

Н.І. Доманцевич¹, Б.П. Яцишин²

Паропроникність тонкоплівкових композитних матеріалів на основі поліетилену

¹Львівський торговельно-економічний університет, 79008, Україна, Львів, e-mail: nina.domantzevich@gmail.com
²Національний університет "Львівська політехніка", 79013, Україна, Львів, e-mail: bogdan.yatsyshyn7@gmail.com

Проведено дослідження паропроникності та структури поверхні поліетиленових плівок, що зберігались в умовах закритого складування, при модифікації їх складу органічним наповнювачем та змішаними органічно-мінеральними наповнювачами. Встановлено залежності змін дифузійних характеристик у залежності від виду та кількості наповнювача при тривалих дослідженнях (до 7 років). Виявлено, що введення в поліетиленову матрицю наповнювачів та добавок значно змінює структуру утворення при тривалому старінні.

Проведено електронно-мікроскопічні дослідження модифікованих плівок.

Ключові слова: полімери, поліетиленові плівки, паропроникність, структура, старіння.

Стаття постуила до редакції 27.08.2019; прийнята до друку 15.09.2019.

Вступ

Полімерні плівки на основі термопластів, модифіковані органічними та неорганічними наповнювачами використовують, в основному, як додатковий технічний матеріал. Застосування модифікуючого матеріалу у складі плівки пов'язано, як із зниженням вартості, так і з покращенням споживних властивостей. При цьому відбувається зміна фізико-механічних та хімічних характеристик матеріалу, що зумовлює потребу у проведенні додаткових досліджень. Загальні питання змін дифузійних характеристик полімерних плівкових матеріалів знайшли відображення в роботах Массея Л.К., Брідсона Дж. А., Аксіментьєвої О.І., Сіракузи В. [1-4]. Окремі питання впливу фізичного старіння на процеси перенесення крізь полімерні мембрани представлені в роботах МакКейга М.С. і Пауля Д.Р. та Лаот К.М. [5, 6].

Проте висвітлення проблеми впливу процесів старіння на проникнення водяної пари крізь полімерні плівкові матеріали не знайшли відображення у сучасній науковій літературі, що обумовлює актуальність представленої роботи.

Метою проведення досліджень було встановлення можливості використання плівок з наповнювачами для довготривалого захисту від проникнення водяної пари та вологи, а також порівняння результатів з відомими літературними

даними та встановлення їх відповідності.

I. Експериментальна частина

Об'єктом досліджень обрано поліетилен низької густини (70 – 80 ваг.%), для виготовлення якого використовували гранулят LDPE 15803-020 для виготовлення плівкових виробів. Як добавки використовували органічні (до 9 ваг.% – казеїн) та змішані (до 30 ваг.%) наповнювачі. Змішані наповнювачі представляли собою високо заповнені композиції поліетилену марки LDPE (~ 20 ваг. %) та карбонату кальцію CaCO₃, відомі під комерційними назвами Cредolen марки КПП-012 та Vatpol 210. Розміри окремих частинок наповнювача, введеного у полімер, не перевищували 8 мкм (середній розмір – 1,5 мкм). Для забезпечення технічних параметрів виробництва у склад шихти вводили до 4 ваг. % різних технологічних додатків ("сліп" на основі олеаміду, антиоксиданти, світлові стабілізатори тощо).

Зразки плівок виготовляли на промисловому рукавно-плівковому агрегаті. Товщина полімерних плівок перебувала у діапазоні від 45 мкм до 50 мкм.

Полімерні плівки витримували у неопалювальних складських приміщеннях за температур від 278 до 293 К та відносної вологості від 55-75 %.

Дослідження паропроникності плівок проводили

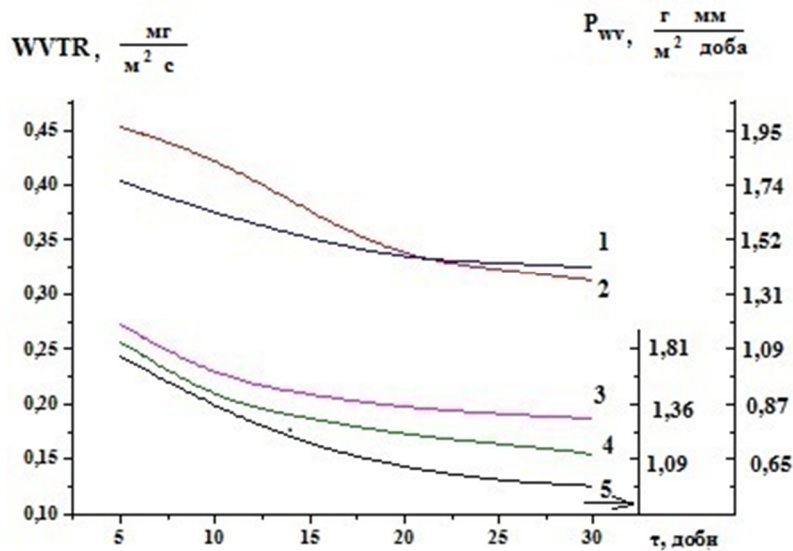


Рис. 1. Швидкість проникнення водяної пари (WVTR) та коефіцієнт паропроникнення водяної пари (P_{wv}) поліетиленових плівкових матеріалів із різним вмістом наповнювача Credolen товщиною $h = 50$ мкм (1-4) та $h = 160$ мкм (5): 1 – LDPE + 5,6 ваг.% Credolen 2 – LDPE; 3 – LDPE + 16,6 ваг.% Credolen; 4 – LDPE + 23,2 ваг.% Credolen; 5 – LDPE.

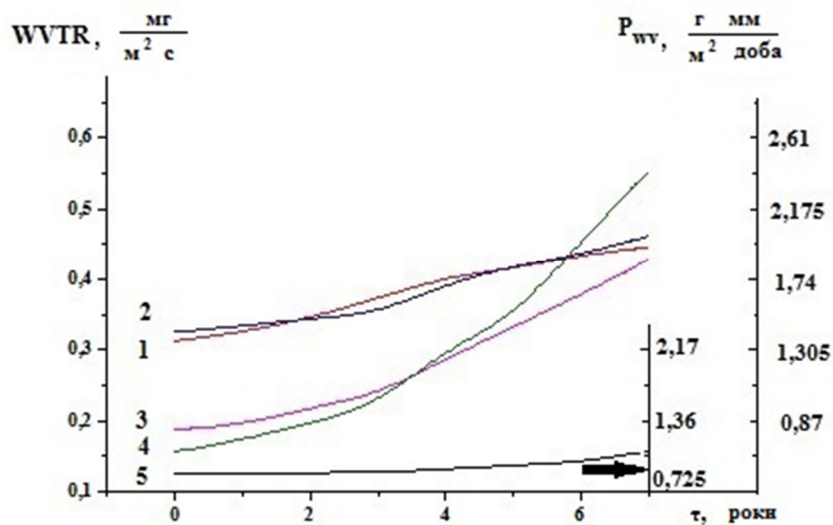


Рис. 2. Зміна показників паропроникності поліетиленових плівок із мінеральним наповнювачем, які підлягали старінню у складських умовах протягом 8 років. Позначення зразків відповідають позначенням рис. 1.

ваговим методом (метод сухої чашки), використовуючи металеві стаканчики, згідно міжнародних нормативних документів ISO 7783, ISO 2528 and ASTM D 1653.

Електронно-мікроскопічні дослідження виконувались на мікроскопі EVO 40XVP.

II. Результати досліджень

Початкова (зразу після виготовлення) швидкість перенесення водяної пари вихідної поліетиленової плівки без модифікаторів становила $WVTR \approx 0,45$ $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{c}$ ($P_{wv} = 1,95 \frac{\text{г} \cdot \text{мм}}{\text{м}^2 \cdot \text{доба}}$). Протягом 30 діб

паропроникність немодифікованих плівок зменшувалась і стабілізувалась на рівні WVTR $\approx 0,325 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{с}$ ($P_{\text{wv}} = 1,415 \frac{\text{г} \cdot \text{мм}}{\text{м}^2 \cdot \text{доба}}$) (рис. 1).

Введення до складу плівки наповнювачів змінює величини початкових показників паропроникності. Додавання незначної кількості змішаного поліетилен-мінерального наповнювача Credolen (5,6 ваг. %) незначно знижує початковий показник, а після витримки протягом 30 діб, який необхідний для

встановлення стаціонарної дифузії, паропроникність таких плівок значно відрізняється від показників плівок без наповнювача (рис. 1). Збільшення кількості наповнювача у плівці приводить до пониження значення початкової паропроникності за рахунок гідрофобності CaCO_3 та зростання загального об'єму кристалічної фази. Для порівняння приведена характеристика немодифікованої плівки товщиною $h = 160 \text{ мкм}$.

Старіння поліетиленових плівок у складських умовах протягом 3 років приводило до незначних

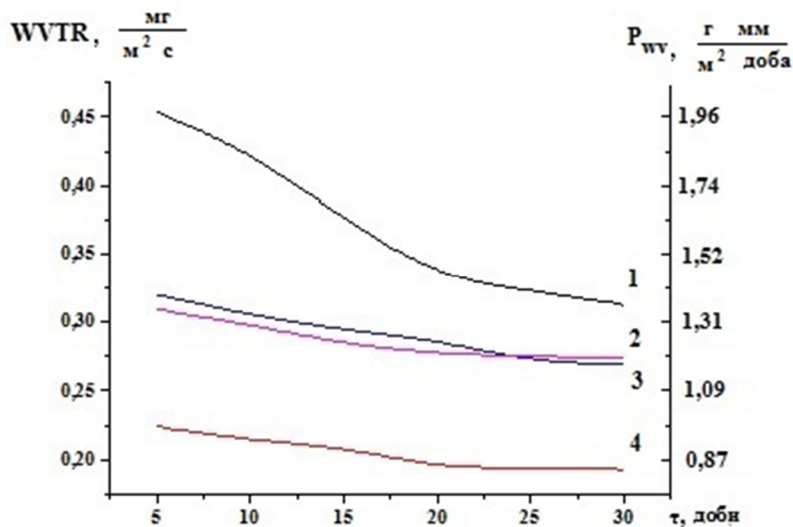


Рис. 3. Швидкість проникнення водяної пари (WVTR) та коефіцієнт паропроникнення водяної пари (P_{wv}) поліетиленових плівкових матеріалів із різним вмістом органічного (казеїн) та змішаного ("Vatpol") наповнювача товщиною ($h = 50 \text{ мкм}$): 1 – LDPE; 2 – LDPE + 27,2 ваг.% "Vatpol"; 3 – LDPE + 21 ваг.% "Vatpol"; 4 – LDPE + 8,6 ваг.% казеїну.

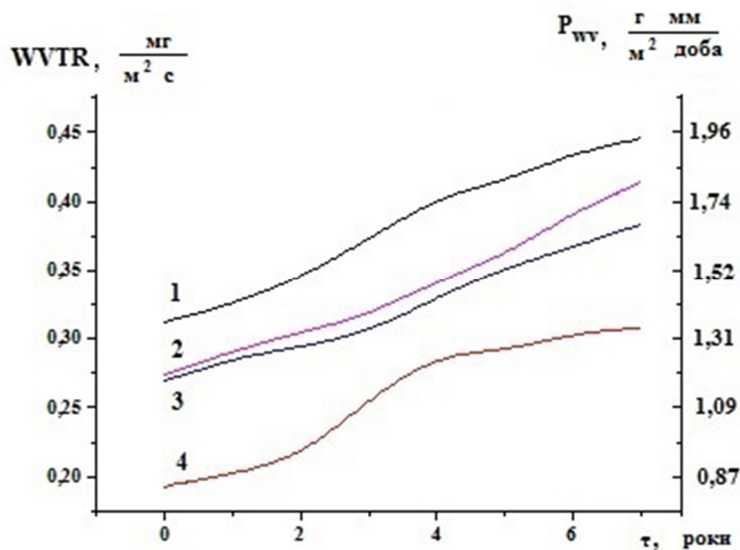


Рис. 4. Зміна показників паропроникності поліетиленових плівок із органічним та змішаним наповнювачем, які підлягали старінню у складських умовах протягом 7 років. Позначення зразків відповідають позначенням рис. 3.

змін показника паропроникності (рис. 2). Однак після даного терміну паропроникність зразків із значним вмістом наповнювача Credolen зростає, досягаючи величини $0,25 \text{ мг/м}^2\cdot\text{с}$ на 5 році складування, а у проміжку на 6–7 рік – перевищує показники паропроникності немодифікованого покриття.

Додавання до полімерної матриці органічного або змішаного наповнювача типу “Vatpol” також зменшує початкову паропроникність порівняно з плівками без модифікаторів. Причому органічний наповнювач (казеїн), незважаючи на меншу кількість введеного матеріалу, більш ефективно змінює дифузійні характеристики матричного матеріалу (рис. 3). Покази початкової паропроникності стабілізуються протягом 30 - 40 днів. Однак розкид параметрів по зміні паропроникності у випадку введення органічного та наповнювача Vatpol значно менший (11–14 %), порівняно із застосуванням Credolen (до 40 %).

Старіння плівок в умовах закритого складського збереження не виявило значних відхилень у динаміці змін у значеннях WVTR і порівняно з немодифікованими покриттями (рис. 4).

Зростання паропроникності на 3–5 році складування не проходить так стрімко, як у випадку модифікованих Credolen плівок. Показники паропроникності 6–7 року складування у цілому нижчі, чим у немодифікованих плівках.

III. Обговорення результатів вимірювань

Показники паропроникності полімерних плівок визначаються їх хімічним складом та структурою і, у значній мірі, залежать від технологічних умов їх

отримання та експлуатації [1, 2]. Загалом, параметри проникності полімерних полімерних плівок завжди перебувають у залежності від виду полімеру (структури, орієнтації та щільності укладки фібрил [питомої густини матеріалу], кристалічності чи аморфності, наявності зв'язків між полімерними ланцюгами [зшивки або спряженості] тощо). На проникність впливають також склад та характеристики речовин-пенетрантів (особливо сорбційні характеристики по відношенню до основи), їх концентрації та різниці тисків, які виникають у процесі проникності через полімерну перегородку-мембрану [3, 7].

Крім цього, вимірні параметри проникності полімерних матеріалів у великій мірі коригуються методами вимірювань та характеристиками апаратури, яка для цього застосовується, а також зовнішніми умовами проведення експериментів (температура, вологість, деформаційні зусилля тощо).

Дифузійні характеристики полімерних плівок із наповнювачами у значній мірі залежать від виду та характеристик самого наповнювача. При вивченні паропроникності природа наповнювача особливо сильно проявляє себе у двох випадках – на початковому етапі досліджень, коли мають місце процеси стабілізації структури (перші 30 днів, після отримання плівок), та після 3-5 років (для плівок, що зберігались в умовах закритого складування), які відзначаються посиленням реструктуризаційних процесів.

Показники початкової паропроникності плівкових матеріалів, що містять добавки органічного наповнювача типу казеїну дещо нижчі за відповідні показники плівок, що містять модифікований мінеральний наповнювач. Головним

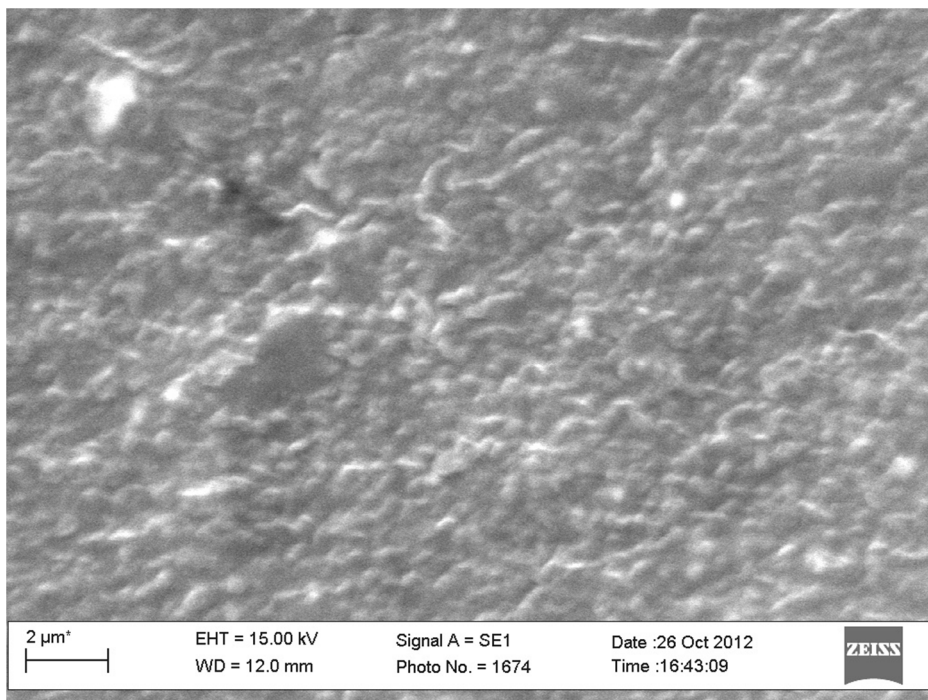


Рис. 5. Структура поверхні вихідної немодифікованої поліетиленової плівки (X 5000).

чином це, мабуть, пов'язано із зменшенням пористості полімерного покриття, викликаного скріплюючим ефектом додатків органіки.

Значення дифузійних характеристик зразків тісно пов'язані із технологією їх виготовлення, формуванням та змінами їх структури. Електронно-мікроскопічними дослідженнями поверхні вихідних (свіжоекструдованих) поліетиленових плівок без наповнювача встановлено незначну їх дефектність (рис. 5). Початковий режим дифузії пенетранту через поверхню встановлюється при незначній кристалічності (близько 30 %) вихідного зразку.

У загальному, такі субстрати слід сприймати як формування із певною кількістю кристалічної фази, що розподілена в аморфній матриці. Не слід очікувати значної проникності пенетранту через таку структуру, зважаючи, що при деяких режимах виготовлення або експлуатації, процентне співвідношення між кристалічною та аморфною фазами може досягати 60 %, а сама кристалічна фаза не є ефективним матеріалом для перебігу процесів дифузії [8].

Плівки, що містили органічний виокремлювались

за ходом залежності коефіцієнта проникності при початкових дослідженнях. Стабілізація характеристик проникності у перші 30 днів після екструдювання плівок проходила по більш пологому графіку, а кінцеві значення для плівок зі змішаним наповнювачем були трохи вищі.

Структурування матриці, у яку введений органічний наповнювач, значно більші від аналогічних у "чистому" покритті (рис. 5, 6, а). Проте загальна видима дефектність такого зразка невелика про що свідчить низька початкова паропроникність. Виходи на поверхню зразка ромбоподібних форм може засвідчувати про прискорене кристалоутворення поліетиленової матриці під впливом наповнювача (рис. 6, а), де поліетилен кристалізується саме у такій формі [9]. Така незвична функція органічного наповнювача цілком можлива, зважаючи, що він крім армуючої функції може виявляти певну хімічну взаємодію із матрицею та не є інертним. Звичайно, на початковому етапі старіння слід враховувати зменшення вільних об'ємів полімерної матриці. Зменшення показників паропроникності поліетиленових плівок із

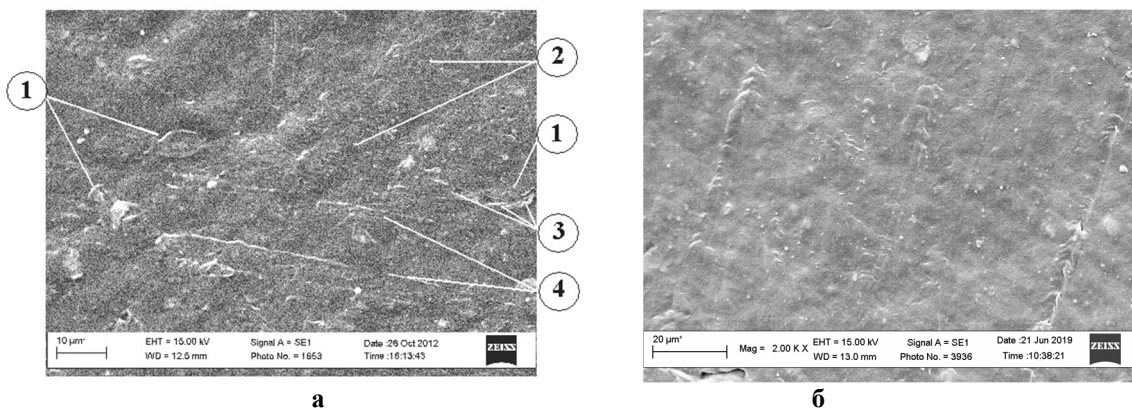


Рис. 6. Структура поверхні поліетиленової плівки, виготовленої із додатками казеїну (до 9 ваг. %), "сліпу" (0,6 ваг. %) та барвника (4 ваг. %): 1 – ріст кристалів поліетилену; 2 – ділянка активного структуроутворення; 3 – виникнення дефектів на лінії розділу аморфної та кристалічної фаз; 4 – технологічні дефекти: а – після виготовлення (X 1000) [3]; б – на 7 рік складування (X 2000).

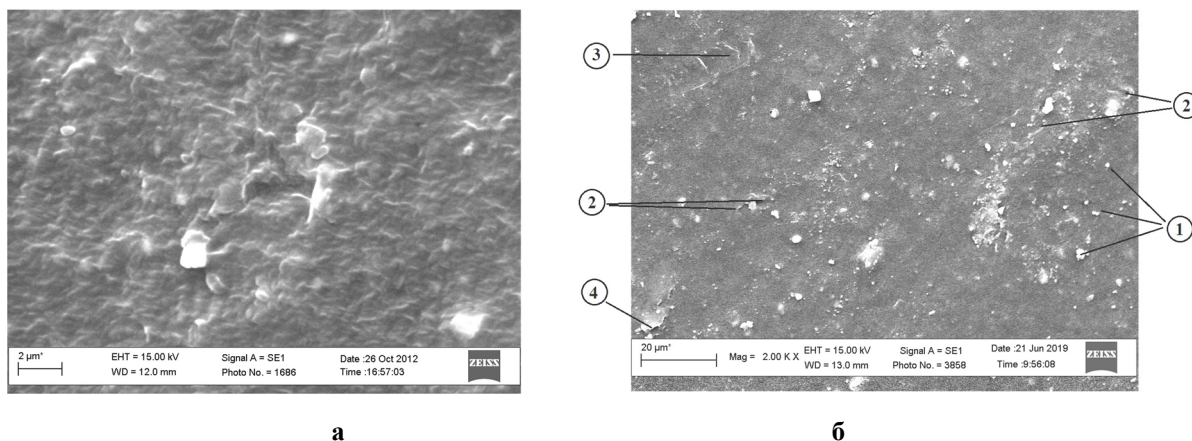


Рис. 7. Морфологія поверхні поліетиленової плівки з додатками (16,1 ваг. %) змішаного мінерально-органічного наповнювача Credolen: після виготовлення (а) та на 7 рік складування (б): 1 – наповнювач (CaCO_3); 2 – пори, каверни; 3 – зародження кристалітів поліетилену; 4 – тріщини на межі розділу

органічним наповнювачем може проходити саме за рахунок зменшення вільних об'ємів, на що вказують електронно-мікроскопічні дослідження [10, 11, 12].

Додатки до композиції органічного наповнювача у вигляді казеїну (8,6 ваг. %) призводять до утворення більш щільнішої структури за рахунок заповнення та закриття частини пор та тріщин, хоча при спільній екструзії компонент можливе утворення зшивок, тим більше, що при виготовленні плівок додається незначна частина технічних компонент у вигляді сліпу та антиоксидантів.

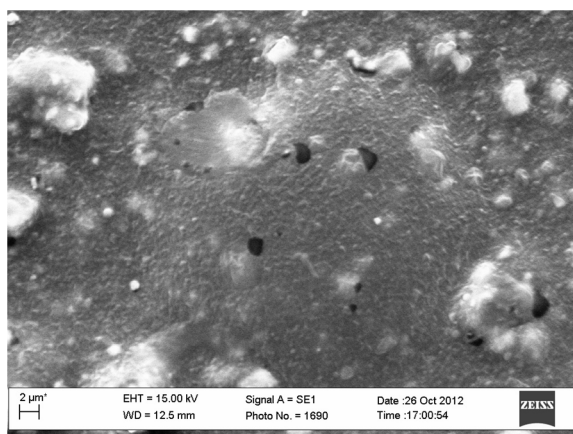
Додатки змішаного мінерального-органічного наповнювача Credolen у кількості до 6 ваг. % незначно понижують початкову паропроникність полімерного матеріалу. Слід зазначити, що показники паропроникності свіжосформованих плівок із більшим вмістом неорганічного наповнювача близькі до показників поліетиленових зразків без наповнювача із тричі більшою товщиною.

та дефектністю, пов'язаною із введенням кристалічного матеріалу, який місцями виходить на поверхню (рис. 7).

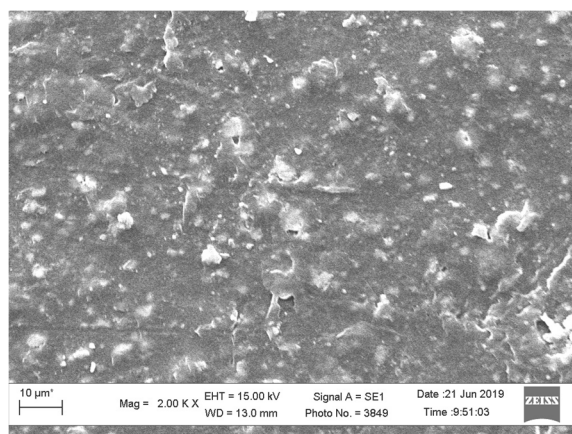
Зрозуміло, що додавання до складу плівки наповнювачів може істотно знизити вартість композиції. Проте, у випадку виготовлення плівок будь-якого композиційного складу для встановлення бар'єрних перешкод проникненню вологи слід бути впевненим у нерозчинності додатків та напрямку їхнього впливу на структуру та властивості композиту [2, 13, 14]. Таке оцінювання рекомендують проводити, виокремлюючи наступні характеристики та властивості додатків [2]:

- середній розмір частинок і розподіл розмірів;
- форма частинок і пористість;
- хімічна природа поверхні;
- присутність у додатках домішок піску, іонів металів тощо.

Крім цього, якщо інертний наповнювач сумісний

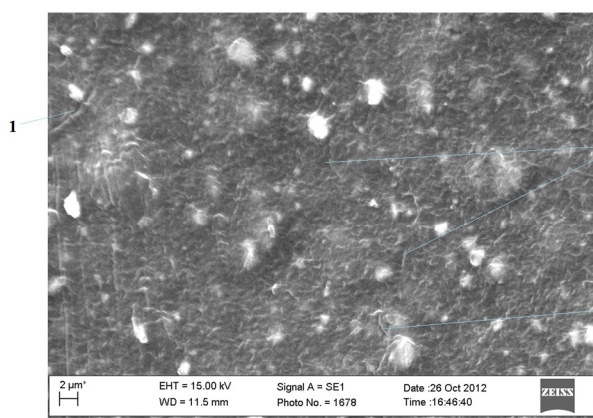


а

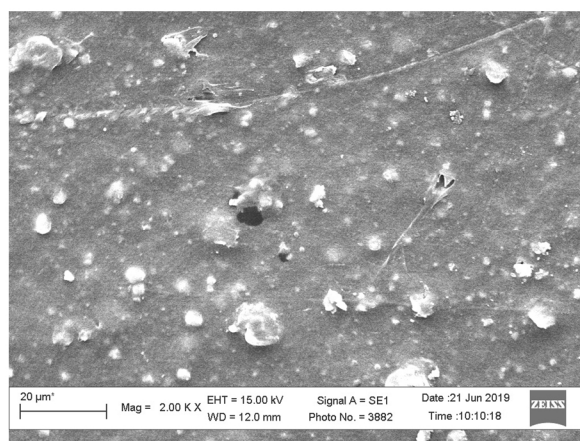


б

Рис. 8. Мікрофотографія поверхні поліетиленової плівки з додатками (23,2 ваг. %) мінерального наповнювача Credolen після виготовлення (а) та на 7 рік складування (б). (X 2000).



а



б

Рис. 9. Структура поверхні поліетиленової плівки зі змішаним наповнювачем Vatpol (21ваг.%): 1 - зародження тріщин; 2 – каверни: а – після виготовлення (X 2000); б – на 7 рік складування (X 2000).

Структура поверхні плівок із неорганічним наповнювачем відзначається більшою рельєфністю

з полімерною основою, то може заповнити вільний об'єм у полімерній матриці і створити звивистий

шлях для молекул пенетранту. Ступінь звитості шляху молекул буде залежати від об'ємної частки наповнювача, форми і орієнтації частинок [15, 16].

Додатки мінерального наповнювача у 23,2 ваг % є настільки значними, що повністю змінюють рисунок поверхні, проте помітних змін у проходженні дифузійних процесів не спостерігається (рис. 8). Це може бути пов'язано із значним зростанням дефектності по лінії розділу мінеральний наповнювач – полімер і відповідним ростом проникності, що компенсує зниження коефіцієнту WVTR викликане збільшенням кристалічності зразку.

Значення величин початкової паропроникності свіжовиготовлених плівок із змішаним мінерально-органічним наповнювачем Vaprol дуже близькі до показів плівок із наповнювачем Credolen, що мають таку ж його кількість. Це пов'язано, із приблизно однаковим складом наповнювача, у якому мінеральної компоненти у 4 раз більше за органічного додатку. Проте саме завдяки останньому графічна характеристика паропроникності плівок із наповнювачем Vaprol у початкові 30 діб є більш пологою (рис. 3). Порівняння мікрофотографій поверхні зразків поліетиленових плівок із двома змішаними наповнювачами двох окремих виробників виявили подібність структур за кількістю виходу мінерального додатку на поверхню (рис. 8, рис. 9).

Загальна дефектність полімерної матриці при значних додатках змішаного наповнювач Vaprol теж зростає. Наявність тріщин та каверн свідчить про складну природу впливу змішаного додатку, що по різному може проявляти свою дію у залежності від хімічних і фізичних характеристик самої матриці та технологічних умов виготовлення.

З метою уникнення появи значних руйнувань поверхні до складу композицій додавали технологічні змащувачі та “сліпи”, що запобігало появі початкових пошкоджень.

При старінні поліетиленових плівок паропроникність протягом 2 років незначно зростає на 4–6 % за рік. Найнижчі показники показали немодифіковані плівки із товщиною 170 мкм та плівки із невеликою кількістю (5,6 ваг. %) мінерального наповнювача товщиною 50 мкм (відхід характеристик на 2–3 % за рік). Подальше старіння в складських умовах значно прискорює зростання паропроникності. Критичними для всіх плівок є 3–5 рік складування, коли зафіксовані максимальні збільшення показників паропроникності – до 12–25 % за рік. Звичайно, що такі зміни можливі лише з активним структуроутворенням матриці, коли виникають умови для утворення значної кількості наскрізних пор і отворів. Проте такі трансформації ще не відповідають особливо екстремальним, різким змінам фізичного стану полімерної матриці. Адже плівкова композиція не містила агресивних по відношенню до матриці компонент, а самі плівки зберігались в умовах закритого складування (згідно вимог досліджень), де були відсутні основні чинники прискореної зміни структури та властивостей

композитів. Для прикладу, введення інгібіторів корозії у поліетиленову матрицю (плівки, що призначаються для протикорозійних упакувань) сприяє початковому збільшенню кристалічності зразка, проте прискорює деструкційні процеси вже на 2 рік складування, а на 3–4 років складування коефіцієнт паропроникності зразків із значним вмістом інгібітору (більше 2 ваг. %) зростає в 3–3,5 рази та перевищує середні показники з паропроникності для неінгібованих плівок [17, 18].

При наступному старінні модифікованих наповнювачами поліетиленових плівок їх паропроникність зростає, проте, навіть зважаючи на незначну товщину зразків, відхід характеристик на 7 році складування не перевищує значення WVTR = 0,6 мг/м²·с, що для більшості випадків довготривалого використання такого продукту є допустимим.

Окремим питанням досліджень стоїть встановлення впливу наповнювачів на зміну паропроникності при довготривалих термінах складування чи експлуатації. Встановлено, що введення у поліетиленову матрицю наповнювачів та додатків значно змінює структуроутворення при довготривалому старінні. Частина додатків (мінеральні та змішані наповнювачі, інгібітори газової корозії тощо) прискорює кристалоутворення аморфної матриці, що перешкоджає протіканню дифузійних процесів на початковій стадії складування (в основному, протягом 3 років). Це відбувається за рахунок підвищення загальної кристалічності матриці (при заміні аморфної частини полімеру мінеральним наповнювачем або/та зростанням об'єму кристалічних утворень під впливом додатків), зменшення вільних об'ємів у матриці, зниженням рухливості полімерних ланок.

Проте формування більш кристалічної структури негативно позначається на загальній стабільності композиту при довготривалих термінах складування чи експлуатації. Виникнення значної дефектності по лінії розділу “аморфна-кристалічна фаза” на 4–6 році виливається в утворення каверн, поверхневих розшарувань, розколів поверхні, тріщин. Характерною ознакою (рисуою) прискореного кристалоутворення під впливом додатків є формування видовженої структури із накладених один на другий кристалів поліетилену, що виростають з аморфної матриці. При подальшому складському старінні (на 6–7 роки) – спостерігається поява глибоких тріщин та пор. Такі перетворення структури не можуть протікати без зростання показників паропроникності. Більш швидке старіння і, відповідно, зміну дифузійних властивостей, можна спостерігати у модифікованих інгібітором газової корозії поліетиленових плівках [17, 18]. Зниження бар'єрних характеристик під час довготривалого старіння можна загальмувати, застосовуючи плівкові матеріали із більшою товщиною чи використовуючи менш активні до структуроутворення наповнювачі, а також введенням додатків, що зберігають аморфність матриці (пластифікаторів, сліпу, певних органічних

наповнювачів та додатків тощо).

Висновок

Для створення поліетиленових плівок із наповнювачами для тривалого використання найбільш придатний є змішаний наповнювач, який містить у своєму складі органічні та неорганічні компоненти. Основною перешкодою на шляху тривалого зберігання є процеси, що відбуваються на молекулярному рівні та призводять до руйнування плівки. У випадку закритого зберігання це, переважно, процеси окислення, які за сприятливих

умов можуть виникати відразу під час виготовлення плівкових матеріалів. Тому використання добавок для сповільнення процесів старіння (антиоксидантів, антиозонантів) цілком доречно. Однак незначний вміст окремих додатків не завжди затримує перебіг процесів руйнування при тривалому використанні плівкових зразків.

Доманцевич Н.І. - професор, д.т.н., професор кафедри товарознавства та експертизи в митній справі;

Яцишин Б.П. - професор, д.т.н., професор кафедри електронних приладів.

- [1] L.K. Massey, Permeability properties of plastics and elastomers: A guide to packaging and barrier materials (Plastics Design Library / William Andrew Publishing, New York, 2003).
- [2] J.A. Brydson, Plastics materials (Biddies Ltd, Guildford and King's Lynn., Oxford, 1999).
- [3] О.І. Аксіментьєва, Н.І. Доманцевич, Б.П. Яцишин, Дифузійні характеристики тонкоплівкових полімерних матеріалів та методи їх вимірювання. (Видавництво Львівського торговельно-економічного університету, Львів, 2018).
- [4] V. Siracusa, International Journal of Polymer Science 11 (2012) (<https://www.scribd.com/document/348250250/PERMEATION-pdf>).
- [5] M.S. McCaig, D.R. Paul, Polymer 41, 629 (2000).
- [6] C.M. Laot, Influence of the cooling rate, physical aging, and orientation (Thesis doc.phil., Blacksburg, Virginia, USA, 2001).
- [7] S.C. George, S. Thomas, Prog. Polym. Sci, 26 (6), 985 (2001). (doi: 10.1016/S0079-6700(00)00036-8).
- [8] J.E. Mark (Ed.), Polymer Data Handbook (Oxford University Press, Oxford, 1999), (http://www.researchgate.net/profile/Sachin.../polymer_data_handbook.pdf).
- [9] И. Нарисава, Прочность полимерных материалов (Химия, Москва, 1987).
- [10] I.M. Thomas, The blending and permeability of polymers for packaging applications (Thesis doc.phil. Brunel University of West London, GB, 1995), (<https://bura.brunel.ac.uk/bitstream/2438/5504/1/FulltextThesis.pdf>).
- [11] Z. Dai, L. Ansaloni, L. Deng, Green Energy & Environment 1(2), 102 (2016), (<http://dx.doi.org/10.1016/j.gee.2016.08.001>).
- [12] B. Tan, N.L. Thomas, J. Membr. Sci. 514, 595 (2016), (<https://dspace.lboro.ac.uk/2134/21691>).
- [13] G. Choudalakis, A.D. Gotsis, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 17, 132 (2012), (doi:10.1016/j.cocis.2012.01.004).
- [14] C. DeArmitt, R. Rother, Particulate fillers, selection and use in polymer composites, in: Encyclopedia of polymers and composites (Springer-Verlag Heidelberg, Berlin, 2015), P. 1 (https://doi.org/10.1007/978-3-642-37179-0_1-1).
- [15] C. Wolf, H. Angellier-Coussy, N. Gontard, F. Doghierib, V. Guillard, J. Membr. Sci. 556, 393 (2018) (<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.085>).
- [16] R.N. Rother, Particulate fillers for polymers (Rapra Technology Limited, Shawbury, 2002).
- [17] Н.І. Доманцевич, Інгібіторний захист промислової продукції (Видавництво ЛКА, Львів, 2003).
- [18] N. Domantsevych, O. Aksimentyeva, B. Yatsyshyn, Zeszyty naukowe 186, 67 (2011).

N. Domantsevich¹, B. Yatsyshyn²

Vapor Permeability of Thin-Film Composite Materials Based on Polyethylene

¹*Lviv Trade and Economic University, 79008, Ukraine, Lviv, Tugan-Baranovsky str., 10, e-mail: nina.domantzevich@gmail.com*

²*National University "Lviv Polytechnic", 79013, Ukraine, Lviv, Bandera str, 12, e-mail: bogdan.yatsyshyn7@gmail.com*

The study of the vapor permeability and surface structure of polyethylene films modified with organic filler (casein) and mixed organic-mineral fillers stored under closed storage conditions have been shown. Changes in diffusion characteristics are shown depending on the type and amount of filler in long-term (up to 7 years) studies. It was established that the injection into the polyethylene matrix of fillers and additives significantly changes the structure formation with long-term aging. Water vapor permeability of polyethylene film modified by fillers increases along the subsequent aging. However, the deviation of characteristics at 7 years of storage does not exceed the value of $WVTR = 0.6 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, even taking into account the small thickness of the samples, which in most cases the long-term use of such a product is permissible.

Electron microscopic studies of modified films have been carried out.

Key words: polymers, polyethylene films, water vapor permeability, structure, aging.