V. 8. P. 6217-6232. DOI: 10.1039/c7py00902j.
94. **Rodrigues J.B., Brunelli K., De Luca Sarantopoulos C.I.G., De Oliveira L.M.** Properties of barrier shrink bags made with EVOH and polyamide for fresh beef meat preservation. *Polimeros.* 2018. V. 28. P. 1-6. DOI: 10.1590/0104-1428.04516.
95. **Li Z., Tian C., Yu S., Lin X., Liang S., Wang J.** Construction of durable polyurea/polyvinylidene chloride composite film with high water vapor barrier property. *Thin Solid Films.* 2022. V. 752. P. 139253. DOI: 10.1016/j.tsf.2022.139253.
96. **Liu Y., Zhu Y., Yuan S.** Crystalline polyvinylidene chloride embedded in epoxy composite coating for oxygen gas barrier and anti-corrosion. *Chem. Eng. J.* 2023. V. 474. P. 145848. DOI: 10.1016/j.cej.2023.145848.
97. **Abdullah Z.W., Dong Y., Davies I.J., Barbhuiya S.** PVA, PVA Blends, and Their Nanocomposites for Biodegradable Packaging Application. *Polym. – Plast. Technol. Eng.* 2017. V. 56. P. 1307-1344. DOI: 10.1080/03602559.2016.1275684.
98. **Ye M., Mohanty P., Ghosh G.** Morphology and properties of poly vinyl alcohol (PVA) scaffolds: Impact of process variables. *Mater. Sci. Eng. C.* 2014. V. 42. P. 289-294. DOI: 10.1016/j.msec.2014.05.029.
99. **Saini I., Sharma A., Dhiman R., Aggarwal S., Ram S., Sharma P.K.** Grafted SiC nanocrystals: For enhanced optical, electrical and mechanical properties of polyvinyl alcohol. *J. Alloys. Compd.* 2017. V. 714. P. 172-180. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.04.183.
100. **Aslam M., Kalyar M.A., Raza Z.A.** Fabrication of reduced graphene oxide nanosheets doped PVA composite films for tailoring their opto-mechanical properties. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2017. V. 123. P. 424. DOI: 10.1007/s00339-017-1035-x.
101. **Ben Halima N.** Poly(vinyl alcohol): Review of its promising applications and insights into biodegradation. *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 9823-39832. DOI: 10.1039/c6ra05742j.
102. **Aslam M., Kalyar M.A., Raza Z.A.** Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 2018. V. 58. P. 2119-2132. DOI: 10.1002/pen.24855.
103. **Gaaz T.S., Sulong A.B., Akhtar M.N.** Properties and applications of polyvinyl alcohol, halloysite nanotubes and their

- nanocomposites. *Molecules*. 2015. V. 20. P. 22833-22847. DOI: 10.3390/molecules201219884.
104. **Julinová M., Vaňharová L., Jurča M.** Water-soluble polymeric xenobiotics – Polyvinyl alcohol and polyvinylpyrrolidone – And potential solutions to environmental issues: A brief review. *J. Environ. Manage.* 2018. V. 228. P. 213-222. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.09.010.
105. **Kawai F., Hu X.** Biochemistry of microbial polyvinyl alcohol degradation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2009. V. 84. P. 227-237. DOI: 10.1007/s00253-009-2113-6.
106. **Apicella A., Barbato A., Garofalo E., Incarnato L., Scarfato P.** Effect of PVOH/PLA + Wax Coatings on Physical and Functional Properties of Biodegradable Food Packaging Films. *Polymers*. 2022. V. 14. P. 935. DOI: 10.3390/polym14050935.
107. **Chuapontat N., Ueda T., Ishigami A., Kurose T., Ito H.** Morphology, thermal and mechanical properties of co-continuous porous structure of PLA/PVA blends by phase separation. *Polymers*. 2020. V. 12. P. 1083. DOI: 10.3390/POLYM12051083.
108. **Shi B., Wideman G., Wang J.H.** Improving the processability of water-soluble films based on filled thermoplastic polyvinyl alcohol. *Int. Polym. Process.* 2012. V. 27. P. 231-236. DOI: 10.3139/217.2517.
109. **Suganthi S., Vignesh S., Kalyana Sundar J., Raj V.** Fabrication of PVA polymer films with improved antibacterial activity by fine-tuning via organic acids for food packaging applications. *Appl. Water Sci.* 2020. V. 10. P. 100. DOI: 10.1007/s13201-020-1162-y.
110. **Leneveu-Jenvrin C., Apicella A., Bradley K.** Effects of maturity level, steam treatment, or active packaging to maintain the quality of minimally processed mango (*Mangifera indica* cv. José). *J. Food Process Preserv.* 2021. V. 45. P. e15600. DOI: 10.1111/jfpp.15600.
111. **Apicella A., Scarfato P., Di Maio L., Incarnato L.** Oxygen absorption data of multilayer oxygen scavenger-polyester films with different layouts. *Data Br.* 2018. V. 19. P. 1530-1536. DOI: 10.1016/j.dib.2018.06.024.
112. **Florit F., Fiorati A., Ghisoni F., Pozzoli G., Rota R., De Nardo L.** Development of a generalised equilibrium modified atmosphere model and its application to the Taleggio cheese. *J. Food. Eng.* 2022. V. 315. P. 110765. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2021.110765.
113. **Shen Z., Kwon S., Oh K., Abhari A.R., Lee H.L.** Facile fabrication of hydrophobic cellulosic paper with good barrier properties via PVA/AKD dispersion coating. *Nord. Pulp Pap Res. J.* 2019. P. 516-524. DOI: 10.1515/npprj-2019-0040.
114. **Yue S., Wang S., Han D.** Polyvinyl Alcohol/Montmorillonite Nanocomposite Coated Biodegradable Films with Outstanding Barrier Properties. *ES Mater. Manuf.* 2023. V. 20. P. 834. DOI: 10.30919/esmm5f834.
115. **Anukiruthika T., Sethupathy P., Wilson A., Kashampur K., Moses J.A., Anandharamakrishnan C.** Multilayer packaging: Advances in preparation techniques and emerging food applications. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2020. V. 19. P. 1156-1186. DOI: 10.1111/1541-4337.12556.
116. **Andrade J., González-Martínez C., Chiralt A.** Antimicrobial PLA-PVA multilayer films containing phenolic compounds. *Food Chem.* 2022. V. 375. P. 131861. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.131861.
117. **Ullah S., Hashmi M., Shi J., Kim I.S.** Fabrication of Electrospun PVA/Zein/Gelatin Based Active Packaging for Quality Maintenance of Different Food Items. *Polymers*. 2023. V. 15. P. 2538. DOI: 10.3390/polym15112538.
118. **Ge L., Zhao Y.S., Mo T., Li J.R., Li P.** Immobilization of glucose oxidase in electrospun nanofibrous membranes for food preservation. *Food Control*. 2012. V. 26. P. 188-193. DOI: 10.1016/j.foodcont.2012.01.022.
119. **Suhag A., Biswas K., Singh S., Kulshreshtha A.** Crosslinking effect on polyvinyl alcohol resin for barrier properties of barrier biaxial orientation films. *Prog. Org. Coatings*. 2022. V. 163. P. 106662. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106662.
120. **Pan Q., Zhou C., Yang Z.** Preparation and characterization of functionalized chitosan/polyvinyl alcohol composite films incorporated with cinnamon essential oil as an active packaging material. *Int. J. Biol. Macromol.* 2023. V. 235. P. 123914. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123914.
121. **Nguyen S. Van, Lee B.K.** Multifunctional nanocomposite based on polyvinyl alcohol, cellulose nanocrystals, titanium dioxide, and apple peel extract for food packaging. *Int. J. Biol. Macromol.* 2023. V. 227. P. 551-563. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.12.073.
122. **Kim H., Panda P.K., Sadeghi K., Seo J.** Poly (vinyl alcohol)/hydrothermally treated tannic acid composite films as sustainable antioxidant and barrier packaging materials. *Prog. Org. Coatings*. 2023. V. 174. P. 107305. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.107305.
123. **Gigante V., Panariello L., Coltelli M.B.** Liquid and solid functional bio-based coatings. *Polymers*. 2021. V. 13. P. 3640. DOI: 10.3390/polym13213640.
124. **Apicella A., Scarfato P., Di Maio L., Incarnato L.** Sustainable Active PET Films by Functionalization With Antimicrobial Bio-Coatings. *Front. Mater.* 2019. V. 6. DOI: 10.3389/fmats.2019.00243.
125. **Janjarasskul T., Tananuwong K., Phupoksakul T., Thaiphanit S.** Fast dissolving, hermetically sealable, edible whey protein isolate-based films for instant food and/or dry ingredient pouches. *LWT*. 2020. V. 134. P. 110102. DOI: 10.1016/j.lwt.2020.110102.
126. **Mesgari M., Aalami A.H., Sathyapalan T., Sahebkar A.** A Comprehensive Review of the Development of Carbohydrate Macromolecules and Copper Oxide Nanocomposite Films in Food Nanopackaging. *Bioinorg. Chem. Appl.* 2022. V. 2022. DOI: 10.1155/2022/7557825.
127. **Mokwena K.K., Tang J.** Ethylene Vinyl Alcohol: A Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2012. V. 52. P. 640-650. DOI: 10.1080/10408398.2010.504903.
128. **Hajinezhad S., Razavizadeh B.M., Niazmand R., Ghasemi I.** Antimicrobial, mechanical, and physicochemical properties of ethylene vinyl alcohol (EVOH) extruded films blended with propolis. *Int. J. Food Prop.* 2020. V. 23. P. 2020-2032. DOI: 10.1080/10942912.2020.1840388.
129. **Dargahi A., Runka J., Hammami A., Naguib H.E.** High-Temperature Multilayer Composite Films of Polyethylene/Ethylene Vinyl Alcohol with Enhanced Flexural Moduli and Gas Barrier Properties. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2024. V. 6. P. 9817-9828. DOI: 10.1021/acsapm.4c01666.
130. **Zainal Abedin N.H., Schiessl S., Langowski H.C.** Buckling Resistance and Its Effect on the Gas Barrier of Composite Coating Layers Based on Polyvinyl Alcohol and Montmorillonite. *Coatings*. 2024. V. 14. P. 1578. DOI: 10.3390/coatings14121578.
131. **Prykhodko Y., Martin A., Oulyadi H., Marais S., Fatyeyeva K.** Polymer EVA-OH membrane with improved water/gas separation performance: Influence of VAc/VOH repeating units ratio on membrane physical chemical properties. *J. Memb. Sci.* 2023. V. 673. P. 121386. DOI: 10.1016/j.memsci.2023.121386.
132. **He Y., Lao J., Ke H., Lu Y.** Effect of composition and structure of ethylene-vinyl acetate copolymer on its alcoholysis kinetics: A combined experimental and DFT study. *Chem. Eng. J.* 2023. V. 477. P. 146965. DOI: 10.1016/j.cej.2023.146965.
133. **He Y., Zhang Z., Ke H., Lu Y.** Microflow system for controlled synthesis of ethylene-vinyl acetate copolymers: Continuous copolymerization and kinetic study. *Chem. Eng. J.* 2023. V. 470. P. 143940. DOI: 10.1016/j.cej.2023.143940.

134. **Shah Y.A., Bhatia S., Al-Harrasi A.** Insights into recent innovations in barrier resistance of edible films for food packaging applications. *Int. J. Biol. Macromol.* 2024. V. 271. P. 132354. DOI: 10.1016/J.IJBIOMAC.2024.132354.
135. **Kim J., Oh S., Cho S.M., Jun J., Kwak S.** Oxygen barrier properties of polyketone/EVOH blend films and their resistance to moisture. *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. V. 137. P. 49537. DOI: 10.1002/app.49537.
136. **Salem K.S., Lubna M.M., Rahman A.M., Nurnabi M., Islam R., Khan M.A.** The effect of multiwall carbon nanotube additions on the thermo-mechanical, electrical, and morphological properties of gelatin-polyvinyl alcohol blend nanocomposite. *J. Compos. Mater.* 2015. V. 49. P. 1379-1391. DOI: 10.1177/0021998314534704.
137. **Sun M., Zhu S., Zhang C., Olah A., Baer E., Schiraldi D.A.** HDPE/EVOH Multilayered, High Barrier Films for Flexible Organic Photovoltaic Device Packaging. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2019. V. 1. P. 259-266. DOI: 10.1021/acsapm.8b00181.
138. **Elhamnia M., Motlagh G.H., Jafari S.H.** A multiple approach in determination of interfacial tension of biodegradable melt-mixed PBAT/EVOH blends: Correlation of morphology, rheology and mechanical properties. *Polym. Test.* 2020. V. 82. P. 106301. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.106301.
139. **Deng P., Liu M., Zhang W., Sun J.** Preparation and physical properties of enhanced radiation induced crosslinking of ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH). *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect B Beam Interact with Mater. Atoms.* 2007. V. 258. P. 357-361. DOI: 10.1016/j.nimb.2007.01.300.
140. **Cabedo L., Lagarón J.M., Cava D., Saura J.J., Giménez E.** The effect of ethylene content on the interaction between ethylene-vinyl alcohol copolymers and water-II: Influence of water sorption on the mechanical properties of EVOH copolymers. *Polym. Test.* 2006. V. 25. P. 860-867. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2006.04.012.
141. **Chen L., Dong H., Pan W., Dai J., Dai X., Pan J.** Poly (vinyl alcohol-co-ethylene) (EVOH) modified polymer inclusion membrane in heavy rare earths separation with advanced hydrophilicity and separation property. *Chem. Eng. J.* 2021. V. 426. P. 131305. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131305.
142. **Lasagabaster A., Abad M.J., Barral L., Ares A., Bouza R.** Application of FTIR spectroscopy to determine transport properties and water-polymer interactions in polypropylene (PP)/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) (EVOH) blend films: Effect of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) content and water activity. *Polymer.* 2009. V. 50. P. 2981-2989. DOI: 10.1016/j.polymer.2009.04.005.
143. **Zhang G., Xu H., Macinnis K., Baer E.** The structure-property relationships of LLDPE-EVOH blend films fabricated by multiplication extrusion. *Polymer.* 2015. V. 57. P. 117-124. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.12.025.
144. **Barros C., Carneiro O.S., Machado A.V.** From multilayer LDPE/EVOH flexible film scraps to new multilayer films. *Polymer.* 2024. V. 314. P. 127695. P. 127695. DOI: 10.1016/J.POLYMER.2024.127695.
145. **Azzaz C.M., Duncan M., Runka J., Hammami A., Naguib H., Lee P.C.** Adhesion dynamics and interfacial behavior at room and high temperatures of ethylene vinyl alcohol/polyethylene-grafted maleic anhydride composite multilayer films obtained by co-extrusion. *J. Manuf. Process.* 2025. V. 136. P. 217-227. DOI: 10.1016/J.JMAPRO.2025.01.064.
146. **Magnaghi L.R., Zaroni C., Alberti G., Quadrelli P., Biesuz R.** Towards intelligent packaging: BCP-EVOH optode for milk freshness measurement. *Talanta.* 2022. V. 241. P. 123230. DOI: 10.1016/j.talanta.2022.123230.
147. **Mateo E.M., Gómez J. V., Domínguez I.** Impact of bioactive packaging systems based on EVOH films and essential oils in the control of aflatoxigenic fungi and aflatoxin production in maize. *Int. J. Food Microbiol.* 2017. V. 254. P. 36-46. DOI: 10.1016/J.IJFOODMICRO.2017.05.007.
148. **López-De-Dicastillo C., Catalá R., Gavara R., Hernández-Muñoz P.** Food applications of active packaging EVOH films containing cyclodextrins for the preferential scavenging of undesirable compounds. *J. Food Eng.* 2011. V. 104. P. 380-386. DOI: 10.1016/J.JFOODENG.2010.12.033.
149. **López-Rubio A., Lagarón J.M., Hernández-Muñoz P.** Effect of high pressure treatments on the properties of EVOH-based food packaging materials. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 2005. V. 6. P. 51-58. DOI: 10.1016/j.ifset.2004.09.002.
150. **Huang H.D., Ren P.G., Zhong G.J.** Promising strategies and new opportunities for high barrier polymer packaging films. *Prog. Polym. Sci.* 2023. V. 144. P. 101722. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2023.101722.
151. **Bai F., Chen G., Hu Y.** Understanding the effect of plastic food packaging materials on food flavor: A critical review. *Trends Food Sci. Technol.* 2024. V. 148. P. 104502. DOI: 10.1016/J.TIFS.2024.104502.
152. **Ge C., Fortuna C., Lei K., Lu L.X.** Neat EVOH and EVOH/LDPE blend centered three-layer co-extruded blown film without tie layers. *Food Packag. Shelf Life.* 2016. V. 8. P. 33-40. DOI: 10.1016/j.fpsl.2016.03.001.
153. **Gavara R., Catalá R., López Carballo G.** Use of EVOH for Food Packaging Applications. In: Reference Module in Food Science. 2016. DOI: 10.1016/b978-0-08-100596-5.21125-6.
154. **Du H., Sun X., Chong X., Yang M., Zhu Z., Wen Y.** A review on smart active packaging systems for food preservation: Applications and future trends. *Trends Food Sci. Technol.* 2023. V. 141. P. 104200. DOI: 10.1016/j.tifs.2023.104200.
155. **Tamizhdurai P., Mangesh V.L., Santhosh S.** A state-of-the-art review of multilayer packaging recycling: Challenges, alternatives, and outlook. *J. Clean Prod.* 2024. V. 447. P. 141403. DOI: 10.1016/j.jclepro.2024.141403.
156. **Zhang Z., Huang Y., Xie Q., Liu G., Ma C., Zhang G.** Functional polymer-ceramic hybrid coatings: Status, progress, and trend. *Prog. Polym. Sci.* 2024. V. 154. P. 101840. DOI: 10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2024.101840.
157. **Samorodnova A.P., Khrizanforov M.N., Zagidullin A.A.** Electrochemical approaches to the synthesis of silicon-containing polymers. *Polymer (Guildf).* 2025. V. 317. P. 127925. DOI: 10.1016/J.POLYMER.2024.127925.
158. **Vasconcelos R.L., Oliveira G.H.M., Amancio-Filho S.T., Canto L.B.** Injection overmolding of polymer-metal hybrid structures: A review. *Polym. Eng. Sci.* 2023. V. 63. P. 691-722. DOI: 10.1002/pen.26244.
159. **Li S., Jiang J., Geng Y.** Application of silane protective materials in the concrete durability improvement in recent years: A review. *Eng. Fail Anal.* 2024. V. 160. P. 108140. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2024.108140.
160. **Lv Q., Yuan X., Guo L.** Advances in production and optimization of electronic-grade polysilicon: A review of modified Siemens and silane methods. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2025. V. 283. P. 113446. DOI: 10.1016/J.SOLMAT.2025.113446.
161. **Mukherjee R., Badaik S., Pandey A.K., Bhagat A.N., Rout T.K.** A hybrid coating of organometallic complex with a silane coupling compound to protect galvanized (GA) steel from white rust without sacrificing weldability. *Mater. Chem. Phys.* 2023. V. 309. P. 128292. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.128292.
162. **Ou J., Dai Z., Chen Y., Kong Z., Yang R.** Synthesis of a polysiloxane coating and investigation of its functional properties with high hardness and flame retardancy. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2020. V. 95. P. 1-10. DOI: 10.1007/s10971-020-05297-w.

163. **Zhan W., Li Y., Wang W.** Study of titanium/zirconium with low polymerization water-based epoxysilane composite chemical conversion coatings on multi-metals bodies of new energy vehicles. *Prog. Org. Coat.* 2025. V. 200. P. 109023. DOI: 10.1016/J.PORGCOAT.2024.109023.
164. **Li H., Sun L., Li W.** Application of organosilanes in titanium-containing organic-inorganic hybrid coatings. *J. Mater. Sci.* 2022. V. 57. P. 13845-13870. DOI: 10.1007/s10853-022-07488-y.
165. **Chruściel J.J., Leśniak E.** Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates. *Prog. Polym. Sci.* 2015. V. 41. P. 67-121. DOI: 10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2014.08.001.
166. **Ubhale Y.S., More A.P.** Antimicrobial sol-gel coating: a review. *J. Coat. Technol. Res.* 2025. V. 22. P. 527-548. DOI: 10.1007/s11998-024-01014-2.
167. **Thomas P., Sahoo B.N., Thomas P.J., Greve M.M.** Recent advances in emerging integrated anticorrosion and antifouling nanomaterial-based coating solutions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2024. V. 31. P. 67550-67576. DOI: 10.1007/s11356-024-33825-6.
168. **Nedel'kin V.I., Nedel'kin A. V., Izmailov B.A., Zachernyuk A.B., Solov'eva E.N., Zachernyuk B.A.** Practical Application of Selected Functional Organosilicone Polymers. *Polym. Sci – Ser C.* 2023. V. 65. P. 162-172. DOI: 10.1134/S1811238223700418.
169. **Bredov N.S., Kireev V. V., Polyakov V.A., Sokol'skaya I.B., Esin A.S.** Modern Approaches to Obtaining Organofunctional Silsesquioxanes. *Polym. Sci – Ser C.* 2023. V. 65. P. 180-195. DOI: 10.1134/S181123822370039X.
170. **Serenko O.A.** Polymetalorganosiloxanes as a Reflection of the Milestones in the Development of Advanced Technologies in the Chemistry of Silicones. *Polym. Sci – Ser C.* 2023. V. 65. P. 259-266. DOI: 10.1134/S181123822370025X.
171. **Anisimov A.A., Minyaylo E.O., Shakirova A.R., Shchegolikhina O.I.** Evolution of Organometallasiloxanes. *Polym. Sci – Ser C.* 2023. V. 65. P. 230-258. DOI: 10.1134/S181123822370042X.
172. **Innocenzi P.** Sol-gel processing for advanced ceramics, a perspective. *Open. Ceram.* 2023. V. 16. P. 100477. DOI: 10.1016/j.oceram.2023.100477.
173. **Baskaran K., Ali M., Gingrich K.** Sol-gel derived silica: A review of polymer-tailored properties for energy and environmental applications. *Microporous Mesoporous Mater.* 2022. V. 336. P. 111874. DOI: 10.1016/j.micromeso.2022.111874.
174. **Kim Y.H., Lee I., Lee H.** Sol-gel synthesized siloxane hybrid materials for display and optoelectronic applications. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2023. V. 107. P. 1-14. DOI: 10.1007/s10971-021-05491-4.
175. **Guglielmi M.** From past research experiences looking to the future of sol-gel. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2020. V. 95. P. 494-502. DOI: 10.1007/s10971-020-05267-2.
176. **Haas K.H., Amberg-Schwab S., Rose K., Schottner G.** Functionalized coatings based on inorganic-organic polymers (ORMOCER®s) and their combination with vapor deposited inorganic thin films. *Surf. Coat. Technol.* 1999. V. 111. P. 72-79. DOI: 10.1016/S0257-8972(98)00711-7.
177. **Minelli M., De Angelis M.G., Doghieri F., Marini M., Toselli M., Pilati F.** Oxygen permeability of novel organic-inorganic coatings: I. Effects of organic-inorganic ratio and molecular weight of the organic component. *Eur. Polym. J.* 2008. V. 44. P. 2581-2588. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.06.006.
178. **Toselli M., Pilati F., Marini M., Doghieri F., De Angelis M.G., Minelli M.** Oxygen permeability of novel organic-inorganic coatings: II. Modification of the organic component with a hydrogen-bond forming polymer. *Eur. Polym. J.* 2008. V. 44. P. 3256-3263. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.07.037.
179. **Minelli M., De Angelis M.G., Doghieri F., Rocchetti M., Montenero A.** Barrier properties of organic-inorganic hybrid coatings based on polyvinyl alcohol with improved water resistance. *Polym. Eng. Sci.* 2010. V. 50. P. 144-153. DOI: 10.1002/pen.21440.
180. **Farris S., Introzzi L., Piergiovanni L.** Evaluation of a bio-coating as a solution to improve barrier, friction and optical properties of plastic films. *Packag. Technol. Sci.* 2009. V. 22. P. 69-83. DOI: 10.1002/pts.826.
181. **Iotti M., Fabbri P., Messori M., Pilati F., Fava P.** Organic-inorganic hybrid coatings for the modification of barrier properties of poly(lactic acid) films for food packaging applications. *J. Polym. Environ.* 2009. V. 17. P. 10-19. DOI: 10.1007/s10924-009-0120-4.
182. **Farris S., Unalan I.U., Introzzi L., Fuentes-Alventosa J.M., Cozzolino C.A.** Pullulan-based films and coatings for food packaging: Present applications, emerging opportunities, and future challenges. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. P. 40539. DOI: 10.1002/app.40539.
183. **Jahn A., Thümmel K., Gebke S.** Utilization of Hemicelluloses as Example for Holistic Recovery of Agricultural Residues. *Chem. Ing.Tech.* 2020. V. 92. P. 1764-1771. DOI: 10.1002/cite.202000080.
184. **Шабарин А.А., Кузьмин А.М., Водяков В.Н., Шабарин И.А.** Получение биоразлагаемых композиционных материалов на основе полиолефинов и лузги семян подсолнечника. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 4. С. 73-78. **Shabarin A.A., Kuzmin A.M., Vodyakov V.N., Shabarin I.A.** Obtaining Biodegradable Composite Materials Based On Polyolefins and Husk of Sunflower Seeds. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 4. P.73-78 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6283.
185. **Rovera C., Ghaani M., Farris S.** Nano-inspired oxygen barrier coatings for food packaging applications: An overview. *Trends Food Sci. Technol.* 2020. V. 97. P. 210-220. DOI: 10.1016/j.tifs.2020.01.024.
186. **Nikolic M.V., Vasiljevic Z.Z., Auger S., Vidic J.** Metal oxide nanoparticles for safe active and intelligent food packaging. *Trends Food Sci. Technol.* 2021. V. 116. P. 655-668. DOI: 10.1016/j.tifs.2021.08.019.
187. **Struller C.F., Kelly P.J., Copeland N.J.** Aluminum oxide barrier coatings on polymer films for food packaging applications. *Surf Coat. Technol.* 2014. V. 241. P. 130-137. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.08.011.
188. **Amberg-Schwab S., Müller K., Somorowsky F., Sängerslaub S.** UV-Activated, Transparent Oxygen Scavenger Coating Based on Inorganic-Organic Hybrid Polymer (ORMOCER®) with High Oxygen Absorption Capacity. *Coatings.* 2023. V. 13. P. 473. DOI: 10.3390/coatings13020473.
189. **Чалая Н.М., Ефремова А.А., Щепелев А.А., Иваненко Т.А., Цапенко И.Н.** Термостойкие полимерные комбинированные материалы с низкой газопроницаемостью. *РХЖ.* 2025. Т. 69. Вып. 1. С. 55-59. **Chalaya N.M., Efremova A.A., Shchepelev A.A., Ivanenko T.A., Tsapenko I.N.** Heat-resistant polymer composite materials with low gas permeability. *Russ. Khim. Zhurn.* 2025. V. 69. N 1. P. 55-59 (in Russian). DOI: 10.6060/rcj.2025691.11.

Поступила в редакцию (Received) 12.03.2025

Принята к опубликованию (Accepted) 15.05.2025