第 48 卷第 10 期
2020 年 10 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 10
October，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200087

高岭石基固体酸材料制备及其对聚丙烯复合材料阻燃性能影响

唐武飞[1]，谷晓昱[2]，张 胜[2]

(1. 湖南科技学院化学与生物工程学院，湖南 永州 425199；2. 北京化工大学材料科学与工程学院，北京 100029)

摘 要：通过高温煅烧和酸反应等方法处理高岭石(K)，制备高岭石基固体酸材料(A–K)，并通过 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对其进行表征和分析。然后通过熔融挤出共混，将 A–K 添加到聚丙烯(PP)复合材料中，改善其阻燃性能。利用极限氧指数仪、水平垂直燃烧仪、锥型量热仪和万能试验机分别测试材料阻燃性能和力学性能。结果表明：少量 A–K[(0.5%~3.0%(质量分数)]可明显改善 PP 复合材料阻燃性能，PP 复合材料的最大热释放速率从纯 PP 的 1 474 kW/m^2 大幅下降至 177 kW/m^2。

关键词：高岭石；固体酸；聚丙烯；阻燃
中图分类号：TQ322.2　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)10–1552–07
网络出版时间：2020–07–13

Preparation of Solid Acid Materials from Kaolinite and Its Effect on Flame-Retardancy of Polypropylene Composite

TANG Wufei[1], *GU Xiaoyu*[2], *ZHANG Sheng*[2]
(1. College of Chemistry and Bioengineering, Hunan University of Science and Engineering, Yongzhou 425199, Hunan, China;
2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Solid acid materials (A–K) were prepared *via* calcination of kaolinite (K) and successive acid treatment. The structure of products was characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electronic microscopy (SEM). A–K was then introduced into polypropylene (PP) composites to further enhance the flame retardancy. The flammability and mechanical properties were evaluated by limiting oxygen index, vertical burning test, cone calorimetry and universal test. The results show that the peak heat release rate for PP composite with a loading A–K (0.5%–3.0%, in mass fraction] can reduce from 1 474 kW/m^2 of neat PP to 177 kW/m^2.

Keywords: kaolinite; solid acid; polypropylene; flame retardancy

聚合物材料凭借其质轻、耐化学腐蚀以及优良的力学性能，如聚丙烯(PP)，被广泛应用于日常生活、国防、农业以及其他领域。然而大多数聚合物极易燃烧，引燃后能在短时间内集中释放大量热量和有害气体等，危害人民生命财产安全，因此阻燃高分子材料应运而生[1]。

高岭石(K)属于 1:1 型非膨胀性天然黏土，理论分子式是 $Si_2Al_2O_5(OH)_4$，层与层之间通过氢键互相连接，致使高岭石层与层之间具有较强连接力，赋予其较强的耐化学腐蚀性。而高岭石经高温处理后，则转化为无序晶体结构的煅烧高岭石(M–K)，耐酸碱性能被破坏，反应活性变大[2]。通过强酸和煅烧再次处理 M–K，可赋予目标材料含有酸性活化位点的固体酸材料[3]。另外，Dong 等[4]提出，固体酸材料能够催化聚苯烯(PS)复合材料在燃烧过程交联成炭，增强炭层质量，改善 PS 复合材料的阻燃性能和热稳定性能。而高岭石基固体酸材料(A–K)对聚合物阻燃性能的影响则报道甚少。

本工作从 K 出发，通过高温煅烧和强酸(硫酸，H_2SO_4)处理，制备固体酸材料[5]，然后研究 A–K 对含膨胀型阻燃剂(IFR)的 PP 复合材料的影响，致力于改善 PP 复合材料阻燃性能。

收稿日期：2020–02–20。　修订日期：2020–04–14。
基金项目：国家自然科学基金(51873005)。
第一作者：唐武飞(1987—)，男，博士，高级工程师。

Received date: 2020–02–20.　**Revised date:** 2020–04–14.
First author: TANG Wufei (1987–), male, Ph.D., Senior Engineer.
E-mail: buctfiresafetytwf@163.com

1　实验

1.1　实验药品与仪器

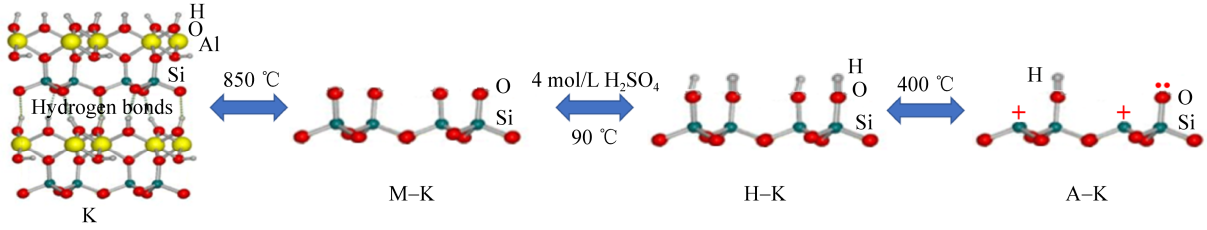
高岭石，河北灵寿兴铁矿产品加工厂，在 100 ℃烘干 12 h，备用。聚丙烯(PP)，中石油茂名石化，熔融指数为 8.0 g/10 min。笼状磷酸酯(PEPA，纯度≥98%，质量分数，下同)，广州市喜嘉化工有限公司。聚磷酸铵(APP，聚合度≥1 000)，济南市金盈泰化工有限公司。浓硫酸(98%)，北京化工厂。乌洛托品(分析纯)，广东省西陇化工股份有限公司。甲醛(分析纯)，天津市福晨化学试剂厂。三聚氰胺(纯度≥98%)，河南省濮阳中原大化集团有限责任公司。去离子水，自制。

红外分析仪(FTIR)，美国 Nicolet iS5 型，KBr 压片。X 射线衍射仪(XRD)，日本理学 D/max-2500 型。扫描电子显微镜(SEM)，日本日立 Hitachi-S4700 型，加速电压为 20 kV。微型(锥型)双螺杆挤出机，武汉瑞鸣塑料机械制造公司 SJZS-10A 型。极限氧指数仪，江苏江宁分析仪器厂 JF-3 型。水平垂直燃烧仪(江苏江宁分析仪器厂 CZF-3 型)，锥型量热测试仪(英国 Fire Testing Technology Cone Calorimeter ISO 型)，供热辐射器热强度为 50 kW/m^2。依据 GB/T1040-1998 标准进行力学性能测试，采用济南试金集团有限公司的 WDW-50E 型电子万能试验机。

1.2　样品的制备

1.2.1　高岭石基固体酸材料(A–K)制备　　制备过程可根据文献[5]：取适量 K 置于马弗炉中(850 ℃)煅烧 4 h，得到活性较高的 M–K；取适量 M–K 添加到硫酸中(浓度为 4 mol/L)，在 90 ℃反应 2 h 后过滤、干燥，得到含羟基的中间产物(H–K)；最后，再将 H–K 置于马弗炉中(400 ℃)煅烧 2 h，得固体酸材料终产物 A–K。制备过程如图 1 所示。

1.2.2　PP 复合材料的制备　　将 IFR[由密胺树脂包覆聚磷酸铵(MCAPP)与 PEPA 按质量比 2:1 组成]和 A–K 于 80 ℃鼓风烘箱中处理 24 h。再将 PP、IFR、A–K 按表 1 复合配方通过挤出机熔融共混，挤出造粒(其中螺杆转速为 40 r/min，挤出机各加工温度段分别设定为 165、185、200 ℃)，得到阻燃型 PP 复合材料。随后将 PP 复合材料在 80 ℃鼓风烘箱中处理 24 h，再在 200 ℃热压熔融(时间和压力分别为 20 min 和 15 MPa)，随后冷压成型。最后根据测试要求制备相应尺寸的测试样条。



K is kaolinite; M–K is metakaolinite; H–K is hydroxyl intermediate; A–K is solid acid materials.

图 1　A–K 制备过程

Fig. 1　Preparation process of A–K

2　结果与讨论

2.1　K 及其产物结构分析

XRD 分析能有效分析化合物的晶型结构改变，K、A–K 及其中间产物 XRD 谱如图 2 所示。原始 K 在 12.4°和 24.9°处出现的衍射峰归属于晶面(001)和晶面(002)特征衍射峰[5]。K 的特征衍射峰经过高温煅烧后消失，相应中间产物 M–K 在 15°~30°之间出现 1 个宽泛峰[6]，并且在 25.3°和 26.6°处观察到锐钛矿相 TiO_2 和 β 石英的衍射峰[7–8]。当 M–K 经过酸处理之后，铝离子完全被淋洗，中间产物 H–K 剩下无定型 SiO_2 骨架。最后 H–K 经煅烧后，无定型 SiO_2 的衍射峰强度发生下降，证实终产物 A–K 的晶型结构进一步发生改变。

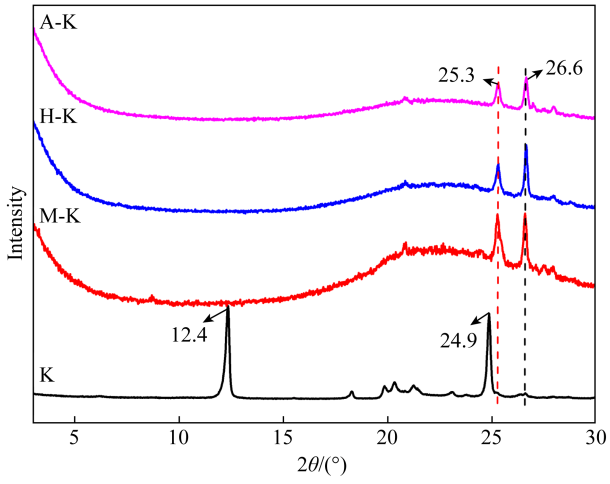
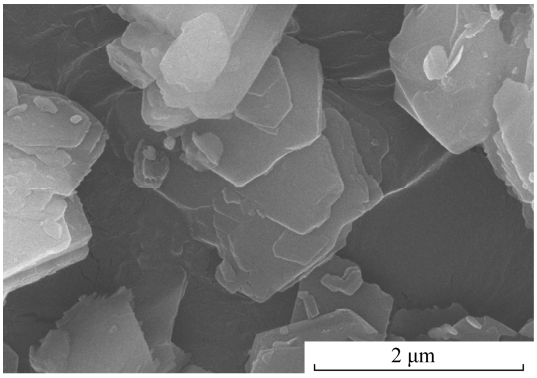


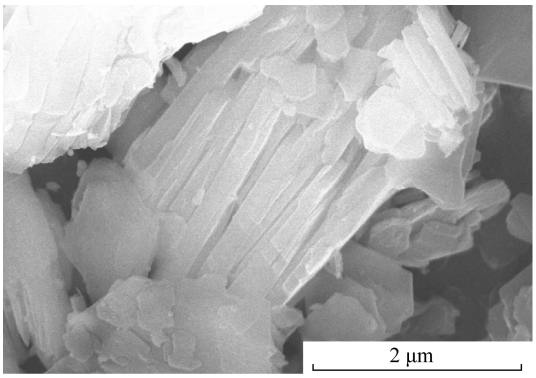
图 2　K、A–K 及其中间产物 XRD 谱

Fig. 2　XRD patterns of K, A–K and intermediate products

SEM 能有效分析 K 及终产物 A–K 的微观形貌和结构变化，如图 3 所示，K 主要呈不规则六边形的二维堆积结构，终产物 A–K 的微观结构已发生明显改变，结构更为紧密，粒径也发生明显改变，垂直 A–K 堆积方向长度约 2~3 μm。



(a) K



(b) A–K

图 3 K 和 A–K 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of K and A–K

2.2 阻燃性能

2.2.1 极限氧指数值(I_{LOI})和水平垂直燃烧等级(UL-94)测试 PP 及其复合材料的 I_{LOI} 和 UL-94 值如表 1 所示，纯 PP 的 I_{LOI} 值约为 18，当少量(0.5%~3.0%，质量分数，下同)K 或 A–K 添加于 PP 时，复合材料总量维持为 100 g，结果表明：PP 复合材料的 I_{LOI} 几乎无改善，且 UL-94 不能通过任何燃烧等级，说明单独添加 K 或 A–K 对 PP 复合材料阻燃性能提升无改善。单独用 25%的 IFR 添加于 PP 后，PP 复合材料的 I_{LOI} 值升至 31.1，UL-94 通过 V-2 燃烧等级。而用少量(0.5%~3.0%) K 或 A–K 替换部分 IFR 后，复合材料总量维持为 100 g，PP 复合材料的 I_{LOI} 值进一步被增强，且 I_{LOI} 值随着 K 或 A–K 的添加量先升后降，A–K 相对于 K 的阻燃效果更好；当添加量为 1.5%的 A–K 时，PP 复合材料的 I_{LOI} 值达最高值 34.9，UL-94 通过 V-0 燃烧等级。燃烧测试结果证明：A–K 在 PP/IFR 复合材料体系中存在明显的阻燃协效作用，其中阻燃协效效果(η)按式(1)[9]计算：

$$\eta=\Delta I_{LOI}/(\Delta I_1+\Delta I_2) \quad (1)$$

其中：ΔI_1 为在 PP 复合材料中仅单独添加 IFR 后，相对于纯 PP 的 I_{LOI} 增加值；ΔI_2 为在 PP 复合材料中仅单独添加 K 或 A–K 后，相对于纯 PP 的 I_{LOI} 增加值；ΔI_{LOI} 为在 PP 复合材料中添加 K 或 A–K 和 IFR 后，相对于纯 PP 的 I_{LOI} 增加值。当添加 1.5%A–K，23.5%IFR 时，η 达 1.25。

表 1 PP 复合材料的 I_{LOI} 和 UL-94 测试

Table 1 Limiting oxygen index (I_{LOI}) and UL-94 tests of polypropylene (PP) composites

Sample No.	w(PP)/%	w(IFR)/%	w(K)/%	w(A–K)/%	I_{LOI}/%	UL-94	η
PP	100.0				18.0±0.1	NR	
PP/IFR	75.0	25.0			31.1±0.2	V-2	
PP/0.5K	99.5		0.5		18.3±0.1	NR	
PP/1.5K	98.5		1.5		18.3±0.1	NR	
PP/3.0K	97.5		3.0		18.4±0.1	NR	
PP/0.5A–K	99.5			0.5	18.2±0.1	NR	
PP/1.5A–K	98.5			1.5	18.4±0.1	NR	
PP/3.0A–K	97.5			3.0	18.3±0.1	NR	
PP/IFR/0.5K	75.0	24.5	0.5		31.5±0.2	V-0	1.01
PP/IFR/1.5K	75.0	23.5	1.5		32.5±0.2	V-0	1.08
PP/IFR/3.0K	75.0	22.0	3.0		31.9±0.2	V-0	1.03
PP/IFR/0.5A–K	75.0	24.5		0.5	33.7±0.2	V-0	1.17
PP/IFR/1.5A–K	75.0	23.5		1.5	34.9±0.2	V-0	1.25
PP/IFR/3.0A–K	75.0	22.0		3.0	32.1±0.2	V-0	1.05

IFR is intumescent flame retardants; η is synergism effectivity; NR is no rating; V-0 is V-0 rating; V-2 is V-2 rating.

2.2.2 锥型量热(CCT)测试 CCT 是预测真实火灾中的材料燃烧行为和阻燃性能的有利评价工具[10]，其中，热释放值(r)是 CCT 测试中最能有效说明材料燃烧行为与时间关系的指标。图 4 和表 2 是 PP 复合材料的相关 CCT 测试数据。

纯 PP 在热辐射下被引燃之后，快速燃烧至 145 s 时达到最大热释放值(1 474 kW/m^2)，且在短时间内热量全部集中释放；在维持复合材料总量为 100 g 前提下，添加 25%的 IFR 于 PP 后，PP 复合材料的最大热释放值从纯 PP 的 1 474 kW/m^2 迅速下降到 438 kW/m^2；当少量(0.5%~3.0%)K 或者 A–K 替换 IFR 后(图 2)，PP 复合材料的最大热释放值均有不同程度的进一步降低，其中含 A–K 的 PP 复合材料阻燃效果相对于 K 更为显著，当 A–K 添加量为

3.0%时，PP 复合材料的最大热释放值大幅降至 177 kW/m^2，同时发现，该复合材料从引燃到燃烧结束，持续 850 s 以上，且最大热释放值最低，证实改性之后的阻燃效果更好。可推断，A–K 在燃烧过程中可与 PP/IFR 的降解产物(如含磷化合物，苯环化合物等)发生复杂交联反应，能够有效催化体系形成高质量炭层，从而阻隔燃烧性气体(如氧气等)和热量的“对流和交流”，进而达到阻燃效果。该类复合材料，不仅降低了 IFR 的用量，提高了经济效益，而且也有利于真实火灾过程中，缓慢减缓释放热量和大幅延长材料燃烧时间，从而增加人员的逃亡时间和降低人民的财产损失。

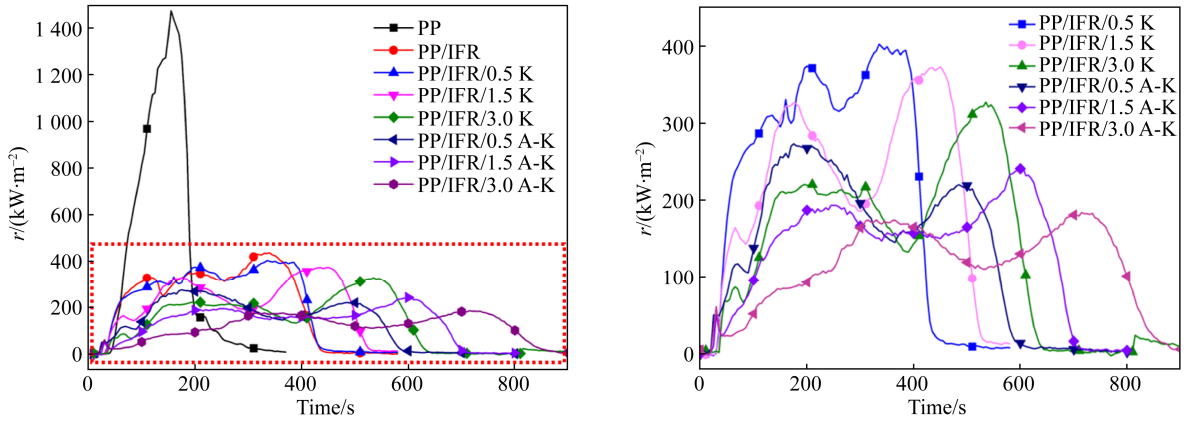


图 4　PP 和 PP 复合材料的热释放值(r)曲线

Fig. 4　Heat release rates (r) of PP and its composites

表 2　PP 复合材料的主要 CCT 数据

Table 2　Key cone calorimeter test (CCT) data of PP composites

Material	r_{m1}/(kW·m^{-2})	r_{m2}/(kW·m^{-2})	t_{m1}/s	t_{m2}/s	r_{sm1}/(m^2·s^{-1})	r_{sm2}/(m^2·s^{-1})	t_{sm1}/s	t_{sm2}/s	Q/(MJ·m^{-2})	t_i/s	Δm/(g·s^{-1})	r_a/(kW·m^{-2})	$\frac{t_i}{r_m}$/(m^2·s·kW^{-1})	$\frac{r_m}{t_m}$/(kW·m^{-2}·s^{-1})
PP	1 474		145		0.110		125		142	27	0.131	751	0.018	10.2
PP/IFR	329	438	104	331	0.065	0.082	118	315	123	18	0.058	272	0.041	1.4
PP/IFR/0.5K	375	403	189	334	0.057	0.072	113	315	124	17	0.047	272	0.042	1.2
PP/IFR/1.5K	326	374	165	439	0.058	0.079	171	404	123	17	0.047	219	0.045	0.8
PP/IFR/3.0K	221	327	200	536	0.035	0.059	186	500	115	18	0.047	142	0.055	0.6
PP/IFR/0.5A–K	273	220	174	485	0.050	0.046	203	462	105	16	0.029	163	0.058	1.6
PP/IFR/1.5 A–K	186	233	246	605	0.035	0.053	197	522	105	20	0.029	104	0.086	0.4
PP/IFR/3.0 A–K	174	177	316	720	0.023	0.034	316	698	100	18	0.029	58	0.102	0.2

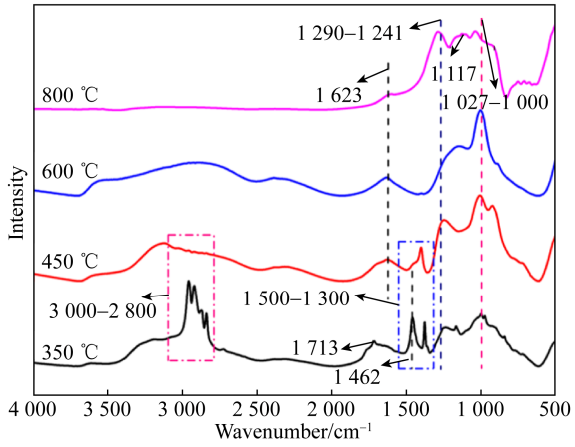
r_{m1}, r_{m2}, r_{sm1} and r_{sm2} are the first and second peak values on heat release rate and smoke release rate curves, respectively; t_{m1}, t_{m2}, t_{sm1} and t_{sm2} are the first and second of time for peak values on heat release rate and smoke release rate curves, respectively; Q is total heat release; t_i is ignition time; Δm is average mass loss rate; r_a is average heat release rate; t_i/r_m is fire property index; r_m/t_m is fire propagation rate.

2.3　残炭形貌分析

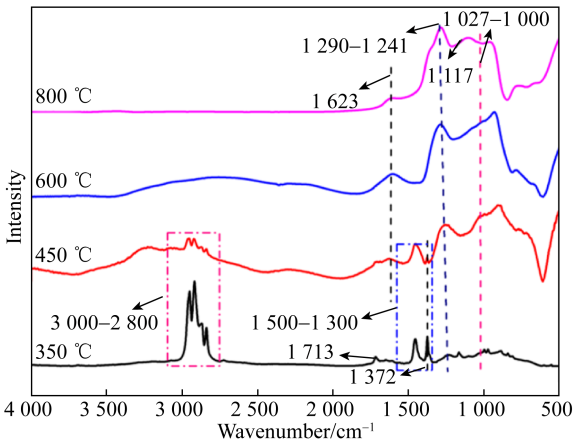
2.3.1　残炭外貌　　PP 复合材料在 CCT 测试燃烧后的残炭外貌特征可有效反映燃烧后的残炭质量。纯 PP 在燃烧之后无任何残余物。PP/IFR 复合材料燃烧之后表面有较多沟壑状不连续的膨胀炭层，该类炭层不能有效阻隔燃烧气体和热量在基体与外界环境的交流。而 K 取代部分 IFR 之后，PP 复合材料生成多为致密膨胀的残炭，说明在 K 的存在下，残炭质量得到了一定的改善；同时，当 A–K 取代部分 IFR 之后，生成的残炭不仅膨胀度高，而且更为连续致密，此类结构的残炭可以阻止热量和燃烧性气体在基体与外界环境之间的交流，切断基体燃烧的根源。

2.3.2　实时红外谱分析　　为进一步探索和分析 A–K 在 PP/IFR 复合材料中的阻燃机理，通过不同加热温度下的实时 FTIR 研究该体系中基团特征峰的变化，可以推测 PP 复合材料在受热过程中发生的相关反应。如图 5a 所示，针对 PP/IFR 复合材料，在 350 ℃时，在 3 000~2 800 cm^{-1} 和 1 500~1 300 cm^{-1} 处存在着 PP 的—CH_2 和—CH_3 特征峰，同时在 1 713、1 290~1 241、900~1 000 cm^{-1} 处分别发现了 C═O、P═O 和 C—O 的特征峰，证实 PP 开始被氧

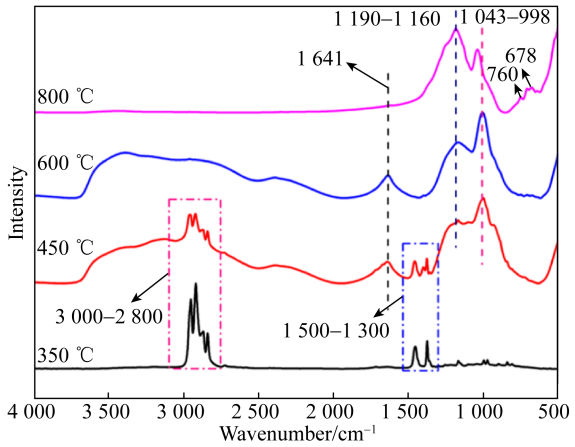
化，同时 IFR 也开始降解，参与反应；当温度升至 450 ℃时，1 713 cm^{-1} 处的 C═O 特征峰，以及 3 000~2 800 cm^{-1} 和 1 462 cm^{-1} 处的—CH_2特征峰几乎消失，同时在 1 623 cm^{-1} 处出现 C═C 的特征峰[11–12]，说明



(a) PP/IFR



(b) PP/IFR/1.5K



(c) PP/IFR/1.5A–K

图 5 不同温度段的凝聚相 FTIR 谱

Fig. 5 FTIR spectra of condensed phases systems obtained after heated at different temperatures

PP 进一步分解；当温度进一步升高到 600 ℃时，PP 特征官能团几乎消失，说明 PP 基本降解或者参与成炭反应；当温度进一步升高至 800 ℃时，只残留 1 000~1 200 cm^{-1} 范围内 P—O—P 的特征峰[11]。

当 K 或者 A–K 添加到 PP/IFR 复合材料中(图 5b 和图 5c)，最大区别在 450 ℃，PP 基体的骨架特征峰[3 000~2 800 cm^{-1} 和 1 462 cm^{-1} (—CH_2)处的基体特征峰]仍存在，但在 PP/IFR/K 复合材料中，1 372 cm^{-1} 处的—CH_3 特征峰消失，在 PP/IFR/A–K 复合材料中，PP 基体特征峰依然全部存在，说明 A–K 在受热过程中，特别是 450 ℃前后温度段，A–K 积极参与复合材料降解成炭反应，加强炭层骨架强度，催化高质量炭层(如含苯环结构和三嗪环结构的出现)的快速形成，相对于其它体系对 PP 基体保护作用更有效。同时，在 PP/IFR/A–K 复合材料中，P═O 特征峰从 1 250 cm^{-1} 左右向低波数移至 1 170 cm^{-1} 附近，C═O 特征峰强度相对于其它 3 个体系大幅度下降，说明 P═O 和 C═O 特征峰周围的化学环境发生了变化；而且，当温度在 800 ℃时，检测出三嗪环典型特征峰(760、678 cm^{-1})。证实 A–K 能够与 PP/IFR 复合材料的降解产物发生交联反应，催化生成连续且致密的高质量、热稳定性好的残炭，可有效保护基体。

PP 复合材料在 450 ℃具有明显的变化，因此进一步考虑不同添加比例的 A–K(0.5%~3.0%)在 450 ℃的阻燃作用，相应的红外谱和复合材料在马弗炉煅烧 10 min 之后的形貌如图 6 所示。

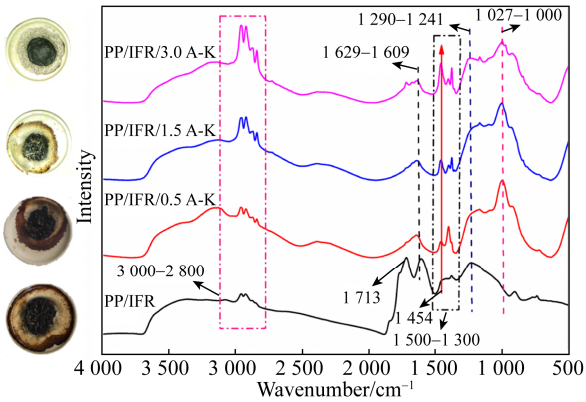


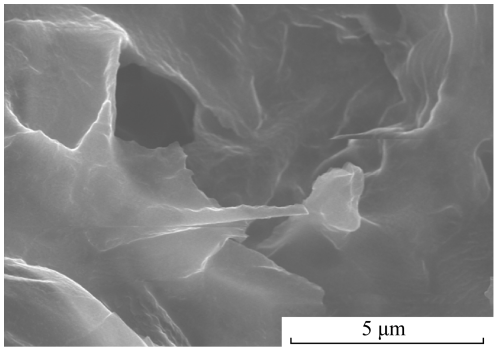
图 6 PP/IFR 和 PP/IFR/A–K 复合材料在 450 ℃凝聚相 FTIR 谱

Fig. 6 FTIR spectra of condensed phases for PP/IFR and PP/IFR/A–K systems obtained after heated at 450 ℃

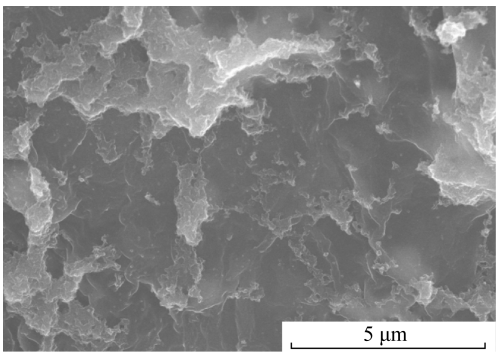
从图 6 可见，在 450 ℃时，PP/IFR 复合材料在 1 462 cm^{-1}(—CH_2)和 1 372 cm^{-1}(—CH_3)处特征峰几

乎消失，而当添加 A–K 后，复合材料在这 2 处特征峰随着 A–K 的添加量增大而增大，说明 A–K 能够有效的保护 PP 的骨架基团，A–K 可以与 PP/IFR 复合材料的降解产物发生复杂的交联反应，催化生成的高质量炭层可以防止基体进一步发生降解。同时从相应的煅烧实物照片发现，PP/IFR 复合材料煅烧之后，有大量聚合物基体发生融化，呈流动状态；当添加 A–K 之后，这种融化现象逐步被改善，而且，当添加量为 3%时，具有很好的成炭现象，上述分析从直观角度证明 A–K 能积极促进成炭生成，保护基体。

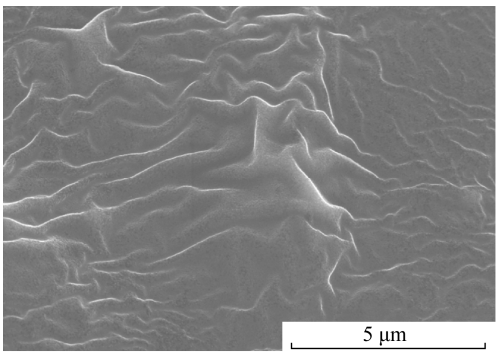
2.3.3　残炭微观形貌　　SEM 可以更加直接观察残炭的微观形貌，可进一步证明 A–K 对 PP/IFR 复合体系具有优良的阻燃效果。如图 7 所示，当添加不同比例的 A–K(0.5%~3.0%)时，对于 PP/IFR 复合材料的残炭微观形貌炭层厚度逐步提高，孔洞由有到无，炭层褶皱情况变深，在燃烧的过程中，形成致密而连续的炭层，可以有效的防止气体和热量穿透残炭，防止炭层提前坍塌，进而保护基体进一步被降解和燃烧。



(a) PP/IFR



(b) PP/IFR/1.5K



(c) PP/IFR/1.5A–K

图 7　残炭 SEM 照片

Fig. 7　SEM images of char residue

2.4　力学性能

PP 复合材料的断裂伸长率以及拉伸强度的测试数据结果见表 3。当 IFR 的含量为 25%时，PP 复合材料的拉伸强度与断裂伸长率分别从纯 PP 的 35.5 MPa 和 18.9%下降至 23.9 MPa 和 14.5%。当用 K 或 A–K 部分取代 IFR 时，复合材料的拉伸强度最高分别可上升至 25.3 或 26.9 MPa，与此同时，断裂伸长率也有类似的提高，而且 A–K 对 PP 复合材料力学增强作用更为明显。

表 3　PP 复合材料的拉伸强度与断裂伸长率

Table 3　Tensile strength and elongation at break of PP composites

Sample No.	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
PP	35.5	18.9
PP/IFR	23.9	14.5
PP/IFR/0.5K	24.7	15.0
PP/IFR/1.5K	25.3	15.1
PP/IFR/3.0K	25.1	14.8
PP/IFR/0.5A–K	25.7	15.4
PP/IFR/1.5A–K	26.9	15.8
PP/IFR/3.0A–K	26.0	15.2

3　结论

通过高温煅烧和酸淋洗 K，制备 A–K，并将其应用于增强 PP 复合材料阻燃性能。结果表明：少量 A–K (0.5%~3.0%)可明显改善 PP 复合材料阻燃性能，最大热释放值从纯 PP 的 1 474 kW/m^2 迅速下降至 177 kW/m^2。通过 FTIR、SEM 等方法分析，证实 PP 复合体系在受热和燃烧过程中，A–K 可有效的与复合材料的降解产物发生反应，生成含苯环结构和三嗪环结构的高质量阻隔残炭层，可有效阻止基体内部易燃分子和外部氧气和热量的对流和交换，从而有效改善材料阻燃性能。

参考文献:

[1] TANG W F, ZHANG S, SUN J, et al. Flame retardancy and thermal stability of polypropylene composite containing ammonium sulfamate intercalated kaolinite[J]. Ind Eng Chem Res, 2016, 55: 7669–7678.

[2] 石亚文, 陈兵. 偏高岭土改性磷酸镁水泥[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(8): 1111–1116.

SHI Yawen, CHEN Bin. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(8): 1111–1116.

[3] NASCIMENTO L, TITO L, ANGÉLICA R, et al. Esterification of oleic acid over solid acid catalysts prepared from Amazon flint kaolin[J]. Appl Catal B-Environ, 2011, 101: 495–503.

[4] DONG M Z, GU X Y, Zhang S, et al. Effects of acidic sites in HA zeolite on the fire performance of polystyrene composite[J]. Ind Eng Chem Res, 2013, 52: 9145–9154.

[5] TANG W F, ZHANF S, SUN J, et al. Effects of surface acid-activated kaolinite on the fire performance of polypropylene composite[J]. Thermochim Acta, 2017, 648: 1–12.

[6] LENARDA M, STORARO L, TALON A, et al. Solid acid catalysts from clays: Preparation of mesoporous catalysts by chemical activation of metakaolin under acid conditions[J]. J Colloid Interf Sci, 2007, 311: 537–743.

[7] SAHOO H, SINHA N, RATH S S, et al. Ionic liquids as novel quartz collectors: Insights from experiments and theory[J]. Chem Eng J, 2015, 273: 46–54.

[8] 张亚楠, 陈强, 肖鹏飞, 等. SiO_2/TiO_2 复合纳米粒子的可控制备及表征[J]. 应用化工, 2020, 49(1): 1–4.
ZHANG Yanan, CHEN Qiang, XIAO Pengfei, et al. Appl Chem Ind (in Chinese), 2020, 49(1): 1–4.

[9] DONG M Z, GU X Y, Zhang S. Effects of compound oxides on the fire performance of polypropylene composite[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53: 8062–8068.

[10] ZHANG S, TANG W F, GUO J, et al. Improvement of flame retardancy and thermal stability of polypropylene by P-type hydrated silica aluminate containing lanthanum[J]. Polym Degrad Stabil, 2018, 154: 276–284.

[11] SAIHI D, VROMAN I, GIRAUD S, et al. Microencapsulation of ammonium phosphate with a polyurethane shell part I: Coacervation technique[J]. React Funct Polym, 2015, 6: 127–138.

[12] CAI M F, Yi Z, DONG L, et al. Flame retardant mechanism of a novel intumescent flame retardant polypropylene[J]. Procedia Eng, 2013, 52: 97–104.