

## Сорбционно-диффузионные свойства смесей некоторых полиолефинов с сополимером этилена и винилового спирта

### Sorption and diffusion properties of mixtures of some polyolefins and copolymer of ethylene and vinyl alcohol

К.Б. ВЕРНИГОРОВ<sup>1</sup>, В.И. МАШУКОВ<sup>1</sup>, Б.Н. ЮСУПОВ<sup>2</sup>, С.Н. РУСАНОВА<sup>2</sup>,  
Н.Е. ТЕМНИКОВА<sup>2</sup>, Р.Р. САЛАХУТДИНОВ<sup>2</sup>, Ю.М. КАЗАКОВ<sup>2</sup>, О.В. СТОЯНОВ<sup>2</sup>

K.B. VERNIGOROV<sup>1</sup>, V.I. MASHUKOV<sup>1</sup>, B.N. YUSUPOV<sup>2</sup>, S.N. RUSANOVA<sup>2</sup>,  
N.E. TEMNIKOVA<sup>2</sup>, R.R. SALAKHTDINOV<sup>2</sup>, YU.M. KAZAKOV<sup>2</sup>, O.V. STOYANOV<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ООО «СИБУР ПолиЛаб», Москва, Россия

<sup>2</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Республика Татарстан, Россия

<sup>1</sup> SIBUR PolyLab LLC, Moscow, Russia

<sup>2</sup> Kazan National Research Technological University, Kazan, Republic of Tatarstan, Russia

ov\_stoyanov@mail.ru

Изучена возможность разработки композиций, предназначенных для хранения растворителей и позволяющих утилизировать отходы полимерных многослойных пленок, содержащих в качестве барьерного слоя сополимеры этилена с виниловым спиртом (СЭВС). Исследовано влияние концентрации СЭВС на плотность, растворимость, сорбционную ёмкость, коэффициенты диффузии и проницаемости полиэтиленов высокого и низкого давления, а также сополимеров этилена с винилацетатом (СЭВА). Установлено, что введение СЭВС в полиолефины приводит к снижению диффузионно-сорбционных характеристик смесей до уровня, который существенно ниже аддитивных значений практически во всем интервале концентраций. Установлено, что за счет образования непрерывной фазы СЭВС в смесях на основе полиэтиленов (ПЭ) наблюдается резкое снижение растворимости композиций. За счет межмолекулярных взаимодействий СЭВС с СЭВА плотность и растворимость смесей с небольшим (до 20 об.%) количеством СЭВС превышают аддитивные.

*Ключевые слова:* сополимер этилена с виниловым спиртом, полиолефины, полиэтилен, сополимер этилена с винилацетатом, растворимость, плотность, диффузия, сорбция, проницаемость

The possibility of developing compositions intended for storing solvents and allowing the recycling of waste polymer multilayer films containing ethylene-vinyl alcohol copolymers (EVOH) as a barrier layer has been studied. The effect of the EVOH concentration on the density, solubility, sorption capacity, diffusion coefficients, and permeability of high- and low-pressure polyethylene, as well as ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymers has been studied. It has been established that due to the formation of a continuous phase of EVOH in mixtures based on polyethylene (PE), there is a sharp decrease in the solubility of the compositions. Due to the intermolecular interactions of EVOH with EVA, the density and solubility of mixtures with a small (up to 20 vol.%) amount of EVOH exceed the additive values.

*Keywords:* ethylene copolymer with vinyl alcohol, polyolefins, polyethylene, ethylene copolymer with vinyl acetate, solubility, density, diffusion, sorption, permeability

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-9-13

#### Введение

Одним из самых ярких примеров успешного использования сополимеров в полимерных композиционных материалах является сополимер этилена с виниловым спиртом (СЭВС), который, благодаря своей уникальной химической структуре, включающей гидроксильные группы, обладает отличными барьерными свойствами, особенно в отношении кислорода и других газов [1].

Этот сополимер представляет собой формальный сополимер этилена и винилового спирта. Поскольку последний мономер существует только в виде его таутомера ацетальдегида, сополимер получают полимеризацией этилена и винилацетата при высоком давлении с последующим гидролизом. Эксплуатационные характеристики СЭВС, как и любого сополимера, определяются соотношением сомономерных звеньев. Высокое содержание винилового спирта обеспечивает максимальные барьерные свойства, но повышает температуру переработки, увеличение же концентрации этилена приводит к снижению температуры экструзии и облегчению проникновения газов сквозь полимер [2–5].

Благодаря своим уникальным барьерным характеристикам, наибольшее распространение СЭВС нашел в производстве многослойных полимерных пленок [2, 3, 6–12], где его комбинируют с другими полимерами, защищающими от негативного воздействия влаги. Кроме того, СЭВС используется для создания многослойных топливных баков и воздухопроводов, где барьерные свойства играют важную роль в предотвращении утечек топлива и улучшении эколого-экономических характеристик транспортных средств. Однако утилизация таких материалов крайне затруднена [13–20].

Поэтому целью данной работы явилось исследование влияния СЭВС на процессы набухания и растворения, а также сорбционно-диффузионные характеристики композиций на основе некоторых полиолефинов, так как эта информация полезна для разработки композиций с низкими значениями указанных характеристик.

#### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использованы смеси, состоящие из следующих пар компонентов: ПЭВД – СЭВС38, ПЭНД – СЭВС38, ПП – СЭВС38, СЭВА7 – СЭВС38, СЭВА14 – СЭВС38.

Для получения смесей использовали полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 15313-003 (ГОСТ 16337–77, изм. 1–3), полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки 273-83 (ТУ 2243-104-00203335–2005, сополимеры этилена с винилацетатом марок 11104-030 (СЭВА7) и 11306-075 (СЭВА14) (ТУ 2211-211-00203335–2013) производства ПАО «Казаньоргсинтез», сополимер этилена с виниловым спиртом марки Soarnol E3808 производства Mitsubishi Chemical (Япония). Характеристики полимеров приведены в табл. 1.

Полимерные композиции с содержанием СЭВС от 8 до 88% об. получали смешением в расплаве в лабораторном двухроторном смесителе закрытого типа периодического действия фирмы Vrabender GmbH&Co. в течение 10 минут после загрузки предварительно механически смешанных полимеров. Температура смешения 180°C. Скорость вращения роторов 150 об/мин.

Образцы исследуемых композиций для испытаний получали прямым прессованием в ограничительных рамках на гидравлическом прессе ДВ 2428 (Оренбург) в соответствии с ГОСТ 12019–66. Режим прессования: температура 180°C, удельное давление 15 МПа, время предварительного нагрева, выдержки под давлением – 1 мин на каждый 1 мм толщины образца. Охлаждение образцов проводили в форме под давлением в течение трех минут до температуры 50°C. Для снятия остаточных напряжений после прессования все образцы подвергали кондиционированию согласно ГОСТ 12423–2013.

Для получения информации о коллоидной структуре смесей использовали метод селективной растворимости компонентов [21] композиций в о-ксилоле непрерывной экстракцией в аппарате Сокслета в течение 8 и 24 часов. Определяли интегральную растворимость и растворимость по отношению к общему содержанию растворимого компонента.

Плотность композиций определяли методом гидростатического взвешивания в этиловом спирте в соответствии с ГОСТ 15139–69.

Сорбционно-диффузионные свойства определялись в соответствии с методикой, приведенной в [22] и ГОСТ 12020–2018.

#### Результаты и их обсуждение

Ранее проведенные исследования взаимной растворимости полиэтиленов и сополимеров этилена и винилацетата с сополимером этилена и винилового спирта показали, что все исследованные пары являются термодинамически несовместимыми во всем интервале температур и концентраций [23]. Однако при температурах выше плавления в случае приложения внешней силы возможно сегментальное проникновение полимеров друг в друга в приповерхностных слоях [24]. Поскольку смешение композиций проводится при температурах существенно выше температур плавления обоих компонентов под воздействием интенсивного сдвигового воздействия, морфология смесей исследованных полимеров представляет собой сложную взаимопроникающую структуру [25–28]. Коллоидную структуру смесей полимеров можно оценить методом селективной растворимости. В качестве селективного растворителя был выбран орто-ксилол, так как сополимеры этилена с виниловым спиртом, в отличие от полиэтиленов и СЭВА, в нем не растворяются. Ранее при изучении смесей, содержащих 10 масс.% СЭВС [29], было установлено, что наблюдается значительное снижение растворимости смесей на основе ПЭВД и ПЭНД. Растворимость же смесей СЭВА, содержащих 10 масс.% СЭВС, возрастает, так как нерастворимый в ксилоле СЭВС вымывается совместно с основным полимером, вероятно, за счет межмолекулярных водородных связей между гидроксильными группами СЭВС и кислородом сложноэфирных звеньев СЭВА.

Таблица 1. Характеристики исследуемых полимеров.

Характеристики	СЭВС Soarnol E3808	ПЭВД 153-003	ПЭНД 273-83	СЭВА 11104-030	СЭВА 11306-075
Условное обозначение	СЭВС	ПЭВД	ПЭНД	СЭВА7	СЭВА14
Содержание винилацетата, масс. %	не норм.	не норм.	не норм.	6–8	10–14
Содержание этилена, мол. %	38	не норм.	не норм.	не норм.	не норм.
Показатель текучести расплава, г/10 мин (2,16 кг)	7,5 (210°C)	0,3 (190°C) 1,7 (210°C)	0,4 (190°C) 1,6 (210°C)	1,2 (190°C) 2,3 (210°C)	6,1 (190°C) 9,9 (210°C)
Температура плавления, °C	174	117	128	109	102
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,139	0,920	0,941	0,926	0,931
Коэффициент диффузии гексана	2,73·10 <sup>-11</sup>	5,68·10 <sup>-7</sup>	7,85·10 <sup>-8</sup>	1,04·10 <sup>-6</sup>	2,27·10 <sup>-6</sup>
Коэффициент диффузии толуола	2,68·10 <sup>-11</sup>	3,33·10 <sup>-7</sup>	4,91·10 <sup>-8</sup>	1,29·10 <sup>-6</sup>	1,42·10 <sup>-5</sup>

Исследование растворимости смесей полиолефинов с сополимером этилена и винилового спирта в широком интервале концентраций показало (рис. 1–4), что на характер зависимостей существенным образом влияет наличие и содержание в основном полимере винилацетатных звеньев.

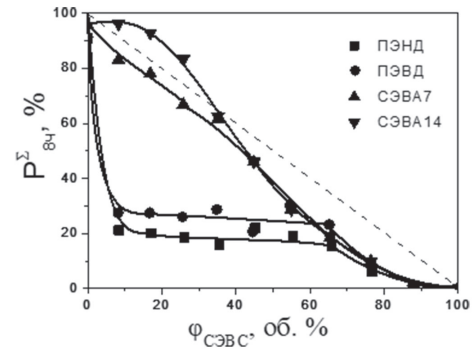


Рис. 1. Влияние концентрации СЭВС на интегральную растворимость композиций после 8 часов экстрагирования. Пунктир – линии аддитивности.

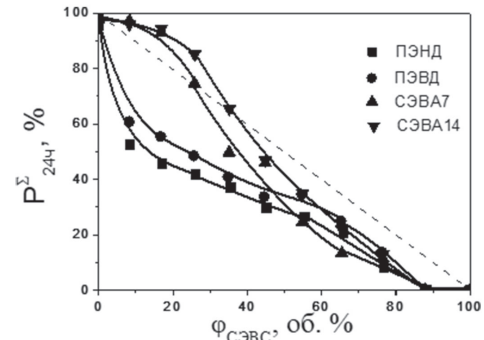


Рис. 2. Влияние концентрации СЭВС на интегральную растворимость композиций после 24 часов экстрагирования. Пунктир – линия аддитивности.

Как видно из данных, представленных на рис. 1, при экстрагировании в течение 8 часов для смесей на основе полиэтиленов (ПЭВД и ПЭНД) при введении около 8 об.% СЭВС наблюдается резкое снижение интегральной растворимости композиций, величина которой мало изменяется вплоть до содержания СЭВС примерно 65 об.%. Это, вероятно, связано с тем, что даже при незначительном содержании СЭВС в системе за счет низкой вязкости он способен в процессе смешения полимеров в расплаве образовать непрерывную фазу, препятствуя растворению полиэтилена даже через 24 часа экстракции кипящим о-ксилолом. Кроме того, большое количество меж- и внутримолекулярных взаимодействий алифатических гидроксильных групп, способствующих самоассоциации полимера, также благоприятствует образованию непрерывной фазы СЭВС в матрице ПЭВД. Увеличение времени экстрагирования до 24 часов (рис. 2) приводит к возрастанию количества вымываемого полимера, но оно остается существенно меньше аддитивных значений. При этом растворимость, рассчитанная относительно содержания растворимого полимера (рис. 3, 4), остается практически постоянной даже при длительном экстрагировании.

Исследование селективной растворимости смесей СЭВА–СЭВС подтверждает несколько большую совместимость этих сополимеров, повышению которой, несомненно, способствует возможность образования водородных связей между гидроксильными группами

СЭВС и карбонилем винилацетатных звеньев СЭВА. Как видно из данных, представленных на рис. 1–4 для смесей СЭВА–СЭВС, высказанное выше предположение подтверждает высокая растворимость композиций СЭВА–СЭВС, содержащих до 30–40 об.% СЭВС, близкая к аддитивным значениям (СЭВА7) или превышающая их (СЭВА14). Зависимости интегральной растворимости и растворимости относительно растворимого компонента имеют обычный для бинарных систем вид с областью инверсии фаз. Несмотря на то, что СЭВС нерастворим в о-ксилоле, он вымывается совместно с растворимым СЭВА.

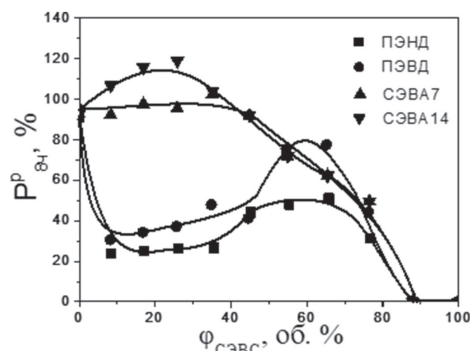


Рис. 3. Влияние концентрации СЭВС на растворимость композиций, относительно содержания растворимого компонента после 8 часов экстрагирования.

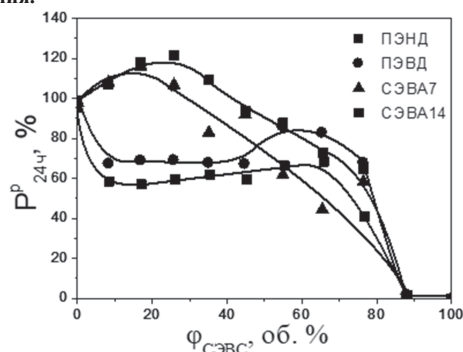


Рис. 4. Влияние концентрации СЭВС на растворимость композиций, относительно содержания растворимого компонента после 24 часов экстрагирования.

Инверсия фаз для смесей СЭВА–СЭВС наблюдается в области концентраций СЭВС 30–50 об.%. Увеличение времени экстрагирования с 8 до 24 часов позволило лишь увеличить количество вымываемого полимера, не смещая область инверсии фаз.

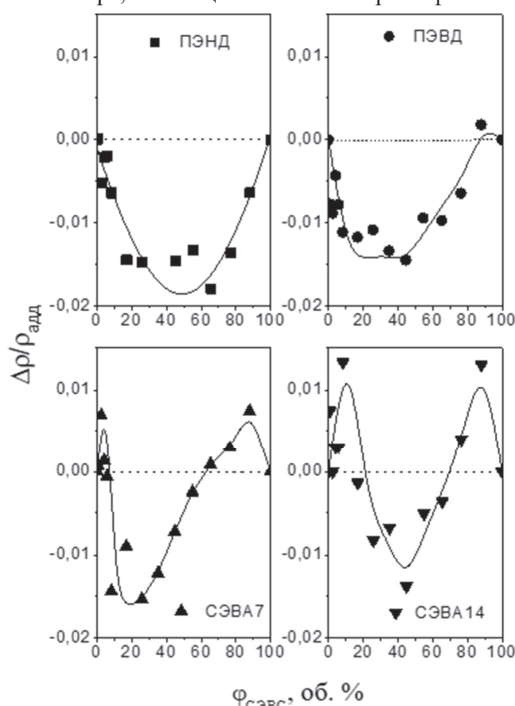


Рис. 5. Влияние концентрации СЭВС на отклонение плотности композиций от аддитивных значений. Пунктир – линии аддитивности.

При достижении количества СЭВС во всех смесях примерно 90 об.% прекращается вымывание растворимого компонента из композиции из-за препятствия этому процессу нерастворимой непрерывной фазы.

Хотя в работах [14, 19] было предложено использование селективного растворения для разделения многослойных пленок, по результатам проведенных исследований можно считать, что полностью разделить смеси полиолефинов с СЭВС методом селективной экстракции не представляется возможным.

Поскольку исследованные полимеры и их смеси являются аморфно-кристаллическими, косвенно о возможном уплотнении или разрыхлении аморфной фазы полимерного материала можно судить по изменению плотности материала. Следует учитывать, что именно в аморфную фазу диффундируют растворители при набухании. В ходе проведенных исследований установлен неоднозначный характер влияния состава композиций на их плотность. Следует отметить, что плотность СЭВС более чем в 1,2 раза больше плотности остальных компонентов, так что увеличение его содержания в композиции неизбежно приводит к пропорциональному увеличению интегральной плотности смеси. Однако при общей тенденции к возрастанию плотности наблюдаются различные по своему характеру отклонения от аддитивных значений (рис. 5).

Так, для смесей ПЭНД–СЭВС и ПЭВД–СЭВС на всем концентрационном интервале имеет место отрицательное отклонение от аддитивности. Это обусловлено тем, что для смесей с полиэтиленами за счет термодинамической несовместимости [23] формируются две изолированные фазы полимеров, кристаллические элементы которых обладают меньшим размером и большей полидисперсностью, чем у индивидуальных полимеров (снижается температура и энтальпия плавления). Это и увеличивает долю аморфной фазы и, соответственно, снижает плотность смеси. При этом на ДСК-термограммах смесей [23] наблюдается незначительное сближение пиков плавления и уменьшение их площади, что говорит о некоторой незначительной сегментальной растворимости компонентов друг в друге и, возможно, образовании межмолекулярных взаимодействий между неподелённой электронной парой кислорода гидроксильной группы СЭВС и водородом боковых разветвлений ПЭ. Наличие разветвлений в ПЭВД (более 15 на 1000 атомов углерода), представляющих собой метильные, бутильные и этильные группы, обусловлено радикальным механизмом его синтеза, а в ПЭНД – присутствием в составе полимера некоторого количества α-бутена в качестве сомономера.

Положительное отклонение плотности, наблюдаемое для смесей СЭВА и СЭВС в интервале небольших концентраций одного из компонентов, по-видимому, обусловлено их незначительной сегментальной взаимной растворимостью и межмолекулярным взаимодействием гидроксильных групп СЭВС с винилацетатными группами СЭВА на границе раздела фаз смеси, как показано в работе [23]. Полученные результаты по отклонению плотности композиций от аддитивности хорошо согласуются с данными, полученными методами ДСК, лазерной интерферометрии, и результатами исследования сегментальной диффузии по расслаиванию дублированных в различных температурно-временных режимах пленок [23].

Изменение в надмолекулярной структуре полимеров, упорядочивание аморфной фазы, увеличение или снижение степени кристалличности – все это отражается на способности полимеров набухать в растворителях, приводит к изменению их диффузионно-сорбционных характеристик, являющихся структурно чувствительными [22, 24, 30]. Многочисленные эксперименты по изучению диффузии растворителей в полиолефины показали, что со снижением степени кристалличности происходит заметное увеличение коэффициента диффузии и возрастание сорбционной емкости в результате того, что диффузанта проникает при температурах ниже температуры плавления в аморфную фазу полиолефина. При исследовании смесей СЭВС необходимо учитывать, что этот полимер практически нерастворим в большинстве органических растворителей, за исключением диметилсульфоксида, диметилформамида и муравьиной кислоты при достаточно высоких температурах [31]. Именно этим обусловлено использование СЭВС в качестве внутреннего барьерного слоя топливных баков автомобилей.

Так как в производстве тары для хранения многих растворителей часто используют полипропилен (ПП), именно он был выбран в качестве материала сравнения при исследовании диффузионно-сорбционных характеристик смесей полиэтилены-СЭВС и СЭВА-СЭВС.

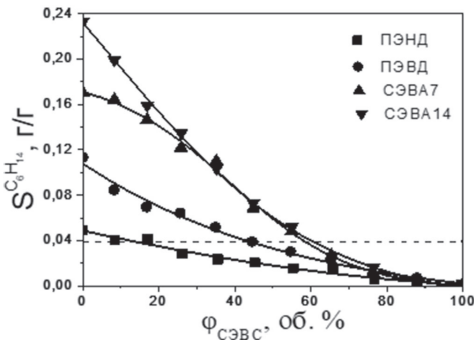


Рис. 6. Влияние концентрации СЭВС на сорбционную ёмкость композиций. Растворитель – гексан. Пунктир – соответствующая характеристика полипропилена.

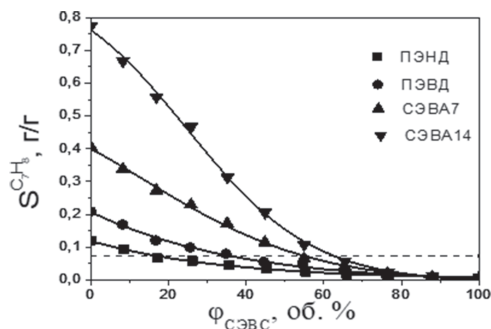


Рис. 7. Влияние концентрации СЭВС на сорбционную ёмкость композиций. Растворитель – толуол. Пунктир – соответствующая характеристика полипропилена.

Исследование процессов сорбции и диффузии исследуемых композиций показало, что введение СЭВС в полиэтилен и СЭВА, несмотря на общее снижение степени кристалличности смесей, значительно снижает их способность поглощать гексан и толуол (рис. 6, 7), что обусловлено низкой проницаемостью СЭВС. При этом при введении более 15–20 об.% СЭВС в ПЭНД сорбционная ёмкость смесей становится ниже аналогичного показателя полипропилена.

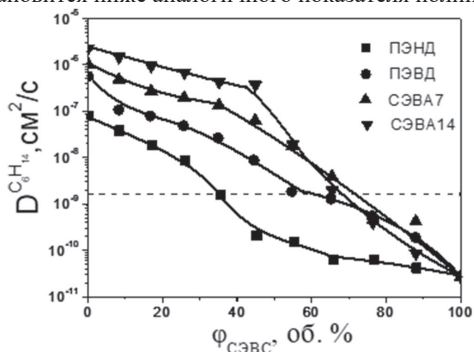


Рис. 8. Влияние концентрации СЭВС на коэффициент диффузии композиций. Растворитель – гексан. Пунктир – соответствующая характеристика полипропилена.

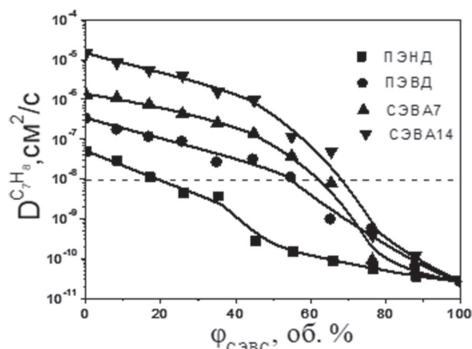


Рис. 9. Влияние концентрации СЭВС на коэффициент диффузии композиций. Растворитель – толуол. Пунктир – соответствующая характеристика полипропилена.

Для всех исследованных смесей полиолефинов с СЭВС наблюдается значительное снижение коэффициентов диффузии и проницаемости при контакте с гексаном и толуолом с увеличением содержания в них СЭВС (рис. 8–11). При этом значения всех диффузионно-сорбционных показателей существенно ниже их аддитивных значений. Следует отметить, что проникновение толуола в объём исследованных смесей ожидаемо протекает существенно легче, чем гексана, так как исследованные полимеры, несмотря на химическое родство с гексаном, гораздо лучше растворяются в толуоле. Сравнение полученных данных с диффузионными характеристиками ПП показало, что для достижения аналогичных результатов при смешении СЭВС и ПЭНД необходимо вводить не менее 20–40 об.% СЭВС.

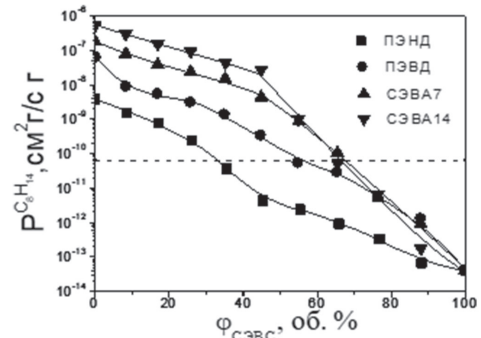


Рис. 10. Влияние концентрации СЭВС на коэффициент проницаемости композиций. Растворитель – гексан. Пунктир – соответствующая характеристика полипропилена.

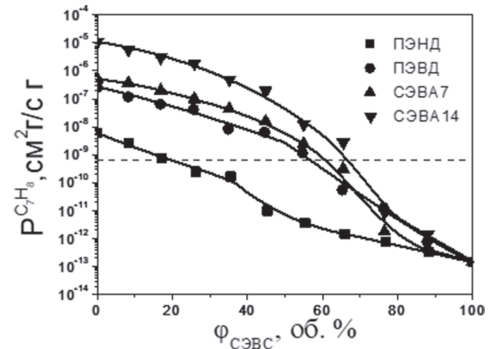


Рис. 11. Влияние концентрации СЭВС на коэффициент проницаемости композиций. Растворитель – толуол. Пунктир – соответствующая характеристика полипропилена.

Как видно из представленных результатов, происходит существенное снижение диффузионно-сорбционных характеристик уже при введении 10 об.% СЭВС, что представляет несомненный интерес для разработки композиций, которые могут быть использованы для изготовления емкостей для хранения топлива. Значительное снижение коэффициента диффузии при введении уже небольших количеств СЭВС свидетельствует об образовании непрерывной фазы этого сополимера, препятствующей проникновению растворителя в объём композиции, которое согласуется с данными, полученными методом селективной растворимости. Сравнивая сорбционную ёмкость, коэффициенты диффузии и проницаемости исследованных смесей с диффузионно-сорбционными показателями полипропилена (пунктирная линия на рис. 6–11), достаточно широко используемого для изготовления полимерной тары для растворителей, можно предположить возможность использования композиций на основе полиэтилена низкого давления для аналогичных целей. В качестве одного из компонентов при разработке таких композиционных материалов могут быть использованы отходы многослойных пленок, содержащих СЭВС в качестве барьерного слоя. Разработка конкретных рецептов композиционного материала требует проведения дальнейших исследований.

*Заключение*

Проведенные исследования показали, что введение СЭВС, практически нерастворимого в большинстве органических растворителей, в ПЭВД, ПЭНД и СЭВА приводит к снижению растворимости композиций и их диффузионно-сорбционных характеристик ниже аддитивных значений. Однако введение небольших количеств

СЭВС в СЭВА, за счет межмолекулярных взаимодействий, не оказывает влияния на стойкость композиций к действию о-ксилола: СЭВС экстрагируется совместно с основным компонентом. Наблюдаемое значительное снижение диффузионно-сорбционных показателей смесей при введении СЭВС при одновременном уменьшении плотности ниже аддитивных значений обусловлено образованием непрерывной фазы СЭВС, препятствующей проникновению растворителя в объём композиции, что согласуется с результатами анализа селективной растворимости. Полученные результаты позволяют рекомендовать использование отходов многослойных пленок, содержащих полиолефины и СЭВС, для разработки композиционных материалов на основе полиэтиленов с низкими диффузионными характеристиками, предназначенными, например, для хранения органических растворителей.

### Литература

1. Product First Stories: <Eval> // Kuraray. URL: <https://www.kuraray.com/global-en/company/history/eval>. (дата обращения: 23.08.2025).
2. Maes C. Recent updates on the barrier properties of ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH): a review/ Caroline Maes, Wout Luyten, Geert Herremans, Roos Peeters, Robert Carleer, Mieke Buntinx// *Polymer Reviews* 2018. V. 58, N2. P. 209–246. DOI: 10.1080/15583724.2017.1394323.
3. Mokwena K.K., Tang J. Ethylene vinyl alcohol: a review of barrier properties for packaging shelf stable foods // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2012. V. 52, I. 7. P. 640–650. DOI: 10.1080/10408398.2010.504903.
4. Cerrada M.L., Perea J.M., Benavente R., Perez E. Mechanical properties of vinyl alcohol-ethylene copolymers // *Polymer Engineering and Science* – 2000. V. 40, N4. P. 1036–1045. DOI: 10.1002/pen.11231.
5. Isella F., Canellas E., Bosetti O., Nerin C. Migration of non-intentionally added substances from adhesives by UPLC-Q-TOF/MS and the role of EVOH to avoid migration in multilayer packing materials // *J. Mass Spectrom.* 2013. V. 48, N4. P. 430–437. DOI:10.1002/jms.3165 J.
6. Барьерные многослойные пленки. /Спецвыпуск «Все о пленках». Отраслевой сервер Unipack.Ru. Москва, 2004 г. [Электронный ресурс] <https://www.unipack.ru/pdf/films.pdf>. С. 8–17. (дата обращения: 25.08.2025).
7. Загидуллин А.И., Гарипов Р.М., Хасанов А.И., Софьяна С.Ю., Темникова Н.Е., Русанова С.Н., Гаделшина А.И., Слесарева Р.Р., Гараев Р.Р., Демеев П.Ю. Влияние толщины барьерного слоя на газопроницаемость и физико-механические характеристики многослойных полимерных пленочных материалов // *Вестник технологического университета*. 2015. Т. 18, №16. С. 176–180. EDN: UNGTND.
8. Alias A.R., Khairul Wan M., Sarbon N.M. Emerging materials and technologies of multi-layer film for food packaging application: A review // *Food Control*. 2022. V. 136 App. 108875. DOI: 10.1016/j.foodcont.2022.108875.
9. Загидуллин А.И. Гарипов Р.М., Хасанов А.И., Гаделшина А.И. Влияние толщины слоя EVOH на барьерные и физико-механические характеристики многослойных барьерных пленок // *Вестник технологического университета*. 2015. Т.18, №13. С. 110–113.
10. Серова В.Н., Загидуллин А.И., Гарипов Р.М. Стойкость многослойных пленок к УФ-радиации // *Наследие В.И. Вернадского и современные проблемы экологии*. 2023. Т. 1, №1. С. 143–150.
11. Coles R., Kirwan M. J. *Food and Beverage Packaging Technology*. Blackwell Publishing Ltd., 2011. 344 p. ISBN 1-84127-221-3/0-8493-9788-X.
12. Blanchard A., Gouanvé F., Espuche E. Effect of humidity on mechanical, thermal and barrier properties of EVOH films // *Journal of Membrane Science*. 2017. V. 540. P. 1–9. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.06.031.
13. Mousania Z, Atkinson J.D. A cradle-to-grave life cycle assessment of multilayer plastic film food packaging materials, comparing to a paper-based alternative // *Waste Manag.* 2025. V. 200. App. 114747. DOI: 10.1016/j.wasman.2025.114747.
14. Walker T.W., Frelka N., Shen Z., Chew A.K., Banick J., Grey S., Kim M.S., Dumesic J.A., Van Lehn R.C., Huber G.W. Recycling of multilayer plastic packaging materials by solvent-targeted recovery and precipitation // *Science advances*. 2020. V. 6. I. 47. eaba 7599. DOI: 10.1126/sciadv.aba7599.
15. Horodytska O., Valdés F. J., Fullana A. Plastic flexible films waste management – A state of art review // *Waste Management*. 2018. V. 77. P. 413–425. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.04.023.
16. Kheradmandkeysomi M., Salehi A., Omranpour H., Rahmati R., Jalali A., Park C.B. Simultaneous Improvement of Oxygen Barrier and Stiffness in High-Density Polyethylene via Effective Integration of Interface Engineering with in Situ Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer Nanofibrillation // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2024. V. 17, I. 1. P. 2200–2214. DOI: 10.1021/acsami.4c16994.
17. Zhan K., Meadows D., Levy L., Hou R., Rahman T., Davis V., Davis E., Beckingham B. S., Via B., Elder T., Peng Y. Impact of thermomechanical reprocessing on multilayer plastic packaging blend // *Polymer Degradation and Stability*. 2024. V. 222. App. 110710. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2024.110710.
18. Carlsson D.J., Chmela S., Wiles D.M. The oxidative degradation of ethylene/vinyl alcohol copolymers // *Polymer Degradation and Stability*. 1991. V. 31, I. 3. P. 255–267. DOI: 10.1016/0141-3910(91)90037-R.
19. Meadows D.A., Kumar H.K.S., Davis E.W., Beckingham B.S., Davis V.A. Selective Recovery of Ethylene Vinyl Alcohol from K-Cups // *ACS Macro Letters*. 2025. V. 14, I. 5. P. 658–663. DOI: 10.1021/acsmacrolett.5c00150.
20. Яруллин А.Ф., Юсупов Б.Н., Русанова С.Н., Казаков Ю.М., Стоянов О.В. Вторичная переработка многослойной полимерной упаковки (обзор) // *Вестник Технологического университета*. 2024. Т. 27, №2. С. 29–42. DOI: 10.55421/1998-7072\_2024\_27\_2\_29.
21. Хузаханов Р.М. Адгезионные материалы на основе смесей сополимеров этилена: дис. док. техн.: 05.17.06 / Р.М. Хузаханов, Казань, 2013. – 260с.
22. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979. 304 с.
23. Будылин Н.Ю., Вернигоров К.Б., Юсупов Б.Н., Хасбиуллин Р.Р., Никулова У.В., Шапагин А.В., Русанова С.Н., Машуков В.И., Казаков Ю.М., Стоянов О.В. Совместимость компонентов в системах полиолефины – сополимер этилена и винилового спирта // *Вестник Технологического университета*. 2025. Т. 28, №2. С. 5–11. DOI: 10.55421/1998-7072\_2025\_28\_2\_5.
24. Кулезнев В.Н. Смесей полимеров. М.: Химия. 1980. 304 с.
25. Сечко Е.В., Хузаханов Р.М., Стоянова Л.Ф., Старостина И.А., Стоянов О.В. Влияние коллоидной структуры полимерной смеси на адгезионную прочность полиолефиновых композиций. Часть 1. // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2011. N1. С. 12–16. EDN: NTCESN.
26. Сечко Е.В., Хузаханов Р.М., Стоянова Л.Ф., Старостина И.А., Стоянов О.В. Влияние коллоидной структуры полимерной смеси на адгезионную прочность полиолефиновых композиций. Часть 2. // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2011. №2. С. 14–19. EDN: NTCFDR.
27. Хузаханов Р. М., Стоянов О. В., Капицкая Я. В., Мухамедзянова Э.Р. Структурные особенности бинарных смесей сополимеров этилена и винилацетата с различным содержанием винилацетатных звеньев. // *XI Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» «Яльчик 2004»: Сборник статей*. Вып. XI. Часть 2. Йошкар-Ола: Изд-во МарГТУ. 2004. С. 292. EDN: UTCPHM.
28. Стоянов О.В., Хузаханов Р.М., Стоянова Л.Ф., Герасимов В.К., Чалых А.Е., Алиев А.Д., Вокаль М.В. Структура бинарных смесей этилен-винилацетатных сополимеров. // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2010. №11. С. 15–17 EDN: MWLDID.
29. Русанова С.Н., Юсупов Б.Н., Бородин А.С., Темникова Н.Е., Зиганшина А.С., Стоянов О.В. Исследование смесей полиолефинов с сополимерами этилена и винилового спирта // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2024. №2. С. 36–42. DOI: 10.31044/1994-6260-2024-0-2-36-42.
30. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия. 1974. 272 с.
31. Matsumoto T., Nakamae K., Ocjiumi T., Shioyama T. The Solubility and the Wet Spinning of Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymers // *Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University*. 1974. V. 52, I.2. P. 403–415.