

# EFECTO DEL INJERTO DE POLIFOSFATO DE AMONIO EN POLI(ÁCIDO LÁCTICO) SOBRE LA RETARDANCIA DE LLAMA Y LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

*Data de aceite: 02/08/2023*

### **J.D. Zuluaga-Parraa**

Centro de Investigación en Química Aplicada, Boulevard Enrique Reyna No. 140,25294 Saltillo, Coahuila, México.

### **L.F. Ramos-deValle**

Centro de Investigación en Química Aplicada, Boulevard Enrique Reyna No. 140,25294 Saltillo, Coahuila, México.

### **S. Sánchez-Valdes**

Centro de Investigación en Química Aplicada, Boulevard Enrique Reyna No. 140,25294 Saltillo, Coahuila, México.

### **J.G. Martínez- Colunga**

Centro de Investigación en Química Aplicada, Boulevard Enrique Reyna No. 140,25294 Saltillo, Coahuila, México.

### **L. da Silva**

Centro de Investigación en Química Aplicada, Boulevard Enrique Reyna No. 140,25294 Saltillo, Coahuila, México.

**RESUMEN:** El poli(ácido láctico) (PLA) se puede funcionalizar con anhídrido maleico (MA) para obtener PLA injertado con MA (PLA-g-MA), que a su vez, se puede funcionalizar con polifosfato de amonio (APP) para obtener PLA-g-APP. Esta funcionalización debería facilitar la obtención

de compuestos con propiedades retardantes de llama mediante intumescencia y además podría funcionar como compatibilizador para la adición de biorellenos. Para lograr esto, primero se funcionalizó el PLA con MA usando peróxido de dicumilo (DCP) como formador de radicales libres, en concentraciones variables de peróxido y anhídrido maleico. FTIR y NMR confirmaron la funcionalización. Además, se encontró que a una cierta concentración de DCP y MA, los valores de injerto alcanzados estaban cerca del 1% de MA en PLA. Posteriormente, se injertó APP en PLA-g-MA para obtener PLA-g-APP. Los análisis XPS mostraron la funcionalización efectiva de PLA con MA y posteriormente, el injerto de APP. Las imágenes SEM mostraron que el “nuevo” material (PLA-g-APP) no presenta una fractura frágil, como el PLA puro, sino una fractura resistente y que la adhesión interfacial entre PLA y APP mejora revelando su efecto de compatibilización. Esta compatibilización permitió una mejora en la resistencia a la tracción, la resistencia al impacto y un ligero aumento en el HDT del PLA. Finalmente, se observó que el uso de PLA-g-APP en una matriz de PLA puro tiene un efecto positivo en las propiedades mecánicas y en el comportamiento

retardante de llama alcanzando una reducción de pHRR y THR de hasta un 30% y 35% respectivamente. Además, se obtuvo la mejor retardancia de llama cuando se utilizó PLA-g-APP con 15% en peso de APP injertada. Este PLA funcionalizado (PLA-g-APP) es una nueva y buena opción para preparar compuestos bioignífugos con propiedades retardantes de llama mejoradas, en aplicaciones sostenibles y respetuosas con el medio ambiente.

**PALABRAS-CLAVE:** Poli(ácido láctico); Polifosfato de amonio; Retardante de llama; Intumescencia; Funcionalización

## 1 | INTRODUCCIÓN

El ácido poliláctico (PLA) es un polímero termoplástico derivado de fuentes renovables que recientemente ha ganado considerable importancia, debido a sus destacadas características, su biodegradabilidad, su reciclabilidad y su compostabilidad [1-3]. El PLA se puede producir a partir de fuentes renovables. Generalmente, se obtiene de la polimerización con apertura de anillo del monómero (lactida), que es un dímero cíclico producido a partir de la despolimerización del ácido láctico [4]. Este ácido láctico se obtiene de la fermentación de azúcares simples del maíz y la caña de azúcar, entre otros [5]. Esto lo convierte en un excelente sustituto de algunos polímeros a base de petróleo.

Las propiedades físicas del PLA dependen en gran medida de su peso molecular y estereoquímica. Sus propiedades mecánicas son comparables a las de algunos polímeros convencionales como el polietileno, el poli(tereftalato de etileno) y el poliestireno [6]. Entre las aplicaciones del PLA destaca su uso en el área de la medicina, como en liberación controlada de fármacos y en suturas degradables, aunque es ampliamente utilizado en otras industrias. Su uso varía entre películas para embalaje, envases de plástico, electrodomésticos, celulares, impresión 3D y en la industria textil [7,8]. Además, tiene el potencial de reemplazar algunos polímeros como PET, PS o PC, en embalajes, así como en aplicaciones electrónicas y automotrices [9]. Entre las principales desventajas del PLA destacan sus bajas propiedades térmicas y de resistencia al fuego. Como ocurre con muchos otros polímeros, esto supondría una limitación para su uso en la industria automotriz. Sin embargo, una de las formas más efectivas de mejorar la resistencia a las llamas es incorporar aditivos que impartan estas propiedades [10,11]. Uno de los aditivos más recientemente estudiados para mejorar las propiedades retardantes de llama son los aditivos organofosforados. Estos, aparte de ser muy buenos aditivos ignífugos, tienen una toxicidad muy baja y en algunas formulaciones se puede obtener un efecto sinérgico en presencia de nitrógeno. Uno de los compuestos más destacados es el polifosfato de amonio (APP), que en una matriz polimérica puede conferir retardo de llama [12]. La APP actúa como fuente de ácido, lo que favorece la formación de una capa intumescente aislante. Esta capa es ignífuga. En presencia de nitrógeno, este sistema puede formar un sistema retardante de llama intumescente, que ha demostrado ser un retardante de llama eficaz [13]. Varios artículos informaron el uso de APP como un retardante de llama intumescente

eficiente en compuestos de ácido poliláctico (PLA) de base biológica, obteniendo una mejora notoria en las propiedades retardantes de llama y antigoteo [14-16].

La principal limitación del uso de APP en algunos polímeros, incluido el PLA, es la baja compatibilidad con la matriz polimérica generando malas propiedades mecánicas. Una forma de evitar este problema de compatibilidad entre la APP y la matriz polimérica es injertar algún grupo funcional en la matriz polimérica, sobre el cual se pueda injertar la APP. De esta forma, este nuevo grupo funcional puede actuar como puente entre la matriz y la APP. En este sentido, una de las modificaciones más comunes para generar compatibilidad en polímeros es el injerto de anhídrido maleico (MA) [17]. Esta modificación se puede realizar en solución o en masa fundida. Cuando están fundidos, se pueden utilizar varios tipos de peróxidos, que son capaces de formar radicales libres. Estos radicales tienen la capacidad de formar un enlace entre el anhídrido maleico y la matriz polimérica. Entre los peróxidos más comunes para la formación de radicales libres se encuentra el peróxido de dicumilo, debido a su alta reactividad a cargas muy bajas [18]. Un sistema polimérico comercial con anhídrido maleico injertado suele tener un grado de injerto de ca. 1%. Pero hoy en día, el PLA injertado con MA comercial no es común. Una de las limitaciones para la incorporación de anhídrido maleico en PLA es la dificultad de alcanzar valores de injerto suficientemente altos, sin que el PLA se degrade por el uso de peróxidos. De esta forma, no sería posible disponer de suficiente anhídrido maleico para hacer compatible la APP, con la consecuencia de reducir drásticamente las propiedades mecánicas.

El presente trabajo estudia la inserción de anhídrido maleico en PLA, en estado fundido, buscando una relación peróxido/anhídrido maleico (DCP:MA) adecuada para obtener un alto grado de injerto, sin afectar significativamente el peso molecular del PLA. En este sentido, se prepararon diversas muestras de PLA-g-MA/APP en diferentes proporciones de DCP:MA con el fin de determinar la mejor relación entre DCP y MA, con el fin de producir la mayor concentración de APP injertada sin afectar significativamente las propiedades mecánicas. . El PLA-g-APP obtenido es una nueva y buena opción para preparar compuestos biorretardantes con propiedades retardantes de llama mejoradas, en aplicaciones sostenibles y respetuosas con el medio ambiente.

## **2 | EXPERIMENTAL**

### **2.1 Materiales**

El ácido poliláctico usado fue 3052D de NatureWorks, EE. UU., el anhídrido maleico 99,0 % y el peróxido de dicumilo 98 % usados fueron de Sigma Aldrich, Alemania, y el polifosfato de amonio (APP) 99,0 % EPFR-APP222H de Preniphor, China.

## 2.2 Experimental

### 2.2.1 Preparation of maleic anhydride grafted PLA (PLA-g-MA)

La **Figura 1** presenta el esquema de reacción propuesto para la obtención de PLA-g-MA; el cual se preparó en la masa fundida utilizando un mezclador interno de laboratorio Brabender con cámara de mezclado de 70 cm<sup>3</sup>, con rotores tipo leva, operado a 60 rpm y 190°C, de la siguiente manera: Primero, muestras con 0.2, 0.6, 1.0 y 2.0 g de DCP, por 100 g de PLA. Esto se hizo considerando los mejores resultados obtenidos de la incorporación de MA al PLA [19-20]. Como se indica en la **Tabla 1**, las muestras se prepararon y colocaron en pequeñas bolsas de plástico PLA y se mantuvieron a 4 °C durante 24 h (estas pequeñas bolsas de PLA se prepararon en nuestros laboratorios para este propósito). Segundo: también se prepararon muestras con 3, 7 y 10 g de MA, por 100 g de PLA, como se indica en la **Tabla 1**, y se colocaron en bolsitas de PLA. Para facilitar el procedimiento, el peso de las bolsitas de PLA se consideró cero. Tercero: se introdujo una cantidad determinada de PLA (esta cantidad dependía de la cantidad de DCP y MA que se iban a agregar. La cantidad de los tres, DCP, MA y PLA, debería ser aproximadamente 70 g) en un Brabender. mezclador interno a 190 °C y procesado durante aprox. 2 min, hasta que se fundió, momento en el cual se añadió una de las bolsas con DCP y se continuó el procesamiento hasta completar 5 min. Inmediatamente después, se llevó a cabo el injerto de MA en PLA agregando en la cámara de mezcla las bolsitas de PLA con 3, 7 o 10 g de MA por 100 g de PLA, y la mezcla se continuó durante otros 5 minutos. Las muestras obtenidas se secaron antes de la caracterización. Las formulaciones de DCP - MA preparadas están marcadas con una X en la **Tabla 1** a continuación. El PLA-g-MA se recuperó del mezclador interno y posteriormente se molió en un molino de cuchillas Brabender TYP 51079. Las muestras se colocaron en una estufa de vacío a 60°C durante 15 horas para eliminar todo el anhídrido maleico sin reaccionar. En todos los casos de mezcla, el factor de llenado de la cámara de mezcla (vol. de mezcla/vol. de cámara) se mantuvo en aprox. 95%.

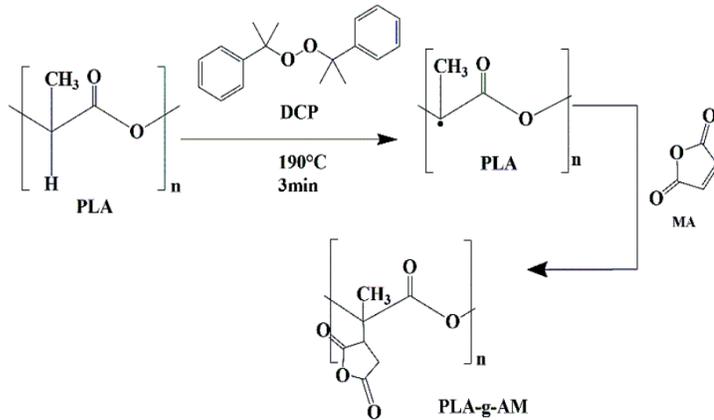


Figura 1. Esquema de reacción de PLA y MA a PLA-g-MA.

DCP; [g DCP/100g PLA]	Anhídrido maleico; [g MA/100g PLA]		
	3	7	10
0.2	X		
0.6		X	X
1.0		X	X
2.0			X

Tabla 1. Formulaciones utilizadas para producir PLA-g-MA

### 2.2.2 Preparación de mezclas de PLA-g-APP y PLA/PLA-g-APP y mezclas de PLA/APP.

El PLA injertado con APP (PLA-g-APP) se preparó a partir del preparado previamente PLA-g-MA, utilizando el mismo mezclador interno, a una temperatura de 190°C, trabajando a 60 rpm, durante 6 min. La proporción de reactivos utilizados en el mezclador interno fue 50% en peso de PLA-g-MA y 50% en peso de APP. Luego, el PLA-g-APP obtenido se diluyó en PLA puro para tener 3 muestras diferentes de PLA/PLA-g-APP (con 15, 12,5 y 10% en peso de APP en el PLA injertado). Estos porcentajes se calcularon mediante XPS. A modo de comparación, se prepararon mezclas de PLA/APP, con 15, 12,5 y 10 % en peso de APP cada una. Esta mezcla se realizó en el mismo mezclador interno, a 190°C, trabajando a 60 rpm durante 6 min. Después de la reacción es posible que quede APP que no reaccionó, por lo tanto las muestras de PLA/PLA-g-APP posiblemente sean realmente una mezcla tanto de PLA/APP como de PLA/PLA-g-APP. La descripción final de las muestras preparadas se puede ver en la **Tabla 2**.

Muestra	PLA (% wt.)	APP	PLA-g-APP
PLA	100		
P1 (10%)	90	10	
P1 (12.5%)	87.5	12.5	
P1 (15%)	85	15	
P2 (10%)	80		20
P2 (12.5%)	75		25
P2 (12.5%)	70		30

Tabla 2. Descripción de las muestras.

## 2.3 Caracterización

**2.3.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier de Reflectancia Total Atenuada (ATR-FTIR):** Realizada en un Bruker VERTEX 70V equipado con un accesorio de reflexión simple ATR de diamante.

**2.3.2 Determinación del anhídrido maleico incorporado:** La cantidad de anhídrido maleico incorporado se determinó mediante valoración. Se disolvió un gramo de las muestras en 150 ml de cloroformo y 1,5 ml de ácido clorhídrico 0,1 M con agitación a 40°C. Posteriormente, las muestras fueron precipitadas con metanol y separadas por filtración. Las muestras se secaron a 60°C al vacío. A continuación, se disolvieron 0,5 g de cada muestra seca en tetrahidrofurano y se tituló en un valorante (titrino plus 848, metrohm. Suiza) con una solución de NaOH 0,005 N hasta que se alcanzó un pH neutro. De esta titulación se obtuvo el valor de mL de solución necesarios para alcanzar el equilibrio. El porcentaje de incorporación se calculó mediante las siguientes ecuaciones:

$$\text{Numero de acido} = \frac{\text{mL}_{\text{NaOH}} * N_{\text{NaOH}} * \text{Mw}_{\text{NaOH}}}{g_{\text{PLAgMA}}}$$

$$\% \text{PLAgMA} = \frac{\text{numero de acido} * \text{Mw}_{\text{MA}}}{\text{Funcionalización de MA} * \text{Mw}_{\text{NaOH}} * 100}$$

**2.3.3 Resonancia magnética nuclear (RMN) <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>31</sup>P:** Se obtuvieron espectros de RMN monodimensional (COSY, HSQC, HMBC) de <sup>1</sup>H (400 MHz), <sup>13</sup>C-DEPTQ-135 (100,5 MHz), <sup>31</sup>P (162 MHz) y bidimensional a temperatura ambiente con un espectrómetro Bruker Avance III HD 400N de 400 MHz (con una sonda de desacoplamiento BBI multinuclear de 5 mm con grado Z). Los cambios químicos (ppm) fueron relativos a la señal restante de cloroformo no deuterado (de CDCl<sub>3</sub>) y se usaron como referencia interna para <sup>1</sup>H y la señal de cloroformo deuterado como referencia para la espectroscopia de <sup>13</sup>C-NMR. El desplazamiento químico para los espectros de <sup>31</sup>P se determinó tomando el desplazamiento químico de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> como referencia externa.

**2.3.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X:** Los espectros XPS se realizaron en un espectrómetro electrónico Kratos Axis Ultra DLD con una fuente de rayos

X monocromática Al(K $\alpha$ ) que funciona a 150 W con una energía de paso del analizador de 160 eV para adquirir espectros completos y una energía de trayectoria de 20 eV para líneas individuales de alta resolución. El análisis se realizó en los picos de fotoemisión de los núcleos de P 2p; Las muestras se depositaron manualmente con una espátula en un portamuestras especial para polvo. El potencial de la superficie fue estabilizado por el sistema de neutralización de carga del espectrómetro. La escala de energía de enlace (BE) está referenciada a la línea C 1s del carbono alifático, establecida en 285,0 eV. Los espectros se analizaron con el software Origin Pro 9.

**2.3.5 Propiedades mecánicas:** La resistencia a la tracción se determinó en una máquina universal MTS Criterion Modelo 43 (5 kN) a una velocidad de 1 mm/min. Se analizaron al menos 5 probetas utilizando probetas tipo V con un espesor de 2 mm, preparadas bajo la norma ASTM D638. Las pruebas de impacto Izod se evaluaron siguiendo el método ASTM D256.

**2.3.6 Calorímetro de cono (CCT):** Las muestras de 100 x 100 x 2 mm se examinaron en una tecnología de prueba de fuego con calorímetro de cono con los siguientes parámetros: flujo de calor de 35 kJ/(s·m<sup>2</sup>), separación de la muestra de 25 mm y con caudal nominal de 24 L/s, el factor de corrección de 0,043411, según ASTM E1354.

**2.3.7 Microscopía electrónica de barrido (MEB):** Las muestras a analizar se tomaron de laminados de 2 mm de espesor, de los cuales se fracturaron muestras de 2x1x0,2 cm a temperatura criogénica. La parte analizada fue la superficie fracturada. Los análisis se realizaron con un microscopio electrónico de barrido JEOL SM-6000 irradiado con electrones secundarios de 15 kV, alto vacío, con un aumento de 150X. Los análisis se realizaron únicamente en muestras que contenían 15% de APP.

**2.3.8 Análisis termogravimétrico acoplado con infrarrojo (TG-IR):** Se utilizó un Perkin Elmer TGA 4000 acoplado a un espectrómetro Perkin Elmer Frontier FTIR. En el TGA, la degradación del material se realizó aumentando la temperatura de 50 °C a 600 °C a una velocidad de 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno. Posteriormente al alcanzar una temperatura de 600 °C se realizó un cambio de gases a oxígeno y se continuó el aumento de temperatura hasta llegar a 900 °C a la misma velocidad de calentamiento. Al mismo tiempo, el equipo FTIR realizaba un escaneo cada 0,5 min para lograr el mapeo de degradación.

### 3 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La **Figura 2** presenta los espectros ATR-FTIR de PLA puro y PLA-g-MA (la muestra con 0,96 MA injertado, de la **Tabla 3**). Aunque este espectro representa todos los espectros de PLA maleado, tanto el espectro de PLA como el de PLA maleado muestran los picos característicos de PLA. El pico en 1760 cm<sup>-1</sup> se atribuye al estiramiento del grupo carbonilo C=O, el pico en 1450 cm<sup>-1</sup> se atribuye a la deformación del enlace C-H, mientras que los

picos en  $1380\text{ cm}^{-1}$  y  $1360\text{ cm}^{-1}$  Corresponde al enlace C-O-H. Cabe señalar que los picos en el rango de  $1200\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$  y  $955\text{-}867\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen al estiramiento de los enlaces -C-O- y -C-C-, respectivamente [21]. La principal diferencia entre los dos espectros se encuentra en la región entre  $1840$  y  $1860\text{ cm}^{-1}$  así como en  $830$  y  $900\text{ cm}^{-1}$ , donde los picos en  $1850$  y  $700\text{ cm}^{-1}$  se atribuyeron al estiramiento del carbonilo del anhídrido maleico y flexión del grupo CH del anhídrido maleico del anillo aromático en el anhídrido ya injertado en PLA [22].

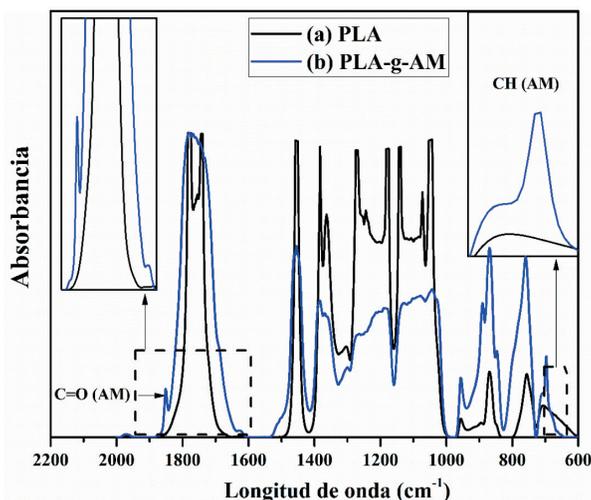


Figura 2. Espectros ATR-FTIR de (a) PLA puro y (b) PLA-g-MA.

La **Figura 3** presenta la estructura y el espectro  $^1\text{H}$  del PLA puro. Se pueden observar dos señales con picos en un desplazamiento químico  $\delta$  de  $1,6\text{ ppm}$  y  $5,2\text{ ppm}$ . El primero corresponde a los protones metilo mientras que el segundo a los protones metino. La señal cercana a  $\delta\ 7,3\text{ ppm}$  corresponde al cloroformo deuterado,  $\text{CDCl}_3$ .

La **Figura 4** presenta los resultados de  $^1\text{H}$  de PLA-g-MA del sistema 1DCP-10MA. Aunque representa a los otros sistemas, que presentan las mismas señales características, las señales características del PLA se pueden observar en el desplazamiento químico  $\delta$  a  $1,6\text{ ppm}$  y  $5,2\text{ ppm}$ . Aunque se puede observar una nueva señal con un desplazamiento químico  $\delta$  a  $4,2$  y  $4,38\text{ ppm}$ , este último corresponde a los grupos metileno  $\text{CH}_2$  del anillo succínico del anhídrido maleico [23]. Además, se detectó una nueva señal cercana a  $3,8\text{ ppm}$  que corresponde al grupo metilo cercano al anillo de anhídrido succínico [24]. Por otro lado, comparando los ratios de integración del grupo CH del PLA con la señal de funcionalidad del MA, se estima un porcentaje de injerto del  $1,2\%$ .

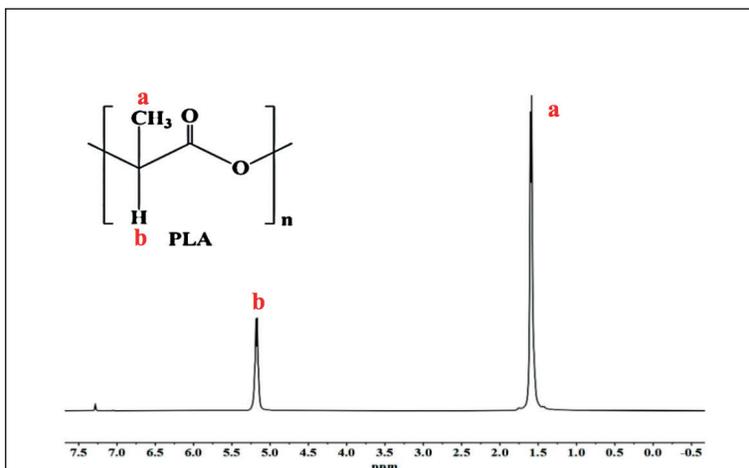


Figura 3. Espectros de  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de PLA.

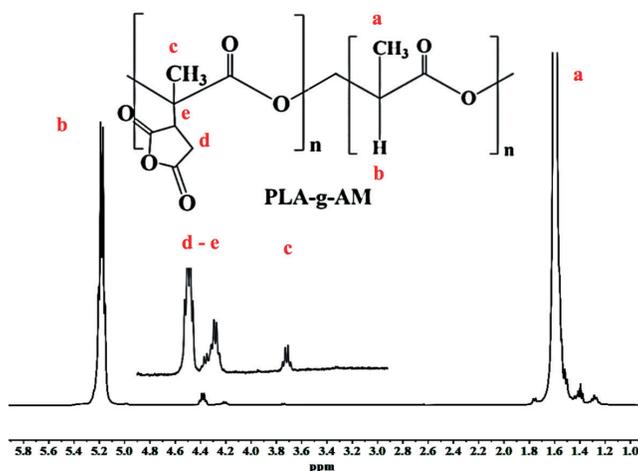


Figura 4. Espectros de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de PLA-g-MA. \* Por HSQC editado estas señales son grupos de  $\text{CH}_2$  que podrían asignarse a un compuesto orgánico derivado del acoplamiento entre iniciador y MA.

La correlación de los espectros C-H HSQC y HMBC se presenta en la **Figura 5**. Este análisis solo se realizó en la muestra 1DCP-10MA (de la Fig. 3), pero la correlación se puede extrapolar a los otros sistemas. Los espectros de correlación HSQC y HMBC muestran la presencia del grupo derivado del anhídrido maleico en las cadenas de PLA. Es decir, el PLA está funcionalizado con MA. En  $^{13}\text{C}$  y HSQC se identifican los grupos CH (a 66,8 ppm) y el  $\text{CH}_2$  (a 63,2) del anillo succínico del anhídrido. También se observan dos grupos carbonilo como se muestra en la estructura presentada en el HSQC [25]. En los espectros HMBC se pudo encontrar una correlación de las señales con el desplazamiento en 167,8

y 175,1 ppm de los carbonos vecinales con la señal cercana a 4,38 ppm procedente de la funcionalización. Cabe mencionar que no se observó anhídrido maleico libre, el cual presenta desplazamientos químicos del  $^{13}\text{C}$  reportados en la literatura, en 164,6 ppm (carbonilo) y en 136,7 ppm (doble enlace de carbono). Los resultados del MA injertado, determinados mediante titulación, se presentan en la **Tabla 3**. En base a estos resultados, se puede decir que la reacción de injerto depende en gran medida de la cantidad de peróxido inicial. Esto se debe a que se requiere la creación de radicales libres para que el injerto sea posible. Por tanto, la muestra con una concentración inicial de DCP baja (0,2 g DCP/100 g PLA) tiene un bajo grado de injerto, cercano al 0,11%; pero al aumentar la concentración de DCP a 0,6 g/100gPLA, se puede observar un aumento en el MA injertado, hasta 0,36 y 0,38. En las formulaciones con 1 g de DCP/100 g de PLA, el grado de injerto aumentó a 0,64 y 0,96 % para las muestras con 7 y 10 g de MA. Sin embargo, la formulación con 2 g de DCP/100 g de PLA) presentó un menor grado de injerto que se atribuyó a que esta mayor concentración de DCP, en cambio, promueve una serie de reacciones secundarias, como la reticulación entre PLA o la generación de ramificaciones.

Los espectros XPS de PLA puro, PLA/APP y PLA-g-APP se muestran en la **Figura 6**. Se puede observar que el PLA, como se esperaba, está compuesto principalmente de carbono y oxígeno, pero al comparar estos espectros con los de los compuestos, tanto PLA/APP como PLA/PLA-g-APP, se puede observar que están compuestos por carbono y oxígeno, provenientes del PLA, pero además, en su composición también se incluyen fósforo y nitrógeno, provenientes del APP [26].

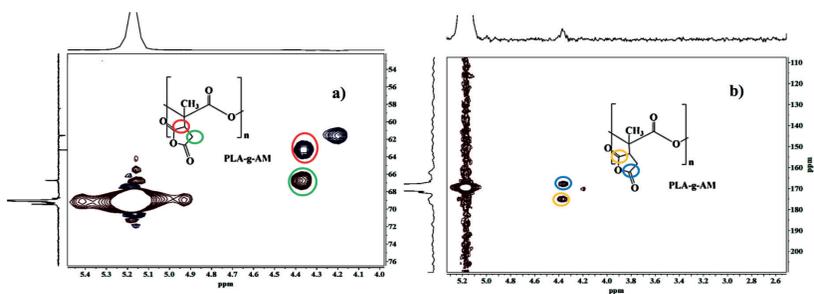


Figura 5. Espectros de RMN de correlación C-H (400 MHz) (a) HSQC y (b) HMQC de PLA-g-MA.

Muestra	MA Injertado [% relativo PLA]
0.2DCP – 3MA	0.11
0.6DCP – 7MA	0.36
1.0DCP – 7MA	0.64
0.6DCP – 10MA	0.38
1.0DCP – 10MA	0.96
2.0DCP – 10MA	0.43

Tabla 3. Cantidades de MA injertado en PLA, según lo determinado por titulación.

Los espectros XPS de alta resolución del fósforo P 2p y su deconvolución de las muestras PLA/APP y PLA/PLA-g-APP se pueden ver en la **Figura 7**. Se puede ver que la muestra PLA/APP (la mezcla) muestra dos picos, a 134,8 y 134 eV, que se atribuyen a los enlaces P=O y POP respectivamente, que son las señales características de APP [27], pero no hay indicación de un enlace químico entre el fósforo presente y el polímero. Sin embargo, si comparamos estas señales con las de PLA/PLA-g-APP, se pueden observar los mismos picos que corresponden a P=O y POP, característicos de APP, pero adicionalmente se observa un nuevo pico a 133 eV, que es característico de los enlaces POC [28]. Esto indica que realmente existe un vínculo entre el polímero injertado con anhídrido maleico y la APP. Por tanto, la reacción llevada a cabo en el mezclador interno, indica que la estructura propuesta es la estructura obtenida.

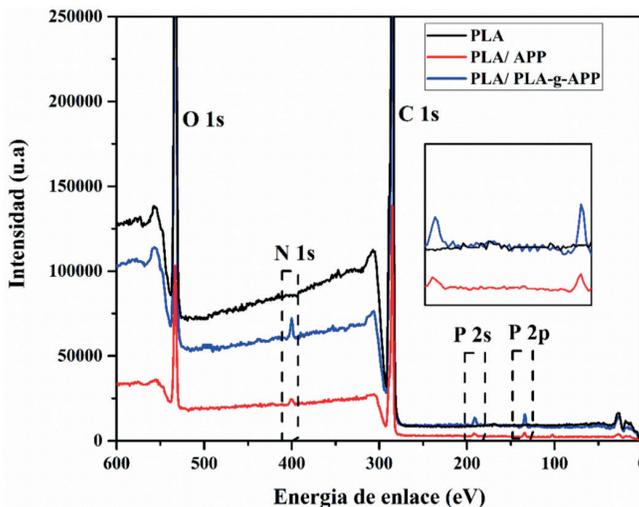


Figura 6. Espectros XPS de muestras de PLA, PLA/APP y PLA-g-APP.

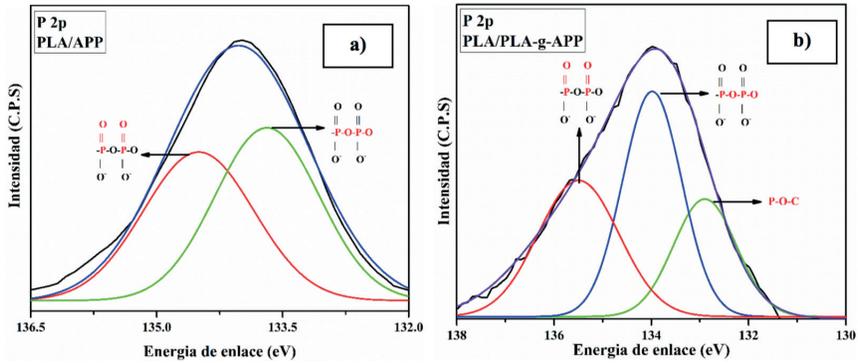


Figura 7. Espectros XPS de alta resolución de P-2p de (a) PLA/APP y (b) PLA/PLA-g-APP.

**Figura 8.** Presenta las microfografías SEM de la fractura criogénica de las muestras con PLA/APP y de aquellas con PLA-g-APP (muestra con el APP mezclado -vs- muestra con el APP injertado). Se puede observar que los compuestos PLA/APP presentan una fractura frágil en su superficie, además esta fractura se propaga aleatoriamente. Al no estar unida químicamente, la APP presenta una mala adhesión con la matriz polimérica, de igual manera se pueden observar algunos huecos y relieves, donde posiblemente la APP se desprendió de la matriz, indicando que la APP posiblemente no se encuentre incrustada en la matriz. Al observar la superficie de fractura criogénica de los composites elaborados con PLA-g-APP, se puede observar que la fractura ya no se propaga aleatoriamente, por el contrario, la sección transversal muestra la propagación de la fractura, esto es un indicativo de una mejora en la compatibilidad entre PLA y APP, debido a que está unido químicamente al PLA, por lo tanto, se comportan como un material homogéneo [29].

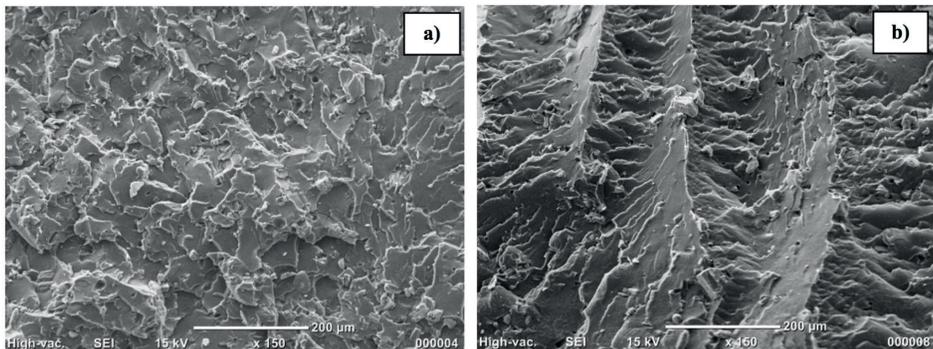


Figura 8. Micrografías SEM de la fractura criogénica de la muestra PLA/APP y de la muestra PLA-g-APP (la APP mezclada frente a la APP injertada).

Un resumen de los resultados de los ensayos de tracción PLA/APP y PLA-g-APP

se puede ver en **Table 4**. El PLA puro tiene una resistencia a la tracción de 60 MPa y un alargamiento a la rotura cercano al 3%; similares a los reportados por el proveedor (62 MPa y 3,5%). Cuando se incorpora APP al PLA, los compuestos de PLA sufren una disminución en su resistencia a la tracción, debido a la baja adhesión interfacial entre PLA y APP atribuida principalmente a la diferencia de polaridades entre sí. Esta disminución fue de 60 MPa a  $37 \pm 1$  MPa para los compuestos mezclados y de 60 MPa a  $47 \pm 2$  MPa para los compuestos injertados. El alargamiento de rotura se mantiene aproximadamente en el mismo rango, de  $2,9 \pm 1,4$  a  $2,5 \pm 1\%$  [30]. Por otro lado, al comparar la resistencia a la tracción de PLA/APP y PLA/PLA-g-APP, se puede observar una mejora en la resistencia a la tracción en los compuestos que contienen el APP injertado, desde ca.  $37 \pm 1$  a  $47 \pm 1$  MPa. Este efecto positivo sobre la resistencia a la tracción de los composites posiblemente se deba a la mejora en la adhesión y dispersión del APP. El módulo en general sigue siendo muy similar entre los dos sistemas.

Muestra	Esfuerzo de tracción en rotura [MPa]	Elongación de rotura [%]	Módulo de tracción [MPa]
PLA	$60 \pm 0.8$	$2.9 \pm 1.4$	$36 \pm 2.1$
P1 (10%)*	$38 \pm 1.1$	$2.6 \pm 1.1$	$41 \pm 2.2$
P1 (12.5%)	$37 \pm 0.3$	$2.5 \pm 1.3$	$42 \pm 2.0$
P1 (15%)	$36 \pm 0.2$	$2.3 \pm 1.1$	$43 \pm 2.5$
P2 (10%)	$49 \pm 1.1$	$2.5 \pm 1.1$	$42 \pm 3.1$
P2 (12.5%)	$47 \pm 1.3$	$2.4 \pm 1.3$	$42 \pm 2.3$
P2 (15%)	$45 \pm 1.1$	$2.1 \pm 1.1$	$44 \pm 2.7$

\* Entre paréntesis, % en peso de APP en los compuestos P1 y P2.

Tabla 4. Resumen de las propiedades de tracción del PLA, (P1) PLA/APP y (P2) PLA/PLA-g-APP

Es bien sabido que la APP disminuye las propiedades mecánicas de una matriz polimérica como PLA, PP, mezcla de PC/ABS, PE, etc. [Ref B], lo que se atribuye a diferencias de polaridad que crean una baja adhesión interfacial. Además, la APP es un excelente aditivo retardante de llama y puede actuar como refuerzo en algunos polímeros reduciendo la ductilidad y aumentando el módulo. Sin embargo, la baja adherencia disminuye la resistencia a la tracción porque la presencia de APP crea puntos de fractura. En nuestro caso, el PLA-g-AM por otro lado, es un intermediario entre PLA y APP creando un enlace covalente entre ellos por lo que el PLA y el APP mostraron una mejor adhesión interfacial y crean una mejor distribución de fuerza cuando el material está bajo resistencia a la tracción.

Los resultados de las pruebas de impacto del PLA, PLA/APP o PLA-g-APP, se pueden encontrar en la **Tabla 4**. El PLA tiene una resistencia al impacto de 27 (J/m), cuando

se le incorpora APP se puede observar que el impacto la resistencia aumenta, a diferencia de otros estudios entre PLA/APP y otras resinas y APP [30-31]. De la misma manera, la resistencia al impacto depende de la concentración de APP, las concentraciones de 10% y 12.5% de APP no variaron mucho entre ellas, mientras que a una concentración de 15% las muestras compatibilizadas presentaron una mejora notoria. A primera vista, parecería que el PLA-g-APP no tiene un efecto directo sobre la resistencia al impacto, pero si analizamos estos resultados junto con las propiedades a tracción, los sistemas PLA-g-APP que tienen un menor alargamiento a la rotura, que tiene una relación directa. Por lo general, un menor alargamiento a la rotura muestra una menor resistencia al impacto [31]. Podemos encontrar que los sistemas PLA-g-APP refuerzan el APP pero no pierden sus propiedades de impacto, e incluso en uno de los sistemas hubo una mejora significativa en esta propiedad.

La **Figura 9** muestra las imágenes SEM de las fracturas por impacto de los sistemas PLA/APP y PLA/PLA-g-APP con una concentración del 15% de APP. Se puede ver en la muestra PLA/APP (**Figura 9-a**) que la mayoría de las partículas de APP en la matriz de PLA están expuestas a la superficie externa, además de la falta de buena adhesión interfacial; esto se debe a la baja compatibilidad con la matriz polimérica PLA. Esto puede deberse a la alta polaridad de la APP [32]. Mientras tanto, los sistemas PLA-g-APP (**Figura 9-b**) no presentan estas 2 fases ni presentan las partículas de APP en la superficie. Se puede observar de la misma manera que la APP se encuentra embebida en la matriz polimérica; esto es una indicación de que la APP es compatible y tiene una alta adhesión interfacial con PLA.

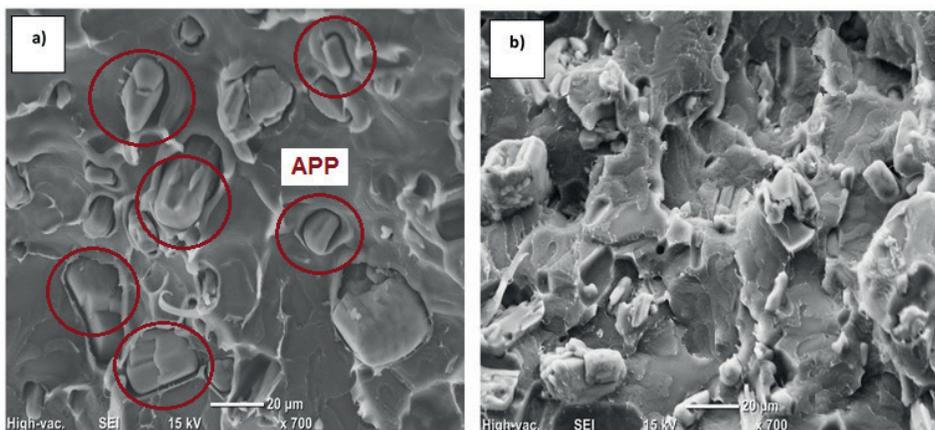


Figura 9. Imágenes SEM de la fractura por impacto de PLA/APP (15%) (a) PLA/PLA-g-APP (b).

Los resultados de la temperatura de deflexión por calor (HDT) de PLA, PLA/APP o PLA-g-APP se pueden ver en la **Tabla 5**. La HDT de PLA está cerca de 51 °C, cuando se agrega APP, se observó un ligero aumento en HDT. Este aumento fue de menos de 1 °C

para PLA/APP y de menos de 2 °C para PLA-g-MA. En las muestras sin compatibilizador, este ligero aumento se debió al aumento del módulo [REF I], sin embargo, para lograr una mejora en esta propiedad se requieren cargas mayores (superiores al 30%), lo que explica el poco efecto observado. Por otro lado, los sistemas PLA-g-APP tuvieron un incremento ligeramente mayor en HDT especialmente en los sistemas con un 15%. Durante la preparación de PLA-g-AM y posteriormente PLA-g-APP, los materiales pueden reaccionar con DCP para formar radicales libres, por lo que el peso molecular de estas muestras puede reducirse, lo que explica el ligero aumento observado en HDT. La ligera variación observada en esta propiedad sugiere que no hubo una gran variación en el peso molecular de las muestras. Los resultados de la calorimetría de cono de los compuestos PLA/APP se pueden ver en la **Tabla 6** y **Figura 10**. Aquí, se observa que todos los compuestos presentan un pHRR más bajo que el PLA puro ( $613 \text{ vs } 500 \pm 70 \text{ kJ}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ ); siendo los más bajos aquellos con 12,5 y 15% en peso de APP, ya sea mezclados o injertados. Se supone que esto es el resultado de la formación de una capa intumescente, debido precisamente a la presencia de APP, que disminuye e impide la continuación del fuego [33]. Además, se observa que todas las muestras presentan una THR similar a la del PLA puro ( $42 \pm 2 \text{ MJ}/\text{m}^2$ ), a excepción de aquellas con 12,5% y 15% de APP injertada, que presentan una THR un 25% menor, alrededor de  $31 \pm 1 \text{ MJ}/\text{m}^2$ . Esto confirma que la funcionalización del polímero (con MA y posteriormente con APP) mejora la retardancia de llama. Finalmente, todas las muestras, incluido el PLA puro, se incendian después de 45-50 s. del inicio de la prueba, y todas las muestras, excepto el PLA puro (que mostró 140 s), presentan un tiempo total de fuego ca.  $160 \pm 15 \text{ s}$  [34].

Muestra	Resistencia al impacto (J/m)	HDT (°C)
PLA	$27 \pm 1$	$50.1 \pm 0.3$
P1 (10%)	$35 \pm 2$	$50.4 \pm 0.4$
P1 (12.5%)	$33 \pm 1$	$50.5 \pm 0.6$
P1 (15%)	$32 \pm 1$	$50.9 \pm 0.3$
P2 (10%)	$36 \pm 2$	$51.5 \pm 0.1$
P2 (12.5%)	$34 \pm 1$	$51.6 \pm 0.3$
P2 (15%)	$37 \pm 1$	$52.0 \pm 0.4$

Tabla 5. Resistencia al impacto y HDT de muestras de PLA, (P1) PLA/APP y (P2) PLA/PLA-g-APP.

Las imágenes de los restos carbonosos tras realizar las pruebas del calorímetro de cono se presentan en la **Figura 11**. Se puede observar que, tras su combustión, el PLA no deja ninguna capa carbonosa aparente. Por otro lado, al analizar la capa carbonosa del sistema PLA/APP, se forma una capa carbonosa más grande en un área más grande de la canasta de aluminio. Esto se debió a la presencia de un material intumescente

que proporcionaba resistencia a las llamas. De la misma manera se observó que la capa carbonosa presenta espumación, lo que es un indicio de que se está presentando intumescencia. En las muestras con APP injertado, al igual que en las muestras con APP mezclada, se obtuvo una capa carbonosa hinchada, indicando intumescencia, que con el tiempo favorece la retardación de llama. Sin embargo, se puede observar una mayor capa carbonosa y mayor espumación en las muestras con el APP injertado lo que se atribuyó a la mejora en la distribución del APP en el composite PLA.

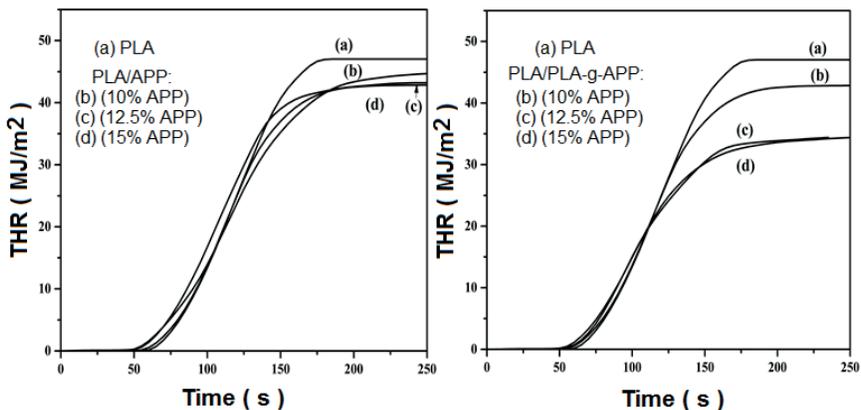


Figura 10. Curvas de liberación de calor total vs tiempo de: PLA, PLA/APP y PLA/PLA-g-APP.

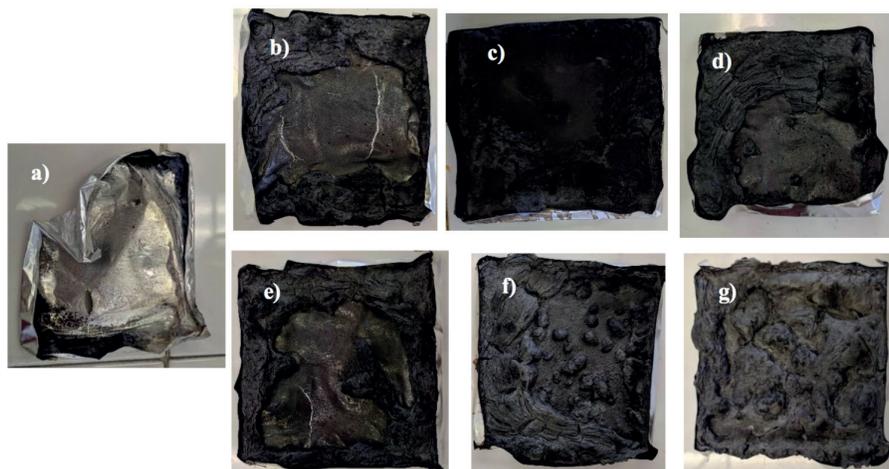


Figura 11. Residuos de las diferentes muestras compuestas después de las pruebas del calorímetro de cono; (a) PLA, PLA/APP, con (b) 10, (c) 12,5 y (d) 15% en peso de APP; PLA/PLA-g-APP, con (e) 10 %, (f), 12,5 % y (g) 15 % en peso de APP.

Muestra*	pHRR [kJ/(s.m <sup>2</sup> )]	Reducción [%]	THR [MJ/m <sup>2</sup> ]	ti [s]	tf [s]	tff [s]
PLA	613	-	46	49	189	140
P1 (10%)	576	6	42	50	203	153
P1 (12.5%)	471	23.1	42	50	203	153
P1 (15%)	470	23.3	41	50	221	173
P2 (10%)	548	10.6	42	45	220	175
P2 (12.5%)	477	22.1	32	49	200	151
P2 (15%)	428	30.1	30	45	219	172

\*Entre paréntesis, la cantidad de APP en los compuestos P1 y P2. (P1) PLA/APP, y (P2) PLA/PLA-g-APP; pHRR = pico de la tasa de liberación de calor; % Reducción = pHRR de PLA - pHRR de compuestos; THR = calor total liberado; ti y tf = tiempo inicial y final del incendio; tff = tiempo total de incendio.

Tabla 6. Resumen de los resultados del calorímetro de cono.

**Figura 12.** (a), (b) y (c) presentan los espectros TGA-IR 3d de PLA, PLA/APP (mezclados) y PLA/PLA-g-APP (injetados), respectivamente. Se puede observar que todas las muestras presentan un comportamiento similar, donde las intensidades presentan pequeñas variaciones. Las muestras presentan su descomposición en dos etapas, la primera, alrededor de  $360 \pm 30$  °C, que corresponde a la descomposición de cadenas poliméricas en fracciones volátiles más pequeñas, que pueden oxidarse para liberar CO y CO<sub>2</sub>, la segunda, alrededor de  $465 \pm 25$  °C, que corresponde a la pirólisis del residuo carbonoso [35,36]. Las muestras PLA/APP y PLA/PLA-g-APP (al igual que el PLA puro), presentan 2 etapas de descomposición, con un ligero desplazamiento entre ellas de 10°C, pero permaneciendo en los mismos rangos de temperatura,  $375 \pm 25$  y  $475 \pm 25$  °C, debido a la presencia de grupos fosfato, que al descomponerse liberan moléculas de ácido, que a su vez aceleran la deshidratación de las cadenas poliméricas, promoviendo la formación del residuo carbonoso. Por otro lado, los espectros infrarrojos a la temperatura máxima de cada una de las 3 muestras, cercana a los 375 °C, se pueden observar en la Fig. 10. (d). Se puede observar que las 3 muestras presentan espectros similares; donde las señales de hidrocarburos volatilizados aparecen en una longitud de onda de  $2950 \text{ cm}^{-1}$ , las señales cercanas a  $2180$  y  $2120 \text{ cm}^{-1}$ , corresponden a CO y CO<sub>2</sub>, respectivamente, mientras que la señal a  $1765 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a grupos carbonilo que resultan de la oxidación de grupos OH: Además, existen diversas señales entre  $1000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  que complementan las señales anteriores [37].

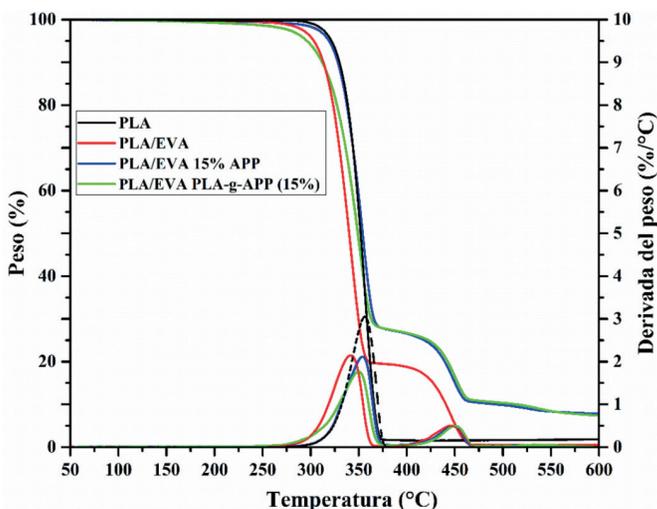


Figura 12. Espectros TGA-IR de (I) PLA, (II) PLA/APP, (III) PLA/PLA-g-APP, al 15% en peso de APP; y el espectro de (I, II y III) tomado a la temperatura máxima.

Finalmente cabe destacar el efecto positivo que tiene la incorporación de APP en el PLA, lo que se puede evidenciar en las intensidades de los picos de absorbancia en cada sistema. La intensidad de las señales en el sistema que tenía el APP mezclado (PLA/APP) se redujo en un 33%, mientras que la del APP injertado (PLA-g-APP), presentó una reducción del 50%. Esto es muy relevante para las características del retardante de llama, ya que al reducir los compuestos combustibles, el posible material combustible restante disminuye, lo que tiene un efecto positivo en las pruebas de retardo de llama. Como resultado, los sistemas injertados de APP tienen un rendimiento térmico superior al de los compuestos de APP mezclados. Las señales negativas cercanas a  $700\text{ cm}^{-1}$  y entre  $2200$  y  $2400\text{ cm}^{-1}$ , corresponden a señales de humedad y  $\text{CO}_2$ , presentes en la cámara IR.

## CONCLUSIONES

El PLA injertado con anhídrido maleico se preparó con éxito, como se pudo observar en los resultados de FTIR y RMN. Además, se encontró una proporción adecuada de peróxido a anhídrido maleico, para producir la mayor cantidad de injerto; esta relación fue 1:10% en peso. A estas concentraciones, se obtuvo un valor de injerto cercano al 1% en peso. Este valor es similar a los reportados en diferentes polímeros maleados comerciales. Posteriormente, se diseñó un método eficaz para la preparación de PLA-g-APP, como se verificó mediante XPS y SEM. Se prepararon compuestos de PLA y APP, donde se evaluó el efecto del uso de PLA injertado con anhídrido maleico y se demostró que produce mejores propiedades finales. Del mismo modo, se observó que el uso de PLA-g-MA mejora las

propiedades mecánicas y retardantes de llama finales en ca. 20% y 10% respectivamente. Esto se pudo observar con los resultados de las pruebas de tracción y calorímetro de cono. Además, se determinó que la APP confiere intumescencia al PLA, como se observa en la capa carbonosa residual y, se determinó que una concentración cercana al 15% de APP produjo los mejores resultados. El método de injerto para producir PLA-g-APP a partir de un polímero maleado abre la puerta a la síntesis de compuestos retardantes de llama formulados con APP y aditivos intumescentes.

## ACKNOWLEDGEMENTS

Un autor, J.D. Zuluaga agradece al CONACYT por otorgarle su beca para realizar su doctorado. Estudios en CIQA. Asimismo, los autores agradecen el apoyo financiero del Conacyt a través del Proyecto Conacyt-317097 y Fordecyt-292399. Los autores desean agradecer al Laboratorio Nacional de Grafeno (Conacyt-232753), LANIAUTO (Conacyt-294030) y Conacyt-31735 por el apoyo de las instalaciones.

## CONFLICTO DE INTERESES

Los autores declaran no tener ningún interés financiero en competencia.

**Declaración de intereses en competencia.** Los autores declaran que no tienen intereses financieros en conflicto ni relaciones personales conocidas que pudieran haber influido en el trabajo presentado en este artículo.

**Financiamiento:** CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México) otorgó una beca para realizar el Doctorado. estudios de J.D. Zuluaga-Parra.

Declaración de compatibilidad de datos: los datos complementarios y el material relacionado con este manuscrito estarán disponibles bajo petición.

## REFERENCES

1. Ilyas R A, Sapuan S M, Harussani M M, Hakimi M Y A Y, Haziq M Z M, Atikah M S N, Asyraf M R M, Ishak M R, Razman M R, Nurazzi N M, Norrrahim M N F, Abral H, Asrofi M (2021) Polylactic Acid (PLA) Biocomposite: Processing, Additive Manufacturing and Advanced Applications, *Polymers* 13:1326. <https://doi.org/10.3390/polym13081326>
2. McKeown P, Jones M D (2020) The Chemical Recycling of PLA: A Review. *Sus Chem* 1:1. <https://doi.org/10.3390/suschem1010001>
3. Dong X, Wu Z, Wang Y, Li T, Yuan H, Zhang X, Ma P, Chen M, Huang J, Dong W (2022) Improving the toughness and flame retardancy of poly (lactic acid) with phosphorus-containing core-shell particles. *J Appl Polym Sci* 139:e52390.
4. Li G, Zhao M, Xu F, Yang B, Li X, Meng X, Teng L, Sun F, Li Y (2020) Synthesis and Biological Application of Polylactic Acid. *Molecules* 25:5023. doi:10.3390/molecules25215023

5. Yankov D (2022) Fermentative Lactic Acid Production From Lignocellulosic Feedstocks: From Source to Purified Product. *Front Chem* 10:823005 doi.org/10.3389/fchem.2022.823005
6. Hughes J, Thomas R, Byun Y, Whiteside S, (2012) Improved flexibility of thermally stable poly-lactic acid (PLA), *Carbohydr Polym* 88:165. doi: 10.1016/j.carbpol.2011.11.078.
7. Schmidmaier G, Wildemann B, Stemberger A, Haas N P, Raschke M, (2001) Biodegradable poly(D,L-lactide) coating of implants for continuous release of growth factors. *J Biomed Mater Res* 5884:449. doi: 10.1002/jbm.1040.
8. Jeevitha D, Amarnath K (2013) Chitosan/PLA nanoparticles as a novel carrier for the delivery of anthraquinone: Synthesis, characterization and in vitro cytotoxicity evaluation, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 101:126. doi: 10.1016/j.colsurfb.2012.06.019.
9. Jamshidian M, Tehrani E A, Imran M, Jacquot M, Desobry S (2010) Poly-Lactic Acid: Production, applications, nanocomposites, and release studies, *Compr Rev Food Sci Food Saf* 9:552. doi: 10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x.
10. Tawiah B, Yu B, Fei B (2018) Advances in flame retardant poly(lactic acid), *Polymers* 10:876. doi: 10.3390/polym10080876.
11. Song Y P, Wang D Y, Wang X L, Lin L, Wang Y Z (2011) A method for simultaneously improving the flame retardancy and toughness of PLA. *Polym Adv Tech* 22:2295. <https://doi.org/10.1002/pat.1760>
12. Chen H, Wang J, Ni A, Ding A, Sun Z, Han X (2018) Effect of novel intumescent flame retardant on mechanical and flame retardant properties of continuous glass fibre reinforced polypropylene composites. *Compos Struct* 203:894. doi: 10.1016/j.compstruct.2018.07.071.
13. Lim K S, Bee S T, Sin L T, Tee T T, Ratnam C T, Hui D, Rahmat A R (2016) A review of application of ammonium polyphosphate as intumescent flame retardant in thermoplastic composites. *Compos. Part B Eng* 84:155. doi: 10.1016/j.compositesb.2015.08.066.
14. Fang Q, Zhan Y, Chen X, Wu R, Zhang W, Wang Y, Wu X, He Y, Zhou J, Yuan B, (2022). A bio-based intumescent flame retardant with biomolecules functionalized ammonium polyphosphate enables polylactic acid with excellent flame retardancy. *European Polymer Journal*, 177, 15, 111479 DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111479
15. Xiaolong W, Weiguang G, Xin M, Chenyang L, Jin G, (2022). Preparation of a biobased core-shell flame retardant and its application in polylactic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 139, 3115, Article number e52720.. DOI 10.1002/app.52720
16. Qing Z, Huiyuan L, Junxia G, Xiaochun Y, Baojing L, (2022). Synergistic Flame Retardancy of Phosphatized Sesbania Gum/Ammonium Polyphosphate on Polylactic Acid. *Molecules (Basel, Switzerland)*, Open Access, 27, 1525. DOI 10.3390/molecules27154748
17. Clasen S H, Müller C M O, Pires A T N (2015) Maleic anhydride as a compatibilizer and plasticizer in TPS/PLA blends. *J Braz Chem Soc* 26:1583. doi: 10.5935/0103-5053.20150126.
18. Przybysz M, Hejna A, Haponiuk J, Formela K (2019) Structural and Thermo-Mechanical Properties of Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) Modified by Various Peroxide Initiators. *Polymers* 11:1101. <https://doi.org/10.3390/polym11071101>
19. Ghasemi S, Behrooz R, Ghasemi I, Yassar S R, Long F, (2017). Development of nanocellulose-reinforced PLA nanocomposite by using maleated PLA (PLA-g-MA), *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 31, 8, 1-12. <https://doi.org/10.1177/08927057177346>

20. Hwang S W, Lee S B, Lee C K, Lee J Y, Shim J K, Selke S E M, Soto-Valdez H, Matuana L, Rubino M, Auras R, (2012). Grafting of maleic anhydride on poly(L-lactic acid). Effects on physical and mechanical properties Polymer Testing, 31, 2, 333-344. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.12.005>
21. Chow W S, Tham W L, Seow P C (2013) Effects of maleated-PLA compatibilizer on the properties of poly(lactic acid)/halloysite clay composites. J Thermoplast Compos Mater 26:1349. doi: 10.1177/0892705712439569.
22. Tariq A, Ahmad N M, Abbas M A, Shakir F, Khaliq Z, Rafiq S, Ali Z, Elaissari A (2021) Reactive Extrusion of Maleic-Anhydride-Grafted Polypropylene by Torque Rheometer and Its Application as Compatibilizer. Polymers 13:495. <https://doi.org/10.3390/polym13040495>
23. Ospina-Orejarena A, Graziano R V, Mastillo-Ortega M, Hinestroza J P, Rodriguez-Gonzalez M, Palomares-Aguilera L, Morales-Moctezuma M, Maciel-Cerda A (2016) Grafting collagen on poly (lactic acid) by a simple route to produce electrospun scaffolds, and their cell adhesion evaluation. Tissue Eng Regen Med 13:375. doi: 10.1007/s13770-016-9097-y.
24. Sookprasert P, Hinchiranan N (2017) Morphology, mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) (PLA)/natural rubber (NR) blends compatibilized by NR-graft-PLA. J Mater Res 32:788. doi: 10.1557/jmr.2017.9.
25. Gross I P, Schneider F S S, Caro M S B, da Conceição T F, Caramori G F, Pires A T N, (2018) Poly(lactic acid), maleic anhydride and dicumyl peroxide: NMR study of the free-radical melt reaction product. Polym Degrad Stab 155:1. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.06.016.
26. Li W, Zhang L, Chai W, Yin N, Semple K, Li L, Zhang W, Dai C (2021) Enhancement of flame retardancy and mechanical properties of polylactic acid with a biodegradable fire-retardant filler system based on bamboo charcoal. Polymers 13:2167. doi: 10.3390/polym13132167.
27. Nazir R, Gaan S (2020) Recent developments in P(O/S)-N containing flame retardants J App Polym Sci 137:47910. <https://doi.org/10.1002/app.47910>
28. Wu X, Gong K, Zhao G, Lou W, Wang X, Liu W (2018) Mechanical synthesis of chemically bonded phosphorus-graphene hybrid as high-temperature lubricating oil additive. RSC Adv, 8:4595. doi: 10.1039/c7ra11691h.
29. Singh K, Ohlan A, Saini P, Dhawan S K (2008) Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) g-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymer composite—super paramagnetic behavior and variable range hopping 1D conduction mechanism—synthesis and characterization. Polym Adv Technol 19:229. doi:10.1002/pat.1003.
30. Arjmandi R, Ismail A, Hassan A, Abu Bakar A (2017) Effects of ammonium polyphosphate content on mechanical, thermal and flammability properties of kenaf/polypropylene and rice husk/polypropylene composites. Constr Build Mater 152:484. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.07.052.
31. Xue Y, Zuo X, Wang L, Zhou Y, Pan Y, Li J, Yin Y, Li D, Yang R, Rafailovich M H, Guo Y, (2020). Enhanced flame retardancy of poly (lactic acid) with ultra-low loading of ammonium polyphosphate, Composites part B, 196, 108124. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108124>
32. Lim K-S, Bee S-T, Sin L T, Tee T-T, Ratnam C T, Hui D, Rahmat A R, (2014). A review of application of ammonium polyphosphate as intumescent flame retardant in thermoplastic composites, Composites part B, 84, 155-174. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.08.066>
33. Hanna A A, Nour M A, Souaya E R, Sherief M A, Abdelmoaty A S (2018) Studies on the flammability of polypropylene/ammonium polyphosphate and montmorillonite by using the cone calorimeter test, Open Chem 16:108. doi: 10.1515/chem-2018-0013.

34. Wang J, Shi H, Zhu P, Wei Y, Hao J (2020) Ammonium polyphosphate with high specific surface area by assembling zeolite imidazole framework in EVA resin: Significant mechanical properties, migration resistance, and flame retardancy. *Polymers* 12:534. doi: 10.3390/polym12030534.
35. Zhao X, Guerrero F R, Llorca J, Wang D Y (2016) New Superefficiently Flame-Retardant Bioplastic Poly(lactic acid): Flammability, Thermal Decomposition Behavior, and Tensile Properties. *ACS Sustain Chem Eng* 4:202. doi: 10.1021/acssuschemeng.5b00980.
36. Ouyang Z, Yang Y, Zhang C, Shumin Z, Qin L, Wang W, He D, Zhou Y, Luo H, Qina F (2021) Recent advances in photocatalytic degradation of plastics and plastic-derived chemicals. *J Mater Chem A* 9:13402. <https://doi.org/10.1039/D0TA12465F>
37. Zhao P, Liu Z, Wang X, Pan Y T, Kuehnert I, Gehde M, Wang D Y, Leuteritz A (2018) Renewable vanillin based flame retardant for poly(lactic acid): A way to enhance flame retardancy and toughness simultaneously, *RSC Adv* 8:42189. doi: 10.1039/c8ra08531e.