

Funcionalización de Polietileno de Baja Densidad con Anhídrido Maleico en Estado Fundido

Manuel Guzmán

Grupo de Investigación GIPIMME,

Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Colombia

Edwin A. Murillo

Grupo de Investigación en Materiales Poliméricos – GIMAPOL,

Departamento de Química, Universidad Francisco de Paula Santander, Colombia

Resumen: En este estudio, polietileno de baja densidad (PEBD) fue modificado con anhídrido maleico (AM) en estado fundido usando concentraciones diferentes de peróxido de dicumilo (DCP) (0.25, 0.50, 0.75 y 1.0 %). Los materiales obtenidos fueron caracterizados por contenido de gel, titulaciones ácido-base, análisis infrarrojo (IR), calorimetría de barrido diferencial (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), análisis reológico, propiedades mecánicas, dureza y permeabilidad al oxígeno. El análisis reométrico indicó que el tiempo óptimo para obtener las mezclas es alrededor de 7.5 minutos. El análisis IR mostró que el AM fue injertado en el esqueleto del PEBD, el grado de injerto incrementó con el contenido de DCP y el más alto grado de injerto (1.12 ± 0.015 %), fue exhibido por la muestra obtenida empleando la mayor cantidad de DCP (1 %). La estabilidad térmica de las muestras funcionalizadas fue ligeramente mayor que la del PEBD. La cristalinidad de las muestras funcionalizadas fue diferente a la exhibida por el PEBD. El comportamiento reológico presentado por las muestras fue pseudoplástico. Las propiedades mecánicas, dureza y la permeabilidad al oxígeno fueron dependientes de la cantidad de DCP y AM injertado en el PEBD.

Palabras-clave: *Funcionalización, PEBD, anhídrido maleico, DCP, propiedades.*

Functionalization of Low-density Polyethylene with Maleic Anhydride in the Molten State

Abstract: In this study, low density polyethylene (LDPE) was modified with maleic anhydride (AM) in the molten state by using different concentrations of dycumil peroxide (DCP) (0.25, 0.50, 0.75 and 1.0 %). The materials obtained were characterized by gel content, acid-base titrations, infrared spectroscopy (IR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA), rheological analysis, mechanical properties, hardness and oxygen permeability. Rheometric analysis indicated that the optimum time to obtain the mixtures is ca.7.5 minutes. IR analyses showed that the AM was grafted into the LDPE backbone. The grafting degree increased with the content of DCP and the highest grafting degree (1.12 ± 0.015 %), was exhibited by the sample obtained employing the highest amount of DCP. Thermal stability of the functionalized samples was slightly higher than LDPE. The crystallinity of the functionalized samples was different, when compared to LDPE. The rheological behavior presented by the samples was pseudoplastic. The mechanical properties, hardness and the oxygen permeability were dependent of the amount of DCP and AM grafted into LDPE.

Keywords: *Functionalization, LDPE, Maleic anhydride, DCP, properties.*

Introducción

La naturaleza inerte del PEBD, su bajo costo y buenas propiedades mecánicas han sido de gran importancia en aplicaciones para empaques. El PEBD es altamente hidrofóbico, por lo tanto para ser mezclado con otros polímeros que tengan grupos polares, lo ideal es realizar la modificación química del PEBD con monómeros polares, para obtener así una mezcla compatible^[1-7]. La necesidad de mejorar las compatibilidades de poliolefinas con otros polímeros polares, se ha convertido en tema de interés especialmente en áreas como recubrimientos, mezclas y composites^[8-14]. En las últimas décadas se han generado investigaciones para funcionalizar poliolefinas usando anhídrido maleico^[11,12].

Algunos métodos empleados para la funcionalización de poliolefinas con AM son: la

funcionalización en fundido^[6,9,15] y en solución^[14]. La funcionalización en fundido, a diferencia del proceso en solución, no requiere grandes cantidades de solventes y lo hace un proceso práctico para la producción a gran escala^[9]. El AM es el monómero más usado, debido a que es un poderoso receptor de electrones^[11-15]. La reacción de funcionalización se lleva a cabo por radicales libres usando un peróxido como iniciador, por su baja volatilidad y buena solubilidad, y compatibilidad con las poliolefinas^[1,4,16]. Las altas temperaturas generan radicales libres por la descomposición térmica del iniciador generándose así la abstracción de átomos de hidrógeno de la cadena del polímero y la adición del monómero insaturado^[9,10] (Figura 1).

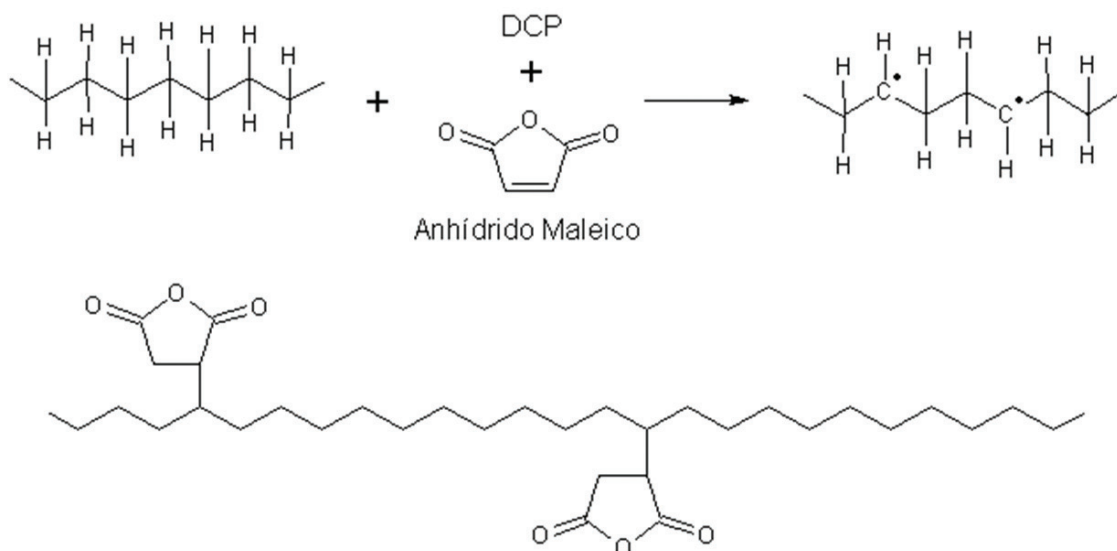


Figura 1. Representación de la funcionalización del PE con AM como monómero y DCP como iniciador.

Varios investigadores han estudiado la funcionalización del poliolefinas como el polietileno. Tres tipos de polietileno fueron funcionalizados con AM y estireno^[7], usando 0.25 % de 2,5-dimetil-2,5-butilperoxi hexano como iniciador y 5 % de AM. Mediante IR se evidenció la injercción del AM observando absorciones a 1779 y 1857 cm^{-1} correspondiente al estiramiento simétrico del AM y se obtuvieron grados de injerto hasta de 2.9 %

En otro estudio^[2], obtuvieron hasta 0.76 % de injerto en una poliolefina usando hasta 10 % de AM y 1 % de iniciador. Ellos observaron en los espectros IR, absorciones entre 1770-1792 cm^{-1} , las cuales son características de AM. Las mismas absorciones fueron observadas en un PEBD-gAM^[10]. Además observaron por análisis de DSC que las temperaturas de fusión de las mezclas que contenían PEBD funcionalizado (usando entre 0.05-0.2 % de 1,3 ter-butil peroxiisopropil benceno como iniciador) son muy cercanas y no presentan cambios significativos. Además la temperatura y entalpía de cristalización con las mismas cantidades de iniciador, incrementan respecto al PEBD original en 2 °C y 20 J/g respectivamente.

Reacciones indeseadas como la homopolimerización del anhídrido maleico, entrecruzamiento y degradación son problemas a enfrentar en los procesos de funcionalización^[6-12], ya que pueden afectar el peso molecular promedio, la polidispersidad y la linealidad de las cadenas del polímero^[11]. Para el PEBD la reacción colateral dominante que se presenta durante la funcionalización es el entrecruzamiento de las cadenas y para el polipropileno es la escisión de las cadenas^[12].

Son pocos los artículos que se encuentran de la funcionalización de PEBD con anhídrido maleico donde se haga un estudio completo de las propiedades de estos materiales. Por lo tanto en este trabajo se pretende estudiar las propiedades estructurales, térmicas, reológicas, mecánicas y de permeabilidad al oxígeno de muestras de polietileno modificado con anhídrido maleico y estudiar

la influencia de la cantidad de anhídrido maleico y peróxido de dicumilo en dichas propiedades.

Parte experimental

Materiales

El PEBD referencia 132 I, fue suministrado por Dow Plastics (densidad de 0.9210 g/cm^3), el anhídrido maleico y peróxido de dicumilo fueron suministrados por Sigma-Aldrich.

Preparación

La funcionalización del PEBD con AM se realizó en un reómetro de torque Thermo SCIENTIFIC a una temperatura de 160 °C, una velocidad de 50 rpm. Para realizar la funcionalización del PEBD, primero se llevó este al reómetro de torque hasta fundirlo (aproximadamente 5 minutos) y luego se agregó el AM (10 % con respecto al PEBD) y las respectivas cantidades de DCP (0.25, 0.50, 0.75 y 1.00 % con respecto a la mezcla total), y el sistema se dejó mezclando durante un tiempo de 10 minutos.

Caracterización

Para el análisis infrarrojo las muestras fueron purificadas previamente, y para ello fueron inicialmente disueltas en xileno caliente, luego precipitadas en metanol (el material que se obtuvo fue granulado) y sometidas a un proceso de extracción soxhlet durante 12 horas utilizando metanol y finalmente secadas al vacío a 50 °C. Posteriormente, se analizaron en un espectrómetro Perkin Elmer modelo Spectrum One realizando 8 barridos.

Para cuantificar el AM injertado en el PEBD (grado de injerto), se realizaron titulometrías de neutralización ácido-base por triplicado, a las muestras previamente purificadas como se describió anteriormente y empleando la metodología reportada por Yazdani-Pedram et al.^[17].

Para determinar el grado de injerto por retrotitulación se disolvieron de 0.75 a 1.0 g de PEBD-gAM en 50 mL de xileno neutralizado y saturado con agua. Luego se agregó 2 a 3 gotas de una solución azul de timol. Una vez disuelto el PEBD se agregó 10 mL de una solución de KOH 0.05 N (se mantuvo en agitación y a 132 °C). Se continuó con la valoración del exceso de KOH agregando una solución de HCl 0.05 N.

Los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizaron en un equipo TA Instruments Q-100 a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min utilizando atmósfera de nitrógeno. Análisis de TGA fueron realizados en un equipo TA Instruments Q-500 a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Los análisis reológicos de las muestras obtenidas sin purificar se realizaron en un reómetro rotacional Malvern Kinexus usando una geometría plato-plato de 20 mm a una temperatura de 130 °C bajo condiciones estáticas para analizar la viscosidad aparente. Para los ensayos de tracción, se emplearon probetas tipo V y se realizaron bajo la norma ASTM D638, y a una velocidad de 50 mm/min. Los ensayos de dureza se realizaron bajo la norma ASTM D 2240 usando un durómetro CEAST para obtener dureza Shore D. Este ensayo se realizó en una muestra de 5 mm de espesor. Los análisis de permeabilidad se realizaron bajo la norma ASTM D 3985 en un equipo PERME OX2/230 Oxygen Transmission Rate Test System. Las mediciones se realizaron a una temperatura promedio de 23.5 °C.

Resultados y discusión

Reometrías de torque y temperatura

En la Figura 2 se muestra el comportamiento presentado por las mezclas durante el procesamiento. La Figura 2a muestra el gráfico de torque vs tiempo para las

diferentes muestras. Alrededor de un minuto se observa para todas las muestras un incremento en el torque, lo cual es debido a que parte del PEBD no se ha fundido, esto se puede corroborar con la reducción de la temperatura que se lleva a cabo (Figura 2b). Posteriormente se aprecia una reducción en el valor del torque y una estabilización del mismo, lo cual es debido a que todo el PEBD ya se ha fundido, pues para todas las mezclas, la temperatura a los tres minutos es superior a la temperatura de fusión del PEBD. Alrededor de 5 min se observa una disminución en el valor del torque y de la temperatura, esto es atribuido a la fusión del AM (Figura 2a y b), lo cual hace que se reduzca la viscosidad del sistema. Hay un ligero incremento de la temperatura y del torque para todas las muestras después de los 6 minutos, lo cual posiblemente es debido a la formación de entrecruzamiento entre las cadenas del PEBD y a que este proceso es exotérmico. De acuerdo a los resultados obtenidos con las reometrías, se puede inferir que el tiempo óptimo para obtener las mezclas es alrededor de 7.5 minutos.

Contenido de gel

Para determinar la extensión del entrecruzamiento en las muestras como una función del contenido de AM, se midió el contenido de gel. La Tabla 1 presenta los resultados del contenido de gel de las muestras funcionalizadas. Todos los productos de PEBD funcionalizado con anhídrido maleico no se disolvieron totalmente en xileno. El contenido de gel incrementó con la cantidad de DCP empleado en la síntesis y con la cantidad de AM injertado en el PEBD. Estudios realizados de la funcionalización del PEBD concluyeron que durante la funcionalización ocurre el entrecruzamiento del PEBD^[12]. Los contenidos de gel obtenidos en este estudio son mayores que los reportados por Zhang y colaboradores (< 0.3 %), para polietileno lineal de baja

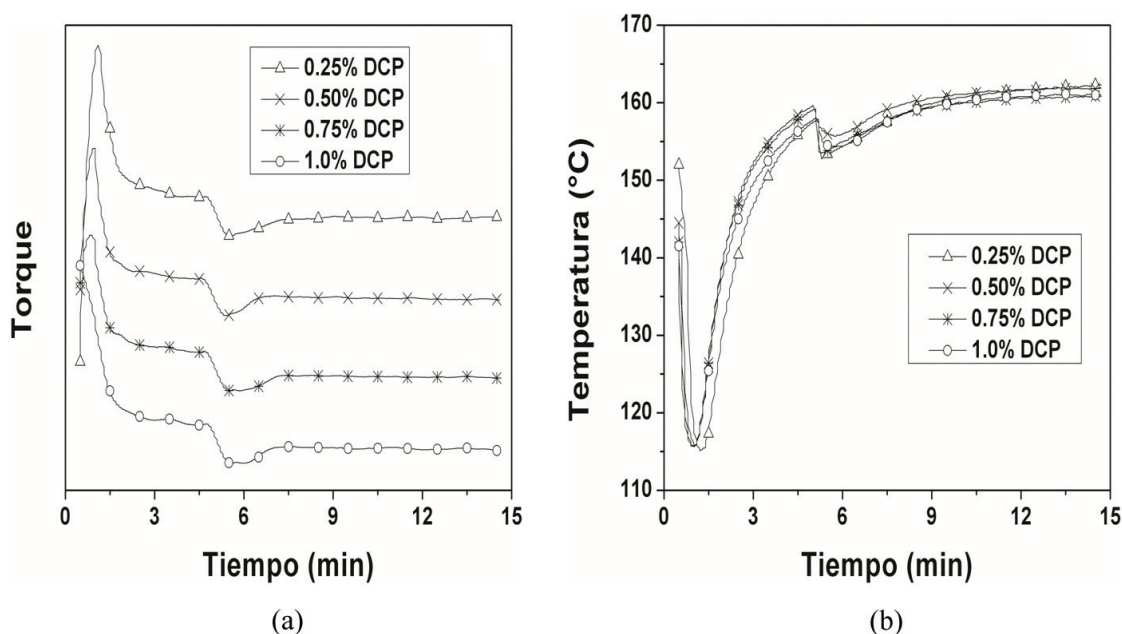


Figura 2. Reometrías a) Torque vs tiempo, b) Temperatura vs tiempo.

densidad (PELBD) funcionalizado con AM (2 %) por ultrasonido^[12], lo cual posiblemente es debido a las diferentes proporciones de AM y DCP, y a la metodología de funcionalización empleada en cada caso.

Análisis FTIR

En la Figura 3 son presentados los espectros infrarrojo del AM (Figura 3a) y de las muestras funcionalizadas (Figura 3b). En el espectro infrarrojo del AM (Figura 3a) se observan dos absorciones, una alrededor de 1783 cm^{-1} (estiramiento simétrico) y otra a 1856 cm^{-1} (estiramiento asimétrico) de bajas intensidades, las cuales son características del grupo carbonilo. En el espectro infrarrojo de las muestras (Figura 3b), aparecen las mismas absorciones pero de menor intensidad. Esta es una evidencia de que la reacción entre el AM y el PELBD, sí se llevó a cabo. Estas señales ya han sido observadas por otros autores en la funcionalización de poliolefinas con AM^[2,7].

Para todas las muestras funcionalizadas, se observó una señal a 1707 cm^{-1} , la cual es característica del estiramiento del grupo carbonilo del ácido maleico. La presencia de esta señal, puede ser debida a que parte del AM fue hidrolizado (se formó ácido maleico) e injertado en el PELBD, lo cual también ha sido reportado por otros autores^[12].

Tabla 1. Porcentaje de injerto y contenido de gel de las muestras.

% DCP	% Injerto	Contenido de gel (%)
0.25	0.72 ± 0.015	3.37 ± 0.12
0.50	0.83 ± 0.0058	4.30 ± 0.16
0.75	0.92 ± 0.015	5.63 ± 0.12
1.00	1.12 ± 0.015	7.23 ± 0.12

Grado de injerto

La cuantificación del AM injertado se realizó por titulometría de neutralización ácido-base, lo cual ha sido reportado por varios autores^[17-19]. Para calcular el grado de injerto se utilizó la siguiente relación^[17]:

$$G = [(N.V)_{\text{KOH}} - (N.V)_{\text{KOH (Blanco)}}] * P_{\text{eq.monómero}} / W * 100 \quad (1)$$

Donde N : concentración de las soluciones de KOH y HCl, expresadas en normalidad, V es el volumen gastado de solución titulante (ml), $P_{\text{eq.monómero}}$ es el peso equivalente del AM (48g/mol) y W es el peso de la muestra (mg).

A medida que incrementa la cantidad de DCP de igual manera lo hace el porcentaje de injerto del AM (Tabla 1), este comportamiento es debido a que con el incremento en la concentración de DCP, se aumenta la concentración de radicales libres. Por lo tanto hay una mayor probabilidad de que estos radicales puedan atacar las moléculas de AM y/o puedan abstraer un protón del carbono terciario del PELBD e incrementarse así el injerto del AM en el PELBD.

Algunos autores reportaron^[11], que al agregar de 1.2 a 8.0 % en mol de AM en PELBD usando 0.12 % en mol de DCP, se aumenta el grado de funcionalización de 0.41 a 0.77 % en mol. En el mismo estudio, se ve un efecto similar utilizando dimetilmaleato como monómero y 2-dietil succinato, y mezclas de estos. La baja injercción del AM en las cadenas, está relacionada con la reactividad de AM, la reacción de homopolimerización y con el entrecruzamiento de las cadenas de PELBD.

En un estudio de homopolimerización de AM^[20] utilizando xileno como solvente, peróxido de di-*t*-butilo como iniciador y un contenido de AM entre 15 y 40 % se demostró que gran parte del AM queda sin reaccionar. La poca reactividad es atribuida a un impedimento estérico y

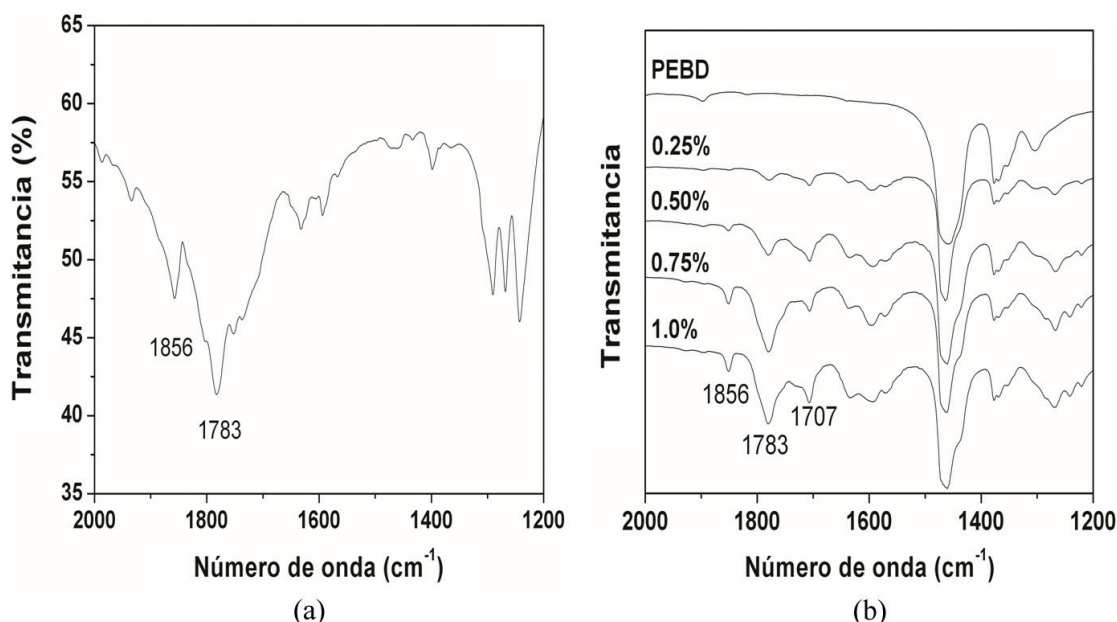


Figura 3. Espectros IR de a) AM, b) PELBD y muestras funcionalizadas con diferentes porcentajes de DCP.

a un efecto polar que impide la homopolimerización de oleofinas 1,2-disustituidas^[21].

Los resultados del grado de injerto y análisis infrarrojo permiten evidenciar que gran parte del AM homopolimerizó o no reaccionó, ya que los porcentajes de injerto para las muestras funcionalizadas fueron muy bajos con respecto a la cantidad de AM empleada en la funcionalización (10 %).

En estudios de PEBD y de mezclas de PEBD/PP funcionalizados con AM empleando DCP como iniciador^[22], el porcentaje de injerto del AM incrementó con la concentración de DCP empleado en la funcionalización. Los valores de injerto del AM obtenidos en este estudio fueron entre 0.42 y 0.79 %^[22].

Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Los termogramas DSC de las muestras se presentan en la Figura 4. Los valores de la temperatura de cristalización (Figura 4a) y fusión (Figura 4b) no sufren cambios significativos al incrementar el contenido de iniciador y de AM injertado.

La Tabla 2 presenta los valores de la temperatura de cristalización (T_c), temperatura de fusión (T_f) y la entalpía de fusión (ΔH_f) del PEBD y de las muestras funcionalizadas. La cristalización de las muestras funcionalizadas comienza a mayor temperatura que la del PEBD (La T_c fue superior para las muestras funcionalizadas que para el PEBD), esto indica que las muestras funcionalizadas cristalizan más fácil y rápidamente que el PEBD, lo cual es debido a que posiblemente el AM injertado no restringe la entrada de las moléculas de PEBD en el cristal y las interacciones a través de los puentes de hidrogeno entre las moléculas del AM injertado facilitan este proceso. La ΔH_f del PEBD fue inferior a la de las muestras funcionalizadas, este comportamiento indica que las muestras funcionalizadas

presentaron un mayor número de cristales. Las muestras funcionalizadas presentaron menor T_f que el PEBD, esto es atribuido a que las muestras funcionalizadas, presentaron un menor tamaño de los cristales, lo cual permite inferir que el AM injertado hace que se incremente la cristalización debido a las interacciones a través de puentes de hidrogeno en el PEBD-gAM y así se incrementa el número de cristales y se reduce el tamaño de los mismos con respecto al PEBD.

Valores de T_c , T_f y ΔH_f (Tabla 2) no presentaron el mismo comportamiento o alguna tendencia, esto es atribuido a la aleatoriedad de la funcionalización y a las reacciones competitivas o colaterales que se presentan durante el proceso (entrecruzamiento del PEBD y homopolimerización del AM).

En estudios realizados por otros autores^[10], se evidenció una leve disminución en la temperatura de fusión para el PEBD (113 °C hasta 109.4 °C para la muestra con 0.30 % en peso de peróxido, y un aumento mínimo en la temperatura de cristalización: de 89.5 °C para el PEBD hasta 90.7 °C para la muestra funcionalizada con 0.20 % en peso de peróxido).

Termogravimetría (TGA)

El análisis termogravimétrico (Figura 5) muestra una pérdida de peso entre los 100 y 220 °C para las muestras

Tabla 2. Resultados de los análisis térmicos de las muestras.

% DCP	T_c (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_d
0	89.8	114.1	91.5	469.7
0.25	93.1	111.2	94.2	472.8
0.50	93.3	111.1	94.2	473.5
0.75	91.1	113.5	93.4	474.8
1.0	91.5	112.7	96.8	476.5

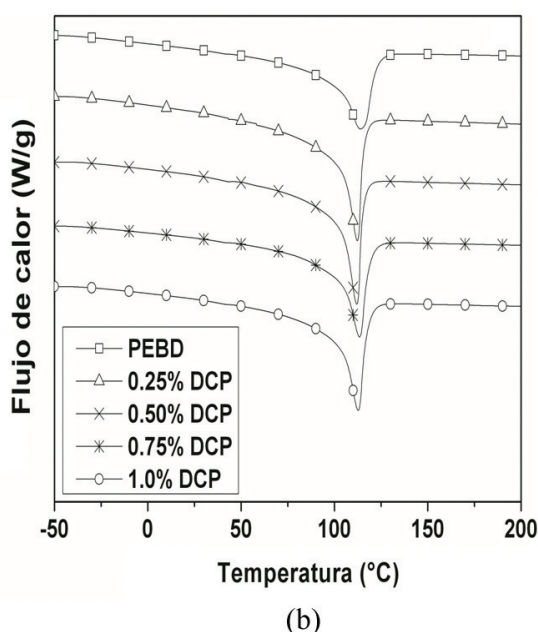
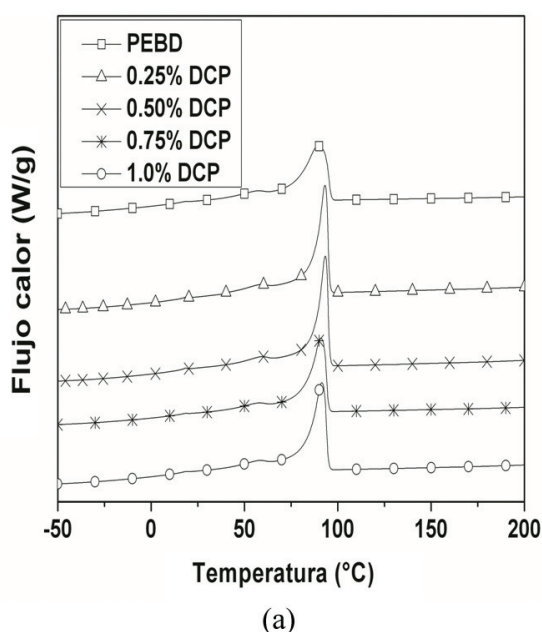


Figura 4. Termogramas DSC a) Procesos exotérmicos, b) Procesos endotérmicos.

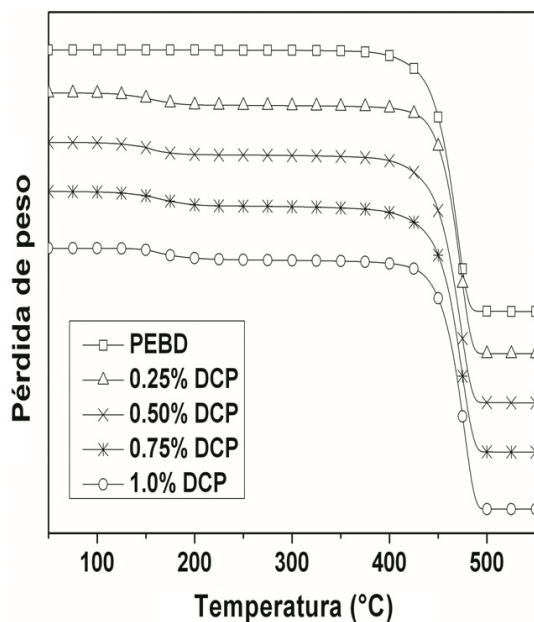


Figura 5. Análisis termogravimétrico de las muestras.

modificadas debido a la sublimación del AM. Las temperaturas de degradación térmica (T_d) del PEBD y las muestras funcionalizadas son presentadas en la Tabla 2.

La estabilidad térmica de las muestras funcionalizadas incrementó con el contenido de DCP empleado en la síntesis y con la cantidad de AM injertado. El comportamiento exhibido por las muestras frente al PEBD es atribuido al injerto del AM y al entrecruzamiento de las cadenas del PEBD^[1,2].

Análisis reológico

Las curvas reológicas obtenidas en estado estacionario (Figura 6) muestran que la viscosidad del PEBD es mayor que la de las muestras funcionalizadas en todo el rango de velocidad de cizalla estudiado, esto es debido a que el AM actúa como un agente plastificante del PEBD (los análisis de reología se hicieron a las muestras sin purificar). Para todas las muestras funcionalizadas alrededor de una velocidad de cizalla de 0.1 Hz la viscosidad disminuye con la velocidad de cizalla (comportamiento pseudoplástico) y el incremento de la cantidad de iniciador. Este comportamiento pseudoplástico de muestras de PEBD funcionalizadas con AM, ya ha sido reportado por algunos autores^[11]. La cantidad de AM que ellos emplearon fue del 1.5 % y la cantidad de DCP fue entre 0.05 y 0.3 %.

A una velocidad de cizalla entre 1.0-10 Hz, se observa un cambio abrupto en la viscosidad para las muestras funcionalizadas. Este comportamiento es atribuido a una ruptura de interacciones de los puentes de hidrógeno entre las cadenas del PEBD funcionalizado o las de los homopolímeros, y AM sin reaccionar. Debido a que el PEBD no presenta este comportamiento, se puede inferir que la reducción de la viscosidad que se lleva a cabo en el PEBD es debida a un desenmarañamiento de las cadenas y en las muestras funcionalizadas es por el

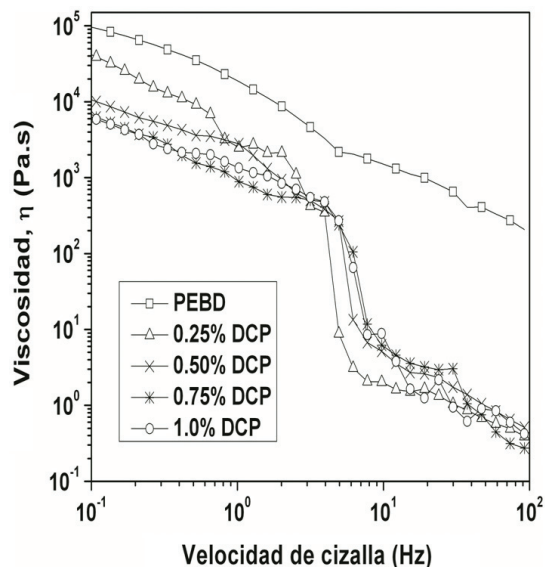


Figura 6. Viscosidad vs velocidad de cizalla de las muestras.

desenmarañamiento de las cadenas del PEBD-gAM y la ruptura de interacciones.

Propiedades mecánicas

Los valores del módulo ténsil (Figura 7a) y la elongación a la ruptura (Figura 7b) de las muestras funcionalizadas presentaron una mínima diferencia con el PEBD sin funcionalizar, esto indica que no se presentaron cambios significativo en el módulo ténsil con la cantidad de DCP empleada, ni con respecto al PEBD sin modificar.

La muestra cuyo porcentaje de DCP fue de 1 % presentó el menor valor de elongación a la ruptura (Figura 7b), esta muestra fue la única que presentó un cambio significativo con respecto al PEBD. Sin embargo se observa una pequeña tendencia, ya que la elongación disminuye con el contenido de DCP.

De acuerdo a los resultados obtenidos, una vez más se puede inferir que posiblemente ocurrió cierto grado de reticulación en las muestras funcionalizadas ya que la elongación a la ruptura disminuyó con respecto al PEBD. En estudios de funcionalización del PEBD con AM^[10], los autores no encontraron cambios apreciables en los ensayos mecánicos de las muestras funcionalizadas usando 0.05-0.4 % en peso de iniciador y 1 % en peso de AM.

Los resultados de dureza shore D son presentados en la Tabla 3. No hay cambios significativos en los resultados de dureza ya que el error de las mediciones está en el mismo rango (desviación estándar) de los diferentes resultados obtenidos para las muestras.

Permeabilidad

Los valores de permeabilidad al oxígeno para las muestras modificadas se incrementaron considerablemente comparados con el polietileno virgen (Figura 8); esto se debe a que el entrecruzamiento y la injercción del AM dificultan el paso del oxígeno a través de la película. La pequeña diferencia en los valores de permeabilidad de

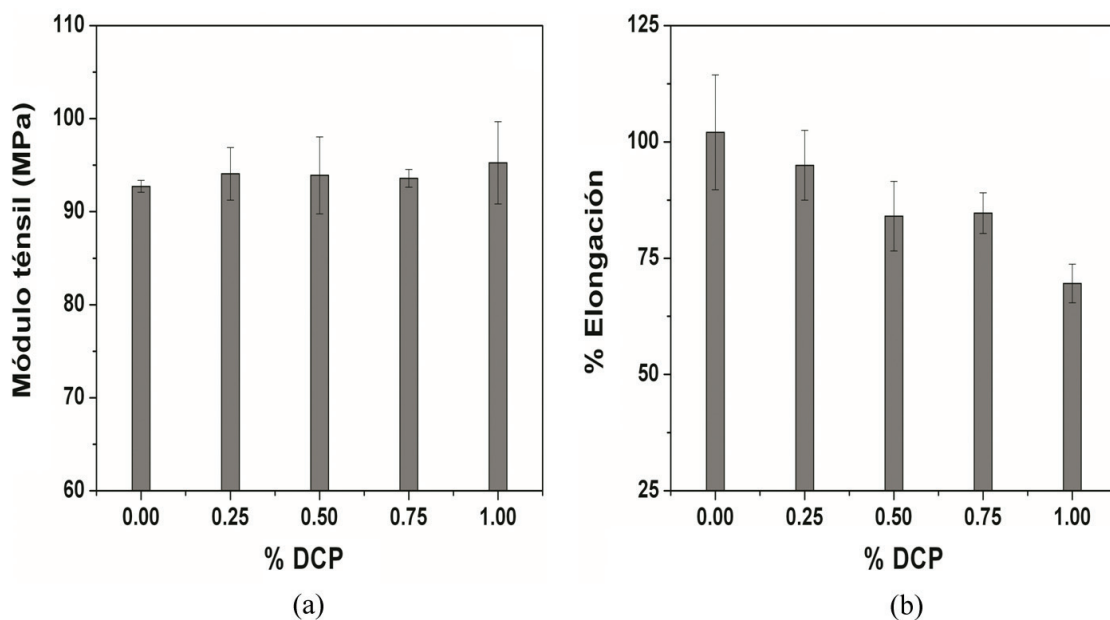


Figura 7. Propiedades mecánicas a) Módulo ténsil, b) Elongación a la ruptura.

Tabla 3. Dureza de los materiales.

% DCP	Dureza	Desviación estándar
0	47.20	0.75
0.25	47.60	1.02
0.50	48.20	1.17
0.75	49.40	0.49
1.00	49.80	0.98

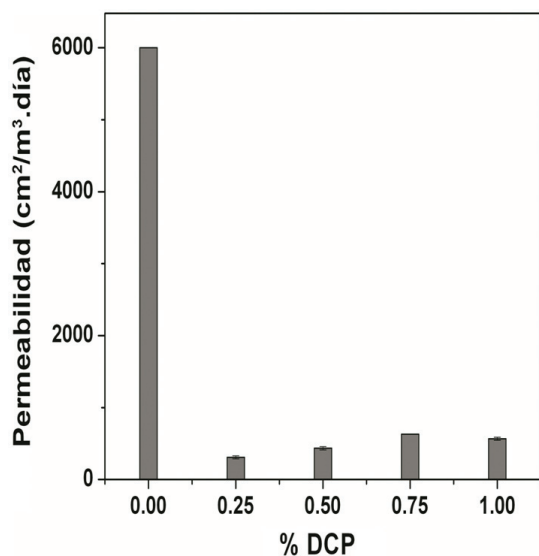


Figura 8. Permeabilidad al oxígeno.

las muestras obtenidas empleando la proporción de DCP de 0.75 y 1.0 %, posiblemente es atribuida a la forma como se llevó a cabo el injerto del AM, ya que puede haber diferente número de unidades repetitivas del AM injertadas en el PEBD. Estos resultados son muy buenos

para materiales que serán aplicados como embalaje dado que se mejora ostensiblemente la resistencia al paso de oxígeno.

Entre las muestras funcionalizadas no se observa una gran diferencia a la permeabilidad, pero la muestra que presentó la menor permeabilidad fue la que contenía la menor cantidad de DCP empleado en la funcionalización. Un incremento de la resistencia a la permeabilidad con el contenido de AM para mezclas de polietileno-polipropileno funcionalizadas con AM fue observado por otros autores^[23].

Conclusiones

Diferentes muestras de polietileno funcionalizado con AM fueron obtenidas y caracterizadas. El contenido de gel incremento con la cantidad de DCP empleado en la preparación de los materiales. Todas las muestras presentaron la absorción característica del carbonilo de anhídridos y además exhibieron una señal característica de grupos -COOH, la cual se debida posiblemente a la hidrólisis del AM y su posterior injercción en el PEBD. El método empleado para la determinación del injerto del AM en el PEBD presentó una buena precisión, ya que las desviaciones fueron muy pequeñas. El AM no injertado actúa como agente plastificante y nucleante del PEBD, ya que la entalpia de cristalización de las muestras funcionalizadas fue superior a la del PEBD. El modulo elástico y la elongación de las muestras presentaron cambios poco significativos con la cantidad de DCP y AM. Mediante análisis reológico se pudo evidenciar el desenmarañamiento de las cadenas de PEBD y la ruptura de interacciones de puentes de hidrogeno de los materiales. La permeabilidad del oxígeno exhibida por la muestras funcionalizadas se mejoró ostensiblemente con respecto a la del PEBD. Los materiales obtenidos en este estudio presentaron buenas propiedades, térmicas,

reológicas, mecánicas y de permeabilidad, las cuales permiten su posterior uso en varias aplicaciones tales como materiales de empaque y agente funcionalizante para mezclas de PEBD con polímeros polares.

Referencias

1. Passaglia, E.; Coiai, S. & Augier, S. - *Progr. Polym. Sci.*, **34**, p.911 (2003). <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.008>
2. Grigoryeva, O. & Karger-Kocsis, J. - *Eur. Polym. J.*, **36**, p.1419 (2000). [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00205-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00205-0)
3. Pal, J.; Ghosh, A. & Singh, H. - *Eur. Polym. J.*, **44**, p.1261 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.11.013>
4. Zhai, H.; Xu, W.; Guo, H.; Zhou, Z.; Shen, S. & Song, Q. - *Eur. Polym. J.*, **40**, p.2539 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.07.009>
5. Khalaf, M.; Al-Mowali, A. & Adam, G. - *Malaysian Polym. J.*, **3**, p.54 (2008).
6. Kelar, K. & Jurkowski, B. - *Polymer*, **41**, p.1055 (2000). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00260-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00260-8)
7. Clark, D.; Baker, W. & Whitney, R. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, p.96 (2001). [http://dx.doi.org/10.1002/1097-4628\(20010103\)79:1<96::AID-APP120>3.0.CO;2-X](http://dx.doi.org/10.1002/1097-4628(20010103)79:1<96::AID-APP120>3.0.CO;2-X)
8. Chung, M. - "Functionalization of polyolefins", Academic Press, Pennsylvania State University (2002).
9. Qiu, W.; Endo, T. & Hirotsu, T. - *Eur. Polym. J.*, **41**, p.1979 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.03.016>
10. Krivoguz, Y.; Guliyev, A. M. & Pesetskii, S. S. - *Express Polym. Lett.*, **4**, p.161 (2010). <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2010.21>
11. Li, C.; Zhang, Yong & Zhang, Yinxi. - *Polym. Test.*, **22**, p.191 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418\(02\)00079-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00079-X)
12. Zhang, Y.; Chen, J. & Li, H. - *Polymer*, **47**, p.4750 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.04.040>
13. Martínez, J. G.; Benavides, R.; Guerrero, C. & Reyes, B. E. - *Polym. Degrad. Stabil.*, **84**, p.129 (2004).
14. Murillo, E. A. & López, B. L. - *Macromol. Symp.*, **242**, p.131 (2006). <http://dx.doi.org/10.1002/masy.200651020>
15. Deng, J. P.; Yang, W. T. & Ranby, B. - *Eur. Polym. J.*, **38**, p.1449 (2006). [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00004-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00004-6)
16. Passaglia, E.; Corsi, L.; Aglietto, M.; Ciardelli, F.; Michelotti, M. & Suffredini, G. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, p.14 (2003). <http://dx.doi.org/10.1002/app.11658>
17. Yazdani-Pedram, M.; Calderón, K. & Quijada, R. - *Bol. Soc. Chilena Quim.*, **45**, p. 269 (2000).
18. Bryjak, M. & Trochimczuk, W. - *Die Angevante Makromol Chemie*, p.116 (1983).
19. Murillo, E. A. & López, B. L. - *Progr. Org. Coat.*, **74**, p.731 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.08.004>
20. Ivor, J. T.; Norman, R.; Peter, M. - Improved process for making polymaleic anhydride, (CIBA Giegy Corp.) U.S. Pat. 3,919,258 (1975).
21. Al-Roomi, Y. M. & Hussain, K. F. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, p.3404 (2006). <http://dx.doi.org/10.1002/app.22831>
22. Martínez, J.; Benavides, R.; Guerrero, C. & Reyes, B. - *Polym. Degrad. Stabil.*, **84**, p.129 (2004).
23. Gao, H.; Xie, Y.; Ou, R. & Wang, Q. - *Compos. Part A*, **43**, p. 150-157 (2012). <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.10.001>

*Enviado: 05/06/13
Reenviado: 11/08/13
Aceptado: 30/08/13*