

INFLUENCIA DE LA PALIGORSKITA Y EL POLIFOSFATO DE AMONIO ENCAPSULADOS CON POLIUREA SOBRE LA INFLAMABILIDAD Y LAS CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS DE LOS COMPUESTOS DE MEZCLA PLA/EVA

Data de aceite: 02/08/2023

J.A. Rodriguez-Gonzalez

Centro de Investigación en Química Aplicada, 25294 Saltillo, Coahuila, México

S. Sanchez-Valdes

Centro de Investigación en Química Aplicada, 25294 Saltillo, Coahuila, México

E. Ramirez-Vargas

Centro de Investigación en Química Aplicada, 25294 Saltillo, Coahuila, México

L. da Silva

Centro de Investigación en Química Aplicada, 25294 Saltillo, Coahuila, México

L.F. Ramos-de Valle

Centro de Investigación en Química Aplicada, 25294 Saltillo, Coahuila, México

RESUMEN: En este trabajo, se encapsularon nanoarcilla de paligorskita y polifosfato de amonio con melamina y diisocianato mediante polimerización superficial *in situ*. Estos rellenos se incorporaron en una mezcla de poli (ácido láctico) (PLA) y copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) como aditivos retardantes de flama (FR). Los resultados obtenidos confirman el notable aumento de la estabilidad térmica

y las características de FR del compuesto PLA/EVA. La encapsulación del relleno se caracterizó por FTIR y XRD. Los rellenos encapsulados de PLA/EVA obtenidos se caracterizaron mediante TGA y pruebas de retardancia al fuego tales como UL-94 (HB), LOI y calorímetro de cono. La incorporación de estos rellenos encapsulados aumenta significativamente la LOI y reduce la tasa máxima de liberación de calor durante las pruebas de calorimetría de cono con una mejor estabilidad térmica y una reducción notable en la tasa de combustión horizontal. Estos compuestos son una forma prometedora de satisfacer la creciente demanda de materiales de alto rendimiento con características ignífugas utilizando compuestos sostenibles y respetuosos con el medio ambiente.

También se obtuvo una notable mejor dispersión de cada relleno al utilizar este sistema microencapsulado. Este aumento en las características de FR de la mezcla PLA/EVA se atribuyó a la formación de una homogénea capa carbonosa protectora en la superficie del compuesto. Esta mezcla de PLA/EVA con estos rellenos FR logró excelentes características de retardancia a la flama con buenas propiedades mecánicas, lo que es una buena opción

para obtener compuestos ignífugos con un mejor rendimiento. Estos compuestos son una forma prometedora de satisfacer la creciente demanda de materiales de alto rendimiento con características ignífugas utilizando compuestos sostenibles y respetuosos con el medio ambiente.

ABSTRACT: In this work, palygorskite nanoclay and ammonium polyphosphate were encapsulated with melamine and diisocyanate via in-situ surface polymerization. These fillers were incorporated into poly (lactic acid) (PLA) and ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) blend as flame retardant (FR) additives. The obtained results confirms the remarkable increase in thermal stability and FR characteristics of PLA/EVA composite. The filler encapsulation was characterized by FTIR and XRD. The obtained PLA/EVA encapsulated fillers were characterized by TGA and fire retardant tests such as UL-94 (HB), LOI and cone calorimeter evaluations. The incorporation of these encapsulated fillers significantly increases the LOI and reduces the peak heat release rate during cone calorimetry tests with better thermal stability and a noticeable reduction in horizontal burning rate. These composites are a promising way to meet the growing demand for high performance materials with flame retardant characteristics using sustainable and environmental friendly composites.

Also a noticeable better dispersion of each filler was obtained when using this microencapsulated system. This increase in PLA/EVA blend FR characteristics was attributed to the formation of a homogeneous char protective layer on the composite surface. This PLA/EVA blend with these FR fillers achieved an excellent FR characteristics with good mechanical properties which is a good option to obtain flame retardant composites with better performance. These composites are a promising way to meet the growing demand for high performance materials with flame retardant characteristics using sustainable and environmental friendly composites.

1 | INTRODUCCIÓN

Los polímeros provenientes de biorrecursos renovables, como el maíz o el almidón, han atraído mucha atención debido a su excelente biodegradabilidad [1,2]. Uno de estos polímeros es el ácido poliláctico (PLA), que ha atraído cada vez más la atención debido a su amplia aplicación en diversos campos que incluyen el embalaje, la ingeniería biomédica, los textiles, la electricidad y la electrónica y otras áreas [3-5]. Principalmente por su biodegradabilidad y buenas propiedades mecánicas, tales como alto módulo y transparencia [2,6].

El PLA ha sido utilizado recientemente en filamentos para impresión 3D [7,8], en objetos para diversos campos como biomédico, ingeniería de tejidos, bioimpresión, eléctrico-electrónico, automotriz, aeroespacial, sensores, baterías, robótica, entre otros. La impresión 3D de materiales poliméricos ignífugos podría afectar negativamente la ligereza de las estructuras desarrolladas y la capacidad de diseñar formas geométricas anómalas o intrincadas, principalmente debido a la mayor carga FR necesaria para lograr este retardo del fuego [9,10]. Una característica específica del PLA es su baja resistencia al impacto y alto módulo, que se ha mejorado al agregar polímeros de bajo módulo y alta tenacidad

como el etileno.

Se han utilizado varios materiales para mejorar la dureza mecánica del PLA, como poli(succinato de butileno), poli(adipato de butileno-co-tereftalato), elastómeros de poliuretano termoplástico (TPU), cauchos y otros polímeros [14-19]. Se ha encontrado que el PLA es compatible con EVA con una mayor concentración de VA debido al efecto sinérgico entre la estructura cristalina del poli(ácido láctico) (PLA) y la presencia de copolímero de etileno acetato de vinilo (EVA), lo cual produce mezclas de PLA/EVA altamente dúctiles.

Sin embargo, el PLA y el EVA presentan baja retardancia a la flama, lo cual limita significativamente su aplicación, especialmente en algunos campos en los que se requiere el mejor rendimiento del material [20,21]. Desafortunadamente, su inflamabilidad y goteo al quemarse también conllevan grandes riesgos para una aplicación más amplia. Se han realizado muchos esfuerzos para impartir FR al EVA o al PLA. En los últimos años, el principal interés se ha centrado en la incorporación de retardantes de llama (FR) libres de halógenos debido a sus características amigables con el medio ambiente [22,23]. Los hidróxidos metálicos, como el trihidrato de aluminio $[Al(OH)_3]$ y el hidróxido de magnesio $[Mg(OH)_2]$, se han utilizado para mejorar de forma eficaz la resistencia al fuego de los compuestos poliméricos. Sin embargo, estos hidróxidos metálicos requieren una carga de hasta el 60 % en peso para alcanzar una retardancia a la flama suficiente, lo que tiene un efecto negativo en el procesamiento y las propiedades mecánicas del compuesto retardante de llama [24].

Recientemente, la incorporación de nanoarcillas como la montmorillonita modificada, la haloisita o la sílice en una matriz polimérica ofrece un método prometedor para mejorar las propiedades al fuego [25-29]. Sin embargo, se ha reportado que estas nanopartículas no pueden usarse solas como retardantes de llama (FR) para cumplir con los requisitos de los estándares de reacción al fuego [29-31].

La paligorskita (Pal) es un silicato de aluminio y magnesio hidratado (2:1) con morfología fibrosa o de listones. Exhibe una excelente estabilidad química y térmica, gran área de superficie específica, alta relación de aspecto y alta densidad [32,33]. La Pal se ha utilizado recientemente como refuerzo para materiales poliméricos [34,35], así como retardante de llama en varias matrices poliméricas [30,35-38]. Se ha informado de una buena sinergia entre varios aditivos FR como la nanoarcilla y el polifosfato de amonio [39-41] debido a que combinan sus mecanismos ignífugos con un impacto insignificante en el comportamiento mecánico y ambiental del polímero [42]. Estos retardantes de llama (FR) pueden actuar mediante la dilución del combustible en la fase gaseosa y/o la formación de una barrera carbonizada en la fase condensada. Esta capa carbonosa puede actuar como aislante del material que se encuentra debajo protegiéndolo contra la difusión de calor, oxígeno y productos de descomposición gaseosos, disminuyendo así la inflamabilidad y mejorando la retardancia al fuego de los materiales [43]. La modificación de la superficie de los aditivos FR es una buena opción para disminuir el efecto negativo de la dispersión del

aditivo sobre las propiedades mecánicas del polímero y para mejorar las características FR del compuesto [44,45].

En este trabajo, se encapsularon Pal y APP con una capa de poliurea reticulada para analizar su efecto sobre la resistencia al fuego de los compuestos PLA/EVA. Estos compuestos PLA/EVA ignífugos de alto rendimiento son una forma prometedora de satisfacer la creciente demanda de compuestos de alto rendimiento con características ignífugas utilizando materiales sostenibles y respetuosos con el medio ambiente.

2 | EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Los polímeros utilizados fueron ácido poliláctico (PLA) con nombre comercial Ingeo 3052D de Nature Works con un MFI de 5,8 g/10 min, un copolímero de etileno-vinil acetato (EVA) de DuPont con 25 % de acetato de vinilo y un MFI de 3,0 g/10 min. La paligorskita (Pal) se obtuvo de vetas naturales en Chapab, Yucatán, México, la cual posteriormente fue purificada y modificada orgánicamente. La purificación se realizó con ácido clorhídrico a baja concentración (< 3 M) para eliminar las impurezas y generar un alto número de grupos silanol en la superficie. A continuación, la paligorskita purificada se sometió a un tratamiento químico, consistente en inyectar moléculas de silano orgánico sobre la superficie de arcilla fibrosa con el fin de mejorar las interacciones entre los compuestos orgánicos e inorgánicos. Se utilizó 3-glicidiloxipropil-trimetoxisilano (GLYMO) para modificar la paligorskita, de Sigma-Aldrich con una pureza del 99 %. El polifosfato de amonio (APP104MF) fue adquirido a Hangzhou JLS Flame Retardants Chemical.

2.2 Procedimiento de encapsulación

La Pal y la mezcla Pal/APP se encapsularon utilizando un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml equipado con condensador de reflujo, agitador magnético y un termómetro sumergido en agua. Se dispersaron 70 g de Pal o la mezcla Pal/APP en diferentes proporciones en 250 mL de acetona y se agitó hasta que el polvo se dispersó homogéneamente y luego se calentó lentamente hasta llegar a 55 °C. En seguida, se alimentó lentamente al matraz una solución de 8 g de difenilmetano 4,4-diisocianato (MDI) en acetona. Luego, gota a gota se alimentó al matraz una dispersión de melamina (MEL) en acetona y la reacción continuó a 55 °C durante 4 h. Luego, el producto obtenido se filtró al vacío, se lavó con acetona y se enjuagó tres veces con agua desionizada a 60 °C. Finalmente, el producto se secó a 80 °C durante un día y posteriormente se molió hasta obtener un polvo fino. Este aditivo FR compuesto por Pal o Pal/APP recubierto con MEL se incorporó luego al sistema polimérico PLA/EVA. La Tabla 1 muestra los compuestos

preparados. Un diagrama esquemático de la estructura núcleo-corteza se presenta en la Fig. 1 que ilustra la co-microcápsula compuesta por un núcleo Pal o Pal/APP encapsulado con una capa de poliurea obteniendo una estructura núcleo-cubierta y la Figura 2 muestra el esquema propuesto de la interacciones entre estos.

Muestra	PLA/EVA 80/20 (% peso)	Pal (% peso)	APP (% peso)
PLA/EVA	100	0	0
PLA/EVA-6Pal-0APP	94	6	0
PLA/EVA-6Pal-3APP	91	6	3
PLA/EVA-[6Pal-0APP] ^a	94	6	0
PLA/EVA-[6Pal-3APP]	91	6	3
PLA/EVA-[6MPal-0APP]	94	6	0
PLA/EVA-[6MPal-3APP]	91	6	3
PLA/EVA-[9MPal-0APP]	91	9	0
PLA/EVA-[9MPal-4APP]	87	9	4

^a los [] indican que la muestra se encapsuló y la **M** que la arcilla se modificó.

Tabla 1. Descripción de los compuestos

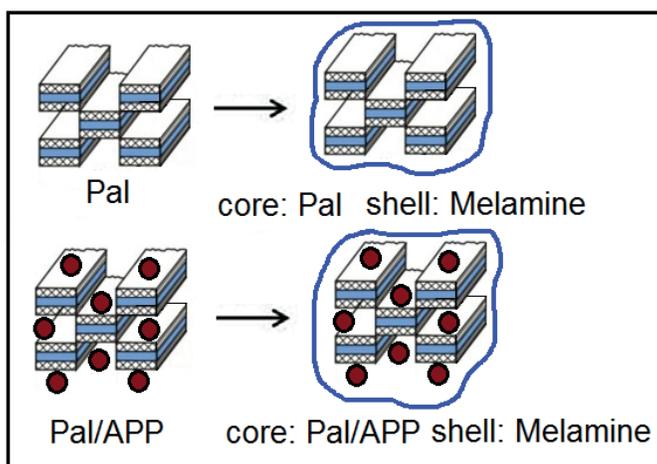


Figura 1. Esquema de la co-microcápsula con núcleo de Pal o Pal/APP y con cubierta de Melamina

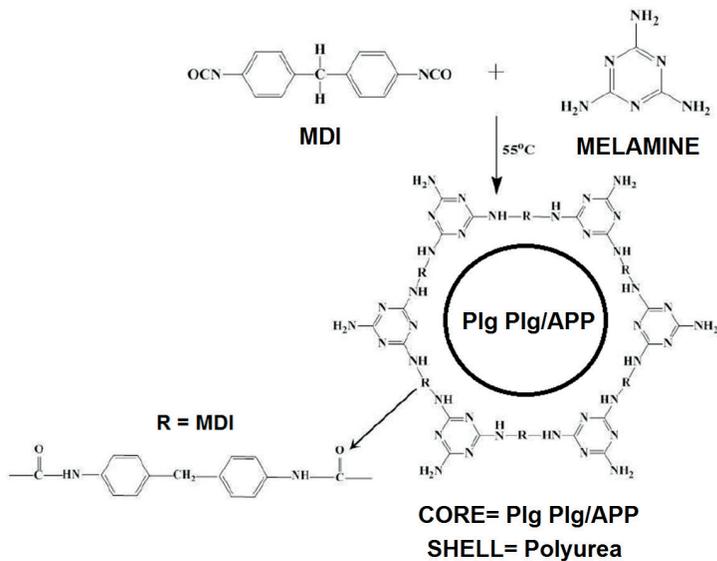


Figura 2. Esquema de las interacciones núcleo-coraza (core-shell)

Preparación de los compuestos PLA/EVA con aditivo FR

Los compuestos de PLA/EVA (en una proporción de 80/20) fueron preparados con diferentes cantidades de aditivos FR mediante mezclado por fusión utilizando un mezclador interno de laboratorio Brabender con una cámara de mezclado de 70 cm³, con rotores tipo *roller*, a 60 rpm y 170 °C, de la siguiente manera: Primero se incorporó PLA y luego de 3 min se agregó EVA y se mezcló por 3 min y finalmente se incorporó el aditivo FR y se continuó con la mezcla por 5 min más. Las muestras se prepararon en láminas de 3 mm de espesor a partir de los compuestos preparados mediante prensado en caliente a 120 °C con 10 MPa de presión durante 10 min, que luego se cortaron en el tamaño apropiado para los diferentes análisis.

Caracterización

Las muestras se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un JEOL JCM-6000 operado en modo SEI con un voltaje de 15 kV. Se obtuvieron imágenes SEM para al menos 3 especímenes de cada muestra. Se realizó el análisis de FTIR en un equipo Nicolet-550. Las mediciones mecánicas dinámicas en modo de flexión se llevaron a cabo en un analizador DMA 938 de TA Instruments. Las muestras se caracterizaron por Análisis Termogravimétrico en un TGA TA Instruments Q500 a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, de 30 a 600 °C, en atmósfera de nitrógeno. La resistencia a la tensión y la elongación a la rotura se determinaron utilizando una máquina

de ensayos MTS Criterion Model 43 acoplada a una celda de carga de 5kN, con una velocidad de 50 mm/min, de acuerdo con la norma ASTM D638-14. El valor LOI se midió utilizando el instrumento de análisis del índice de oxígeno limitante en barras de prueba de tamaño 100 x 6.5 x 3.0 mm, de acuerdo con la norma ASTM D2863. La prueba de combustión horizontal UL-94 se realizó de acuerdo con la norma ASTM D635. Los datos del calorímetro de cono se obtuvieron de acuerdo con E1354-12 con un calorímetro de cono dual FTT bajo un flujo de calor de 35 kW/m², utilizando al menos tres especímenes de cada muestra para determinar: el tiempo de ignición, la tasa máxima de liberación de calor y el calor total desarrollado.

3 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de paligorskita modificada

La Figura 3 muestra los espectros FTIR de Pal sin modificar y modificada con silano. Esta figura muestra las bandas características de paligorskita en muestras modificadas y no modificadas. Las señales alrededor de 3000-3600 cm⁻¹ se asignan a la vibración de estiramiento de los grupos -OH, específicamente el pico en 3614 cm⁻¹ se atribuye al enlace O-H. La de 981 cm⁻¹ se debe al estiramiento perpendicular al plano de enlaces Si-O. La de 912 cm⁻¹ se le atribuye a la flexión en los enlaces Al-Al-OH y la de 644 cm⁻¹ corresponde a enlaces de estiramiento del agua coordinada con Mg [47,48]. Las señales en 3542 y 3538 cm⁻¹ corresponden a agua coordinada en los canales de arcilla. La Figura 2-B se enfoca en la longitud de onda de 700 a 1500 cm⁻¹ en la que se puede ver un aumento significativo en la señal de la banda a 910 cm⁻¹ que se relaciona con el grupo oxireno en el silano GLYMO [49,50]. Esta señal también aparece en el Pal sin modificar, pero a menor intensidad, lo que hace que las señales emitidas por las arcillas modificadas y sin modificar se superpongan en esa banda. El aumento significativo en esta banda a 910 cm⁻¹ en la arcilla modificada que está asociada con el grupo oxirano sugiere que la molécula de silano está unida a la superficie de la arcilla por interacciones con las moléculas de hidroxilo en el Pal.

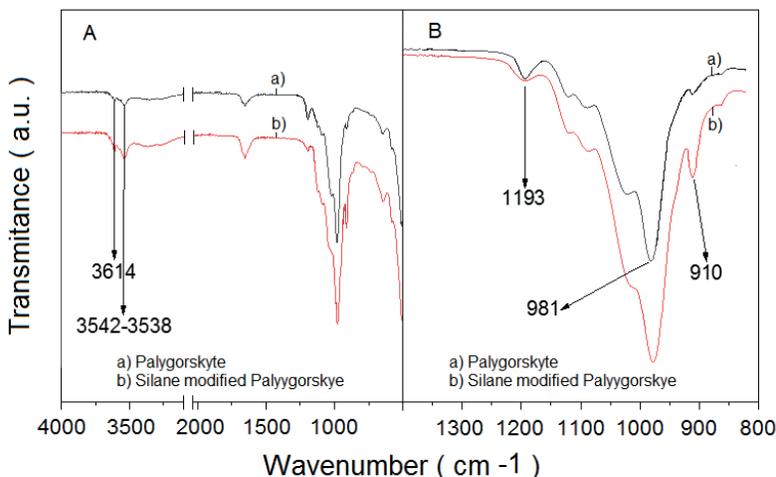


Figura 3. Espectros de FTIR de la Pal sin modificar y modificada con silano

Se realizó la comparación del sistema Pal modificado con APP sin encapsular en la Figura 3, donde en PalM&APP se marcaron las longitudes de onda del oxirano (910 cm^{-1}) correspondientes al GPTMS, y de los enlaces Si-O-Si (981-1193 cm^{-1}) que se encuentran en el Pal modificado, sumando solo los valores de número de onda de una banda muy pronunciada de NH_4^+ que va desde los valores de 3030 a 3400 cm^{-1} , los valores de 1243 y 1423 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión P-O y 796 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión P-O-P y que corresponden al polifosfato de amonio (APP) [51]. Una vez identificadas las bandas características de este sistema ignífugo, se compara con las formulaciones de plgM&APP y la presencia del

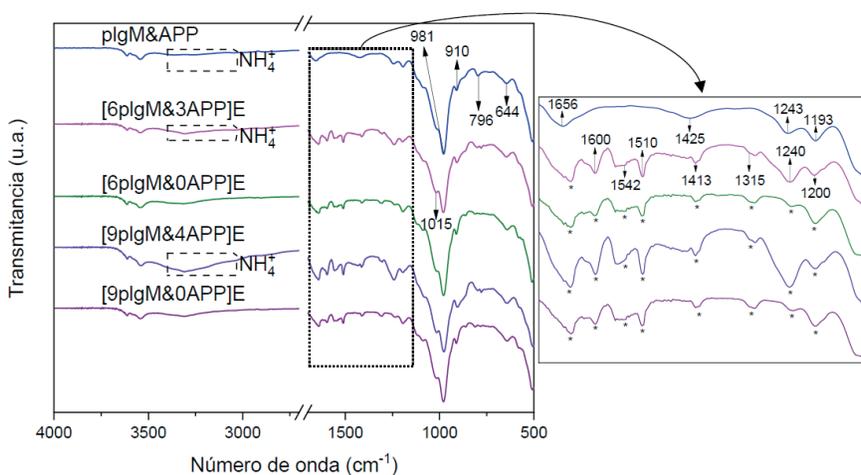


Figura 4. Espectros de FTIR del sistema Pal modificado con APP sin encapsular

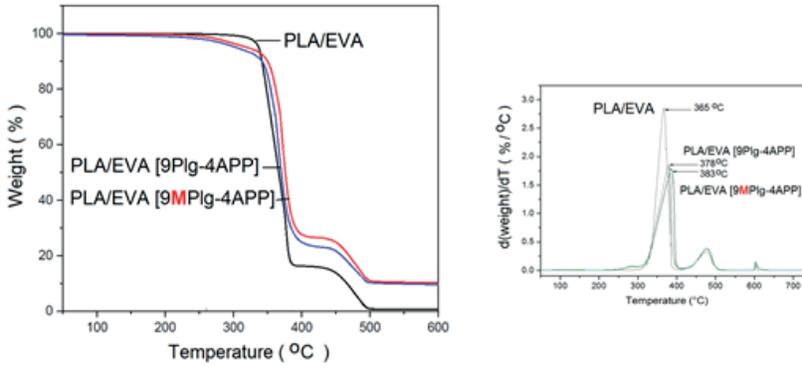


Figura 5. Curvas de TGA de las muestras con los dos FRs

La Figura 5 muestra las curvas TGA y DTG de los dos FR en nitrógeno. Hay tres pasos en la curva TGA de la mezcla MH/RP (Fig. 5a), que corresponden a tres picos de tasa de pérdida de masa (MLR) en la curva DTG de este FR (Fig. 4b). En cambio, además de los tres pasos, aparece un nuevo paso en la curva TGA de la co-microcápsula M[PAL/appAPP] a partir de 365 °C, a 376 para muestra no encapsulada y a 385 para muestra pal-app encapsulada con poliurea. indica que APP y el proceso encapsulado mejoraron la temperatura de degradación con el mejor comportamiento térmico.

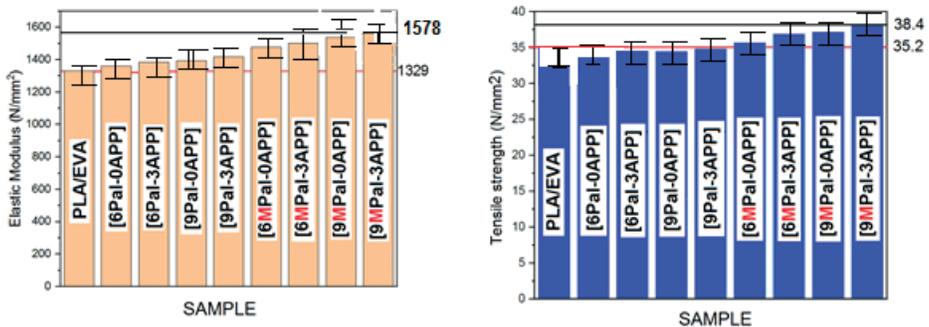


Figura 6. Módulo y resistencia a la tensión de varias muestras de los compuestos EVA/PAL-APP

La Figura 6 muestra el módulo y la resistencia a la tracción de los compuestos con varios contenidos de aditivos fFR. Se ve claramente que la inclusión de f Pal aumenta el módulo y cuando la mezcla Pal-APP se encapsula con poliurea se observa un aumento

notable en la resistencia a la tracción. Esto sugiere que el proceso de encapsulación y la modificación de la arcilla Pal mejoraron la adhesión interfacial entre el aditivo fFR y la matriz de polímero de la mezcla PE/PLA como se reporta en otros trabajos [41].

La Figura 7 presenta las imágenes de SEM de la mezcla Pal-APP y la co-microcápsula M[Pal-APP]. Como se muestra en la Fig. 7a, la mezcla Pal está compuesta de partículas discretas con diferentes tamaños. La superficie de las partículas es lisa y las partículas tienen bordes claros. E incluso se pueden ver partículas fibrosas sueltas, lo que sugiere que estas partículas no estaban recubiertas; por otro lado, en comparación, la co-microcápsula en la Fig. 7b exhibe una morfología completamente diferente en la que la superficie de las partículas está cubierta con una capa de sustancia similar a un flóculo y el borde afilado de las partículas se vuelve imperceptible. Obviamente, se puede ver que tanto las partículas de Pal como las de APP han sido encapsuladas por poliurea, produciendo una co-microcápsula de núcleo-coraza.

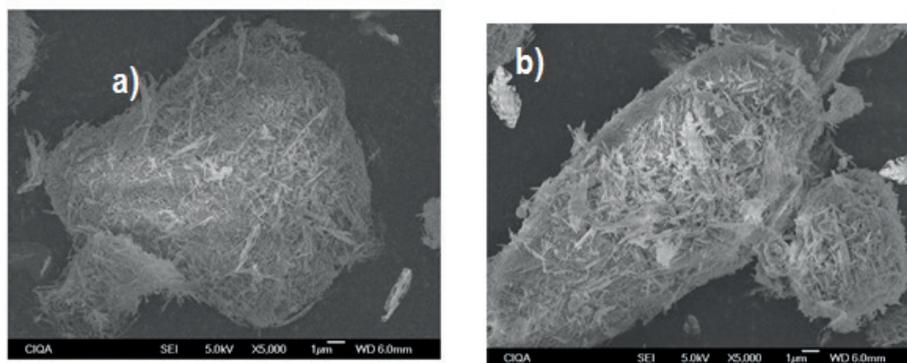


Figura 7. Imágenes de SEM de: a) Pal-APP y b) [Mpal-APP]P

La Figura 8 muestra los resultados EDX obtenidos de las imágenes SEM para compuestos en los que se pueden ver las dos fases con una morfología bien definida de la mezcla EVA/PLA también se puede ver que la partícula consta de elementos Si, N y P que aparecen muy heterogéneamente distribuidos. Por otro lado, una morfología más homogénea en las muestras no encapsuladas mientras que el microencapsulado simple muestra una inversión en elementos y estos elementos aparecen más homogéneamente dispersos, los contenidos de S y P en la superficie de la reacción. Estos resultados sugieren que la poliurea ha cubierto la superficie de la mezcla Pal/APP después de la reacción de polimerización. Esto corresponde con los resultados de FTIR y SEM.

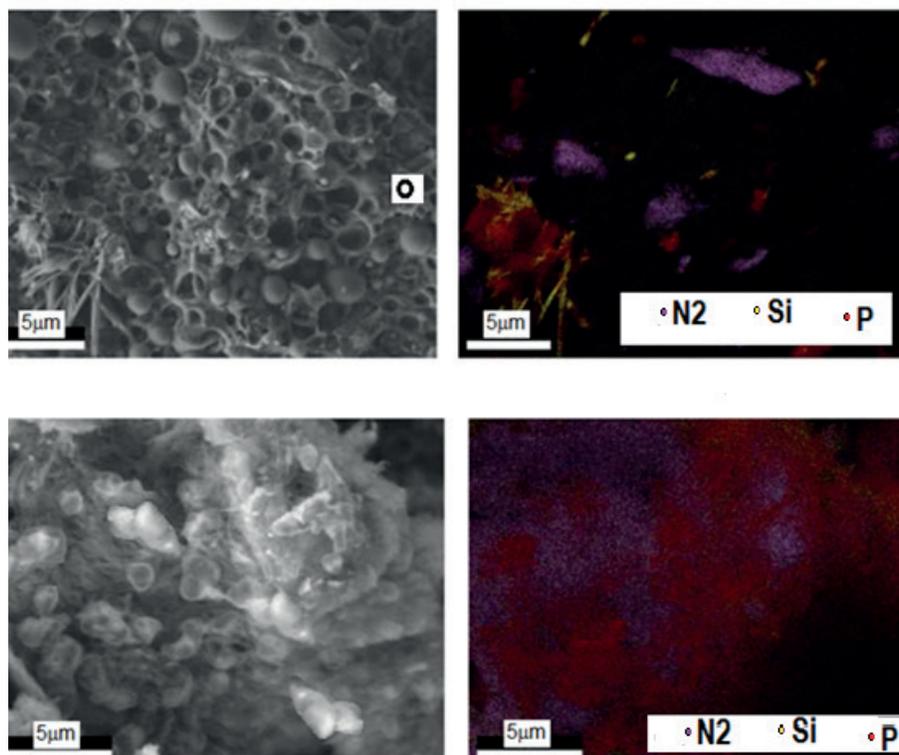


Figura 8. Imagen de EDX de la dispersión de N_2 , Si y P en la matriz de la mezcla EVA/PLA

3.2 Retardancia a la llama de los compuestos

La Figura 9 muestra las curvas de THR frente al tiempo obtenidas mediante la prueba del calorímetro de cono y la Tabla X muestra los resultados obtenidos a partir de estas curvas. A partir de la curva THR, se ve claramente que la muestra prístina de EVA/PLA blend muestra el pico más alto de 622 en THR, lo que indica que esta muestra se quema muy fácilmente y muestra el LOI más bajo en la Tabla 2. La inclusión de pal reduce ligeramente el pico de THR en cerca de 7 % mientras que la encapsulación de PAL AND app reduce este THR Peak por encima del 26% y con PLA modificado con silano y APP encapsulado con poliurea esta reducción está por encima del 50 % indicando que la modificación PAL y el proceso de encapsulado reducen significativamente el <HR con un aumento de ley notable en LOI al 28 %. Se ve claramente que la muestra con mejor comportamiento de RFR fue la [MpalAPP] recubierta con poyurea con el pico más bajo de tHr y el IOI más alto, lo que indica que la mejor dispersión inducida por la modificación de pal y el proceso de encapsulación de la olyurea influyeron en el mejor LOI. , y los resultados de las pruebas de calorímetro cónico de las propiedades ignífugas de los compuestos, se realizaron pruebas LOI para investigar el comportamiento ignífero de los nanocompuestos.

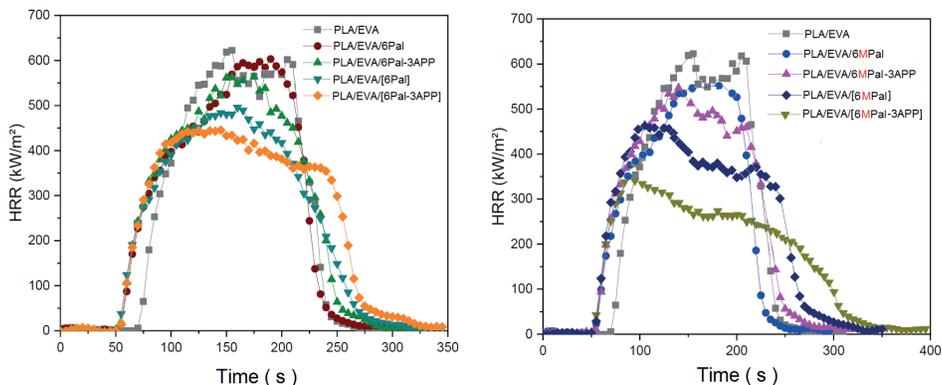


Figura 9. Tasa de liberación de calor (HRR) vs. tiempo para (a): polímeros puros y muestras compuestas no encapsuladas, (b) mezcla pura de polímeros y muestras compuestas encapsuladas de núcleo-coraza.

Como se puede ver en la Tabla 2, la prueba del índice de oxígeno limitante (LOI) mide la concentración mínima de oxígeno que se requiere para soportar la combustión, el LOI de la mezcla de polímero puro mostró el más bajo de todas las muestras (19,5 %), lo cual es característico de este tipo. de polímeros, lo que indica que esta mezcla requiere concentraciones de oxígeno más bajas para sofocar la combustión ardiente. Se puede observar que cuando se incorpora arcilla Pal. El valor LOI aumenta a 20,8%, lo que se atribuye al efecto de la arcilla que protege la muestra con la espuma de carbón, así como a la liberación de agua de la arcilla durante la combustión. La combinación de arcilla Pal con APP mostró mejores valores de LOI y la encapsulación de estas muestras con poliurea mostró los valores más altos de LOI (28,3 %), lo que indica que la combinación de arcilla con APP y el proceso de encapsulación con poliurea promovieron una mejor capa protectora de carbón. con las consiguientes mejores propiedades de resistencia a la flama.

MUESTRA	TTI (s)	pHHR [kJ/(s.m ²)]	% Reducción	THR [MJ/m ²]	LOI (%)
PLA/EVA	62	622	--	47	20.0
PLA/EVA 6Pal-3APP 6Pal-3APP	43	580	7.8	45	21.4
PLA/EVA 6Pal-3 PLA/EV PLA/EVA 6Pal-3APP 6Pal-3APPAPP	43	573	7.8	45	21.4
PLA/EVA [6Pal]	44	455	26.8	43	23.3
PLA/EVA 6Pal-3APP	41	401	35.5	42	24.5
	44	548	11.9	43	22.6
PLA/EVA 6MPal-3APP	43	518	16.7	42	23.8
PLA/EVA [6MPal]	42	418	32.8	38	25.2
PLA/EVA [6MPal-3APP]	44	306			
PLA/EVA [6MPal]	42	418	32.8	38	25.2
PLA/EVA [6MPal-3APP]	44	306	50.8	32	28.3

Tabla 2. Valores de resistencia a la flama obtenidos de las pruebas de calorímetro de cono y valores LOI para varias muestras compuestas [PLA/EVAPal-APP]

Analizando la capa carbonosa formada después de la combustión durante la prueba del calorímetro de cono, las imágenes se muestran en la Figura 10, donde se puede ver que el EVA/PLA puro no formó ningún residuo de carbón y se consumió por completo, lo cual es típico de este tipo de polímeros que no tienen ningún comportamiento de resistencia a la flama y tienden a consumirse por completo durante la combustión. Las muestras con Pal y APP muestran un comportamiento muy diferente con una capa de carbón notable pero formaron un revestimiento de carbón no muy homogéneo con grietas y agujeros significativos que facilitan la transmisión de oxígeno y difusión de gases tóxicos durante la quema. Por otro lado, las muestras con Pal y APP recubiertas con poliurea muestran una estructura protectora muy gruesa con una capa gruesa homogénea muy uniforme que permite una capa protectora de carbón uniforme espumante que protege el material del oxígeno la difusión de oxígeno y tóxicos envejece la permeación durante la quema con el consiguiente mejor comportamiento de FR

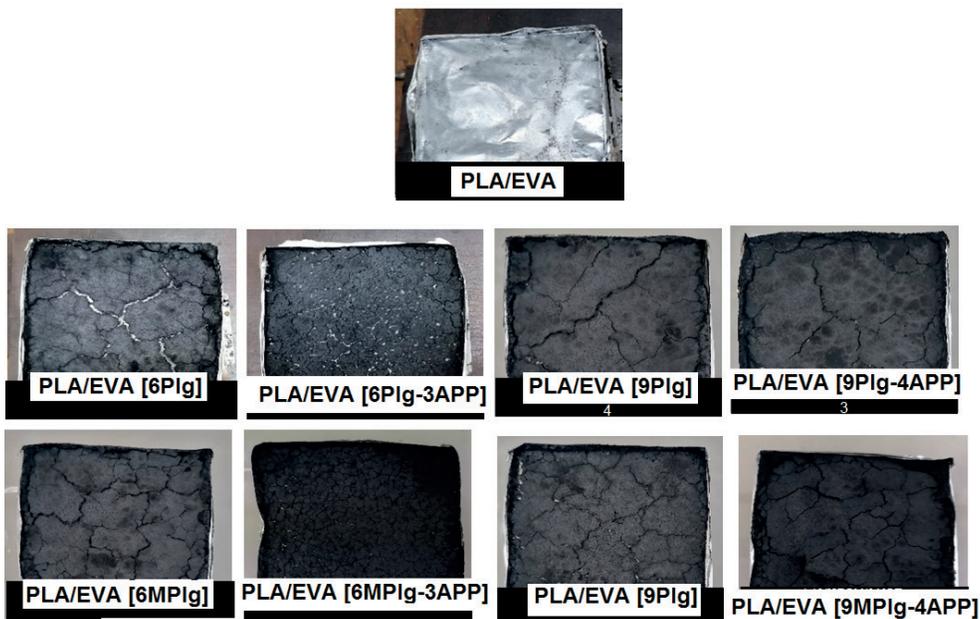


Figura 10. Imágenes de la capa carbonosa formada después de la prueba de cono calorimétrico para la muestra de PLA/EVA puro, los compuestos de PLA/EVA sin recubrir y los compuestos de PLA/EVA recubiertos con poliurea.

Este comportamiento fue confirmado en el análisis UL94 mostrado en la Figura 11, en la cual se muestra el efecto intumescente promovido por la encapsulación de Pal-APP con poliurea y se atribuye al mayor contenido de nitrógeno tanto en la APP como en el recubrimiento de poliurea que promovió la formación de una capa de carbón espumado que protege la muestra que ordena la combustión.

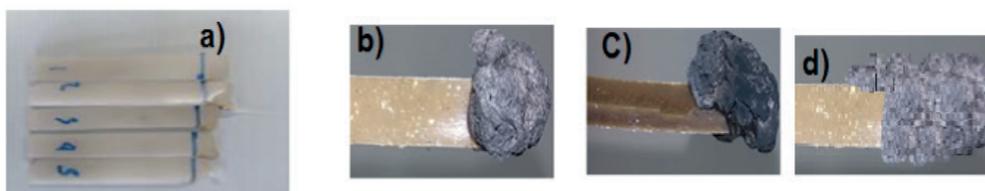


Figura 11. Imagen de la capa carbonosa formada tras la determinación de la velocidad de combustión de las muestras compuestas: a)PLA/EVA puro, b)PLA/EVA/Pal-APP c)PLA/EVA/9Pal-4APP d)PLA/EVA [9Pal-4APP]

CONCLUSIONES

Analizando los resultados obtenidos en este trabajo se puede concluir que fue posible modificar la arcilla PAL con un sileno ((GPTMS), se confirmó la formación de una estructura

núcleo-corteza con la identificación de poliurea durante la encapsulación de la sistema, el uso de Pal modificado con silano encapsulado con poliurea en una morfología de núcleo-cáscara mejoró las características ignífugas (fr), esta combinación de modificación PIg con aplicación encapsulada con poliurea también mejoró la dispersión de partículas a través de la matriz polimérica promoviendo una mejora en Debido a las características mecánicas del sistema, este proceso de encapsulado de núcleo inducido indujo la formación de una capa intumescente que protege el material de la quema, retrasando la transmisión de oxígeno y reduciendo la liberación de gases tóxicos durante la combustión, sus compuestos PLA/EVA son una buena opción para 3D Aplicaciones de impresión con propiedades FR mejoradas y una alternativa prometedora con características biodegradables.

AGRADECIMIENTOS:

Autor, G. Pozos-Sanchez agradece CONACYT por la beca para sus estudios de maestría en CIQA. también los autores agradecen a CONAHCYT por su apoyo a través de los proyectos Conacyt-317097 y Fordecyt-292399.y también agradecen a los laboratorios nacionales de Materiales Grafénicos LNMG (Conacyt-232753), y de LANIAUTO (Conacyt-294030) y a Conacyt-31735 por el soporte en la adquisición de materiales y pruebas. También quieren agradecer a: A. Ochoa-Cordoba, J. F. Lara J.A. Mercado-Silva, Alejandro-Espinoza, M. Lozano, J. Rodriguez, G. Mendez, M.L. Guillen, Silvia-Torres, G. Mendez, M.L. Guillen, J. G. Rodriguez, J. Lopez-Rivera, M. Palacios-Mesta, R. Cedillo, S. Zertuche, R. Rangel-Ramirez, M.I. Solis-de P, M. L. Garcia-Salazar.

REFERENCIAS

1. Encalada K, Aldás MB, Proaño E, Valle V. An overview of starch-based biopolymers and their biodegradability. *Cienc e Ing.* **2018**;39(3):245-258. <https://www.redalyc.org/journal/5075/507557607005/html/>
2. Balla E, Daniilidis V, Karlioti G, et al. Poly(lactic acid): A versatile biobased polymer for the future with multifunctional properties-from monomer synthesis, polymerization techniques and molecular weight increase to PLA applications. *Polymers* **2021**;13(11). doi:10.3390/polym13111822
3. Baranwal J, Barse B, Fais A, Delogu GL, Kumar A. Biopolymer: A Sustainable Material for Food and Medical Applications. *Polymers.* **2022**;14(5):1-22. doi:10.3390/polym14050983
4. Zhou C, Wang X, Wang J, Pan Z, Zhou H. Epoxy resin modified with chitosan derivatives and DOPO: Improved flame retardancy, mechanical properties and transparency. *Polym Degrad Stab.* **2022**;199:109931. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2022.109931
5. Legett SA, Stockdale JR, Torres X, Yeager CM, Pacheco A, Labouriau A. Functional Filaments: Creating and Degrading pH-Indicating PLA Filaments for 3D Printing. *Polymers (Basel).* **2023**;15(2). doi:10.3390/polym15020436

6. Mendoza-Duarte ME, Estrada-Moreno IA, García-Casillas PE, Vega-Rios A. Stiff-elongated balance of PLA-based polymer blends. *Polymers (Basel)*. **2021**;13(24). doi:10.3390/polym13244279
7. Tábi T. The application of the synergistic effect between the crystal structure of poly(lactic acid) (PLA) and the presence of ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) to produce highly ductile PLA/EVA blends. *J Therm Anal Calorim*. **2019**;138(2):1287-1297. doi:10.1007/s10973-019-08184-x
8. Saito K, Huang L, Kadowaki Y, Inoue T. Evolution of Rubbery Plateau Region above the Melting Point of Poly(ethylene-co-vinylacetate) by the Incorporation of Montmorillonite. *e-Journal Soft Mater*. **2005**;1:20-25. doi:10.2324/ejasm.1.20
9. Igwe Idumah C, Okonkwo UC, Obele CM. Recently emerging advancements in montmorillonite polymeric nanoarchitectures and applications. *Clean Mater*. **2022**;4(November 2021):100071. doi:10.1016/j.clema.2022.100071
10. Benobeidallah B, Benhamida A, Kaci M, Lopez-Cuesta JM. Combined effect of palygorskite and melamine polyphosphate on flame retardancy properties of polyamide 11 nanocomposites. *Appl Clay Sci*. **2020**;198(September):105837. doi:10.1016/j.clay.2020.105837
11. Malucelli G. Flame-retardant systems based on chitosan and its derivatives: State of the art and perspectives. *Molecules*. **2020**;25(18). doi:10.3390/molecules25184046
12. Shen J, Liang J, Lin X, Lin H, Yu J, Wang S. The flame-retardant mechanisms and preparation of polymer composites and their potential application in construction engineering. *Polymers* **2022**;14(1). doi:10.3390/polym14010082
13. J. Munirah,,kasi, K.I Zaman,H. Faiezah.Thermal, Mechanical, Rheological and morphological properties of compatible poly(lactic acid)/ethylene vinyl acetate blends. in *Rubber, Plastics and Recycling Technology* **2022**. 3(2):172 - 187.
14. [13]Tábi, T. (2019). The application of the synergistic effect between the crystal structure of poly(lactic acid) (PLA) and the presence of ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) to produce highly ductile PLA/EVA blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry***2019**,38(2), 1287–1297. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08184-x>
15. 15a T.ragunski. C. r R., Cardoso D.as, D. osianeMó, parecidoC.C., J.A, Mdfication of the physicochemical properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)/polylactic acid (PLA)-based electrospun nanofibers using salts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect***2023**, 6.7120 2 131604.
16. 16. , Wenjie,H ,Ziwei, F., Yuanm C. X., Z.u Shaoqi,, ,S Kaiyun. Xiong..Z, , Zhigang Longli,W, Yuquan, .i Yi, J., J. Comparing the bacterial composition, succession and assembly patterns in plastsphere and kitchen waste composting with PLA/PBAT b*Journal of Hazardous Materials*Volume 45415 **2023** 131405
17. 17. , Jiawei H.L., L.,L, YangyangZ :,Xiaofeng W, toJing W. Qian X. L., ,
18. nhancing interfacial interaction of immiscible PCL/PLA blends by in-situ crosslinking to improve the foamability. Save to list Create bibliographyPolymer TestingOpen Access023 : 108063*Journal*DOI10.1016/j.polymertesting.2023.108063
19. 18 Chengkai. L., , Zhengyi,H Xiangyu X., Jinshuo,Zhang Y., , Wang Q., Zhao D.;

20. , Y.to Z. Huiliang Y.Z.,. heological and mechanical properties, heat resistance and hydrolytic degradation of poly(butylene succinate-co-adipate)/stereocomplex poly(lactide blends) *Journal of Applied Polymer Science* **140**, Is: **215** J2023 e53884
21. 20. Niu M., Zhang Z., Zizhen W. and Wang W..2fect of a Novel Flame Retardant on the Mechanical, Thermal and Combustion Properties of Poly(Lactic Acid) Polymers **2020**, 12(10), 2407; <https://doi.org/10.3390/polym12102407>
22. by 21 Pe.. Yang, H.g Wu,* Yang F.i, . Yang J, Wang R., and ZhuZ. A Novel Self-Assembled Graphene-Based Flame Retardant: Synthesis and Flame Retardant Performance in PLA.2021 Dec; **021.13**(23): 4216. doi: 10.3390/polym13234216.
23. 22. Eduardo Ramirez-Vargas, Sanchez-Valdes Saul, Parra-Tabla Octavio, Castañeda-Gutierrez Sergio, Mendez-Nonell Juan Ramos-deValle, L.Fisco, Lopez-Leon A., R Lujan-Acosta r.. Structural Characterization of LDPE/EVA Blends Containing Nanoclay-Flame Retardant Combinations. *J of Appl Polym Sci* **2012**, 123: 1125–1136.
24. 22 Ramos-deValle. L. F., Ramírez-Vargas E., Sánchez-Valdes S., Espinoza-Martínez, A. B. Martínez-Colunga J. G., Rodríguez-Fernandez O. S., Cabrera-Alvarez E. N., and M. L. López-Quintanilla Effect of Nanometric Metallic Hydroxides on the Flame Retardant Properties of HDPE Composites *Journal of Nanomaterials* **014** (2014), A 969184,
25. 23. F., Xi,W. Zhengyu, Ma, H. Dang, B. to .g Li. lanxi, B. JDevelopment of bio-based magnesium phosphate flame retardant for simultaneously improved flame retardancy, smoke suppression and mechanical properties of HDPE. of *J.Appl.Poly. Scie.* **40**:e 2315 June 2023 e53927
26. . Olivares-Maldonado Y.din, Ramirez-Vargas E., Saul anchez-Valdes S, Ramos-DeValle, Ls . Rodriguez-Fernandez O.io S-, Espinoza-Martinez A, b., Medellin-Rodriguez F: j., Lozano-Ramirez T. Effect of Organoclay Structure Characteristics on Properties of Ternary PP-EP/EVA/Nanoclay Blend Systems. *Polymer Composites* **2014** 11: 2241–2250, N
27. 25. Sylwia, C., il to C Kairyte. ., Agné S, o K. pAM, t olyurethane composites reinforced with walnut shell filler treated with perlite, montmorillonite and halloysite Polyurethane composites reinforced with walnut shell filler treated with perlite, montmorillonite and halloysite *International Journal of Molecular Sciences* **22**, **2021** 7304
28. . ore H. Jing, W. Tong, W., Haiyang, Z., Birong, Z, g B.Z. Shanni, c., Ting M, W. Lu, zhenwu, Y., Conghui, B. Krishnasamy, P. Denise F.S.D., L. rąkowska, Nanohybrid silver nanoparticles@halloysite nanotubes coated with polyphosphazene for effectively enhancing the fire safety of epoxy resin *Chemical Engineering JOURNAL* **2021**.127087DOI:0.1016/j.cej.2020.127087
29. Rajan V., ,S. K. Bikramjit, S., R. Mani Sanjay S. Kaur, H. Experimental assessment of nanoclay effect on hardness, tensile and flexural properties of glass fiber/epoxy laminates *Materials Today: Proceedings* **02379**:95 2
30. . AX. Wu, Z. Qin, W. Zhang, R. Yang.30. KCl nanoparticles-loaded ctphenylsilsesquioxane as an efficient flame retardant for polycarbonate *Reactive and Functional Polymers* **2022177**, , **105284**
31. Facile construction of flame-retardant, heat-insulating agar/polyvinyl alcohol composite aerogels via in situ formation of magnesium hydroxide and palygorskite-assisted strategy *Macromol* **2023**. . ;227:297-306. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.12.164

32. . Xin,Q.Xiaohu,C. Guoli,S. Hongxi.O.Chengwei,C., Sijie,H.g, Dajian. *Facile construction of flame-retardant, heat-insulating agar/polyvinyl alcohol composite aerogels via in situ formation of magnesium hydroxide and palygorskite-assisted* **2022**,28, : 502-517
33. . S. Sánchez-Valdes, E. Ramírez-Vargas, J.A. Rodríguez-Gonzalez, J.A. Uribe-Calderón, L.F. Ramos de Valle, J.D. Zuluaga-Parra, J.G. Martínez-Colunga, S.G. Solís-Rosales, A.C. Sanchez-Martínez, R. Flores-Flores, R. Saldívar-Guerrero *Organopalygorskite and Molybdenum Sulfide Combinations to Produce Mechanical and Processing Enhanced Flame Retardant PE/EVA Blend Composites with Low Magnesium Hydroxide Loading* *J. of Vinyl and Additive Technology***2020** **26(4)**: **434-442**
34. Li, S.Mu, Bin,M., Zhaojie.Z.Yingjie.Z. HongW. Aiqin,. *Fcile Facile color regulation of organic/inorganic hybrid pigments combining with palygorskite and CoNi layered double hydroxidesor. Dyes and Pigments***2023**213, *Dyes and Pigments***2023** 2013, 11162
35. ikovskii E.V.Simurov G.M. Veisova. *fect of modification on the hydrophoby of mineral powders of lamellar silicates. Soviet progress in chemistry***1986** 52,:24 – 27.
36. . L., Daokui,T. Yili,Z., Xiaochao,Zh. Xiaoguang,Z.Xinyi,., Huaming. *Preparation of hierarchical porous microspheres composite phase change material for thermal energy storage concrete in buildings* *Applied Clay Science***2023**,232.106771
37. . H., J.ie-Hao,F. Teng,L.. Shu-Liang,L., Zhen,Lu, .-Hui,L., Yu-Xin,L. Chuan,G. De-Ming,
38. L., Wen-Da. *Intumescent closed-cell porous molecular engineering towards high flame retardancy and ultra-low smoke release epoxy resinCO mposites Part A: Applied Science and ManufacturiNG* **023172S2**,107620.
39. . L. Xiaoyan,G. Pengyu,Z. Borong,M., Jianxin, *A novel ternary inorganic–organic hybrid flame retardant containing biomass and MOFs for high-performance rigid polyurethane foam olloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects***7120** **2023** .13162 Jiang, Xu-Chen
40. .L. Ping,. Y.,Yan, Y.-Wei.Z., *Ping reparation and properties of APP flame-retardant ramie fabric reinforced epoxy resin composites dustrial Crops and Products* **2023**.197:116611
41. . Wang, B., Sheng, H., Shi, Y., Hu, W., Hong, N., Zeng, W., Ge, H., Yu, X., Song, L., & Hu, Y. (2015). *Recent advances for microencapsulation of flame retardant. Polymer Degradation and Stability*,**2008**.13.96–109. //doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.01.008
42. P.He , Y. Gao , J. Lian , L. Wang , D. Qian , J. Zhao , W. Wang , M.k J. Schulz c, X.Ping Zhou d, Do. *Shi urface modification and ultrasonication effect on the mechanical properties of carbon nanofiber/polycarbonate composites Composites Part A: Applied Science and Manufacturing***2006**,9:s. 1270-127538.
43. Liu, J., He, Y., Chang, H., Guo, Y., Li, H., & Pan, B. (2020). *Simultaneously improving flame retardancy, water and acid resistance of ethylene vinyl acetate copolymer by introducing magnesium hydroxide/red phosphorus co-microcapsule and carbon nanotube. Polymer Degradation and Stability*, **2019**,171,109051. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109051>