

## “学以致用”的高分子化学实验改革 ——以“家用高分子防火凝胶”为例

包黎霞, 陈 然, 卜子帆, 黄 锐, 王继亮\*

(化学科学与工程学院, 化学化工国家级实验教学示范中心, 云南大学, 昆明 650091)

**摘要:**传统高分子化学实验往往侧重于不同聚合机理及聚合方法的罗列, 注重学生基本理论及基础实验技能的培养。教学过程中, 以教师讲授以及学生根据特定实验步骤重复为主。笔者结合自身近 5 年本科生高分子化学实验的教学情况发现, 在传统高分子化学实验过程中, 学生缺乏主动性和能动性, 实验结束后撰写完实验报告后很快会将相关实验遗忘, 实验教学效果欠佳。思考如何将高分子科学相关知识与人们的日常生活密切联系到一起, 增加学生的学习兴趣、实验趣味性及其实际意义至关重要。本文以“高保水型家用高分子防火凝胶”为例, 探索“学以致用”的现代高分子化学实验的可行性。结果表明, 学生对该实验兴趣浓厚, 实验结束后绝大多数同学感到自己可以综合应用高分子科学相关知识来解决实际问题, 并能获得一定“成就感”, 实验教学效果良好。

**关键词:**学以致用; 高分子化学; 实验教学改革; 防火凝胶

### 引言

近年来, 随着经济建设的快速发展, 火灾的种类越来越多样化, 火灾形势日趋严重。据调查, 我国绝大多数居民单元楼都配备了灭火器。但纸张、木材、棉布等天然高分子在日常生活中随处可见, 极易燃烧, 具有较大的安全隐患<sup>[1~3]</sup>。目前, 几乎所有的家庭都没有在室内配备灭火器及防火逃生装置, 火灾防范及安全意识严重缺乏。一旦发生火灾, 人们往往只能想到采用润湿毛巾捂住口鼻或湿棉被遮盖身体的方法进行逃生。但在火灾现场, 毛巾或棉被等天然高分子材料所吸附的水分会快速挥发, 致使其安全性能大打折扣, 留给人们逃生的时间不长。

水和二氧化碳是日常生活中较为常见的灭火剂, 但其也存在一些显著缺陷<sup>[4,5]</sup>。水的流动性大, 喷洒后会快速流失。而二氧化碳灭火器的主要灭火机理为“窒息”, 也就是通过相对高密度二氧化碳的喷射来降低燃烧物周围空气的氧气浓度, 从而达到灭火效果。二氧化碳作为灭火剂, 具有绝缘性能好的优点。但其不足之处在于, 灭火浓度高、灭火级别低, 宜在相对密闭的空间使用, 且其抗复燃能力差。同时, 需要指出的是, 二氧化碳是一种中等毒性的物质, 在密闭空间(如卧室)使用容易引起窒息。

基于此, 并结合传统高分子化学实验缺乏趣味性, 且学生实验过程中缺乏主动性的特点, 本文尝试将高分子化学基础知识与人们日常生活中的火灾防范及逃生技能相结合, 以丙烯酸、甘油、磷酸等廉价易得的小分子为原料, 设计并合成了一种具有高保水性能及氮磷复合阻燃功能的家用高分子防火凝胶。发生火灾时, 一方面可以采用该凝胶润湿毛巾或棉被, 通过其高保水性显著延长水分的挥发时间, 从而提高简

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.04.007

收稿: 2019-12-26; 修回: 2020-12-17;

基金项目: 国家自然科学基金(21704089, 21961044);

作者简介: 包黎霞(1984-), 工学博士, 讲师, Tel: 18208748097, E-mail: baolixia@ynu.edu.cn;

\* 通讯联系人: 王继亮(1983-), 工学博士, 副教授, 电话: 18669044236, 主要研究方向为绿色可持续高分子、能源存储与高效利用高分子、高分子教学与改革。E-mail: jlwang@ynu.edu.cn.

易逃生设备的安全性。另一方面,该凝胶由氮磷复合体系制得,其自身具有优良的阻燃和灭火性能,必要时可直接用其对火源进行灭火。从微观机理上看,一方面,高保水型聚合物能够吸收自身重量成百上千倍的水并将其牢牢地“锁”在聚合物网络内部,即使受到挤压也很难把水快速分离出来;另一方面,有机氮磷阻燃体系具有更广泛和更优异的阻燃性能。因此,可将二者有机结合,制成防火凝胶或灭火剂。当火灾发生时,用其润湿毛巾或棉被后能够大量“锁住”水分,显著延长逃生时间。相关实验结果表明,通过浸泡法使棉布条充分吸收所制备的高分子防火凝胶后,其保水率显著提高,水的蒸发速率大大降低,且布条已不能燃烧。本文所设计、开发的高分子防火凝胶制备方法简便、价格低廉、综合性能优良,具备对广大理工科学生及群众进行宣传、推广的潜质,可在理化实验室及普通家庭配置并推广使用。此外,该实验趣味性强,理论联系实际,能够较好地发挥学生在实验过程中的主体性和主动性,显著提高学生的安全意识,可将其推广为化学、材料及生物类理工科学生的必修实验。

1 实验部分

1.1 实验原理

高保水性聚合物是一种侧链或侧基含有大量羟基、羧基和氨基等亲水基团,并有轻微交联度的水溶性或可溶胀性高分子聚合物。其中,聚合物分子链上强亲水性基团的存在使其呈现独特而复杂的三维空间结构,且这种结构能赋予材料优良的水溶性或高吸水性和保水性,其可吸附自身重量数百甚至数千倍的水分。更关键的是,这种特殊的分子结构能够将所吸附的水分牢牢地“锁”在其三维空间网络内,显著延缓水分的挥发,从而在火灾时起到一定的阻燃效果。一般而言,高保水性聚合物可通过自由基共聚合的方式获得,机理如下:

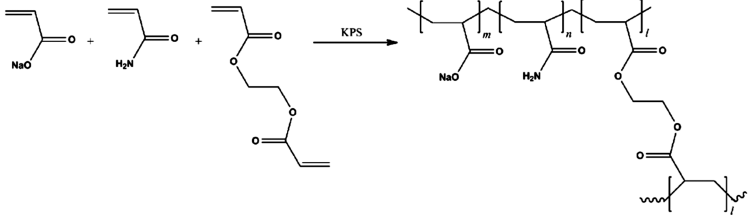


图 1 高保水性聚合物的合成机理示意图

Figure 1 Schematic synthesis route of the super absorbent polymer

四羟甲基氯化磷(THPC)、N 羟甲基二甲基磷酰丙酰胺(MDPA)等含磷化合物是一类常见的环保、高效棉用阻燃剂<sup>[6]</sup>。燃烧初期,含磷单元将受热脱水,并与甘油等含羟基物质反应生成酯。而酯在高温下会进一步脱水交联而成炭。同时,阻燃剂受热分解会形成不燃气体,促成炭层膨胀,从而在聚合物表面形成厚厚的炭层,增加了聚合物与炭层表面的梯度温度,使聚合物表面的温度低于着火点。此外,炭层有阻隔聚合物与外界氧气接触的作用,从而对聚合物起到很好的阻燃作用<sup>[7,8]</sup>。

因此,若能将高保水性聚合物优良的保水性能与含磷阻燃剂的阻燃性能有机结合,例如,采用高保水聚合物吸收大量的水系氮磷复合阻燃体系,则可制得防火性能更优异的复合防火凝胶。火灾时,采用防火凝胶润湿毛巾或将其直接喷洒在可燃物上,凝胶就能够在被包覆物表面迅速形成一层阻燃性能优异的液膜,起到绝热、延缓水分挥发和阻止燃烧的作用。其喷洒时呈胶体状,具有一定黏性,对垂直发生的火灾也能起到一定的控制作用<sup>[9,10]</sup>。

综上,本实验首先以最常见的甘油、尿素和磷酸为原料,制备出一种新型棉织物阻燃剂三磷酸甘油脂铵盐(APHP),结构如图 2 所示。

然后,再将 APHP 配制成水溶液,并将经自由基聚合得到的高保水性共聚物与 APHP 水溶液混合均匀,最终获得兼具高保水性及氮磷复合阻燃功能的家用高分子防火凝胶。

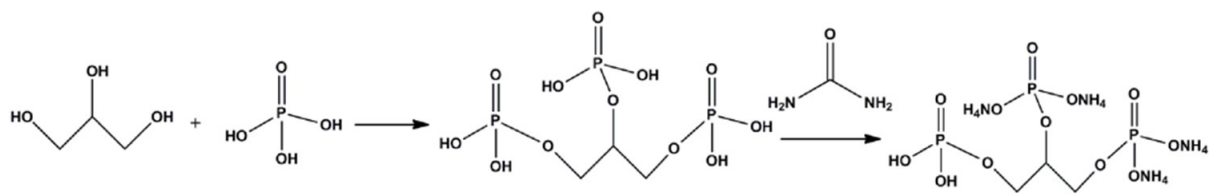


图 2 APHP 的合成步骤示意图

Figure 2 Schematic synthesis route of the APHP molecules

1.2 试剂与仪器

表 1 实验试剂

Table 1 List of the used chemical reagents

| 试剂名称      | 纯度    | 生产厂家            |
|-----------|-------|-----------------|
| 丙烯酰胺      | CP    | 天津市风船化学试剂科技有限公司 |
| 丙烯酸       | CP    | 北京伊诺凯科技有限公司     |
| 氢氧化钠      | 97%   | 天津市风船化学试剂科技有限公司 |
| 甘油        | CP    | 天津市风船化学试剂科技有限公司 |
| 尿素        | AP    | 天津市风船化学试剂科技有限公司 |
| 磷酸        | CP    | 天津市风船化学试剂科技有限公司 |
| 过硫酸钾      | CP    | 天津市风船化学试剂科技有限公司 |
| 磁力搅拌器     | MR    | 巩义市予华仪器有限责任公司   |
| 微型磁力搅拌电热套 | XK-88 | 扬州市信谊玻璃仪器有限公司   |
| 分析天平      | CP214 | 奥豪斯仪器(上海)有限公司   |

1.3 实验步骤

1.3.1 氮磷复合阻燃体系的制备 准确称取磷酸 12.77g(0.13mol)、甘油 4.0g(0.044mol)，加入 100mL 三颈瓶中，搅拌条件下加热至 80℃，反应 2h 后，降温至 60℃，分批加入尿素 15.6g(0.26mol)，反应 0.5h，得 APHP 氮磷复合阻燃体系。

1.3.2 高保水性聚合物的制备 在 100mL 烧杯中准确量取 10mL(10.63g,0.148mol)丙烯酸，然后，加入 4.05g 氢氧化钠。此时，反应中和度约为 70%，加入 20mL 去离子水，混合均匀后得到中和液。在中和液中依次加入 20mL 去离子水、5.115g(0.072mol)丙烯酰胺、0.2g(9.3mmol)乙二醇二丙烯酸酯及 0.05g 过硫酸钾引发剂，搅拌混合均匀后将体系温度升高至 60℃，保温聚合 2h，获得高保水性聚合物溶液。

1.3.3 高保水型家用高分子防火凝胶的制备 将 APHP 按质量比(以有效含量计算)2：1 分批加入高保水性聚合物溶液，其间不断搅拌，直至得到澄清透明的高分子凝胶液后停止搅拌，制备流程如图 3 所示。

1.4 测试与表征

1.4.1 水分保持率测试 分别取 3 条长 25cm、宽 2.5cm 的相同材质棉布条，不做任何处理，直接测试其在 30℃、60℃及 100℃恒温条件下试样质量随时间的变化情况，以获得空白样品所吸附水分在不同温度条件下的挥发速率。

分别取 3 条长 25cm、宽 2.5cm 的相同材质棉布条，将其浸泡在 250mL 自来水中，1min 后取出(模拟火灾情况下的紧急浸渍过程)，用滤纸拭干其表面水渍后分别置于 30、60 及 100℃恒温箱，同时记录浸渍

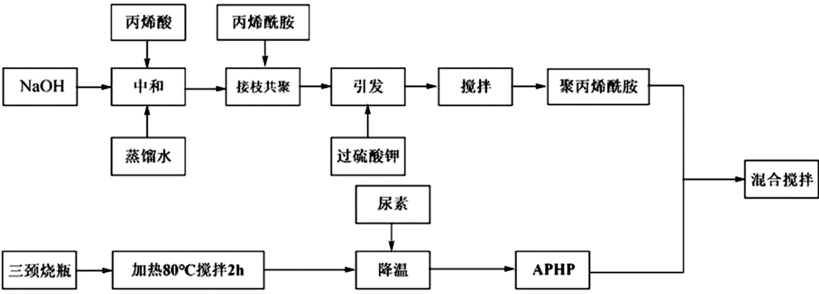


图 3 高保水性家用高分子防火凝胶的制备流程图

Figure 3 Preparation process of the target super absorbent polymer

棉布条质量随时间的变化情况。

同理,分别取 3 条长 25cm、宽 2.5cm 的相同材质棉布条,将其浸泡在 250mL 高保水性家用防火凝胶液中,1min 后取出,用滤纸拭干表面水渍后分别置于 30℃、60℃ 及 100℃ 恒温箱,同时记录浸渍棉布条质量随时间的变化情况。

1.4.2 防火性能测试 取一条长 25cm、宽 2.5cm 的相同材质棉布条,用 250mL 去离子水浸泡 1min 后取出,立即用明火(酒精灯)点燃 10s,扑灭明火后称量剩余棉布条的质量;再次将棉布条点燃 10s 并扑灭,同时记录剩余棉布条的质量;如此反复,以 10s 为一次时间间隔,直至棉布条碳化或燃尽;

同理,取一条长 25cm、宽 2.5cm 的相同材质棉布条,用 250mL 高保水性防火凝胶浸泡 1min 后取出,立即用明火(酒精灯)点燃 10s,扑灭明火后称量剩余棉布条的质量;再次将棉布条点燃 10s 并扑灭,同时记录剩余棉布条的质量;如此反复,以 10s 为一次时间间隔,直至棉布条碳化或燃尽;

取一条长 25cm、宽 2.5cm 的棉布条,不做任何前处理,直接用明火(酒精灯)点燃,直到布条全部碳化或燃尽,观察现象并记录燃烧过程所消耗的时间;

取一条长 25cm、宽 2.5cm 的相同材质棉布条,用 250mL 去离子水浸泡 1min 后取出,立即用明火(酒精灯)点燃,直到布条全部碳化或燃尽,观察现象并记录燃烧所消耗的时间,以模拟润湿毛巾被点燃时的最大逃生时间;

同理,取一条长 25cm、宽 2.5cm 的相同材质棉布条,置于 250mL 高保水性防火凝胶浸泡 1min 后取出,立即用明火(酒精灯)点燃,直到布条全部碳化或燃尽,观察燃烧现象并记录下燃烧所消耗的时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水分保持率分析

图 4(a)、(b)分别为浸渍水棉布条及浸渍高保水性防火凝胶棉布条在不同温度条件下样条吸附水分随时间的变化曲线,由图 4(a)所示曲线可知,当棉布条浸渍自来水处理以后,30℃ 时,其吸水保持率在测试时间范围内(10min)几乎保持不变。600s 时,样品的吸水保持率仍然可以达到 98%,这表明,浸渍自来水处理的棉布条在常温条件下具有较低的水分挥发速率。当环境温度升高至 60℃ 及 100℃ 时,样品的吸水保持率将随着测试时间的延长而线性下降,且 100℃ 时这种下降趋势更为明显。此外,由曲线可知,相同测试条件下,样品在 600s 时的吸水保持率分别为 88.7% 和 43.3%。上述现象表明,升高温度和延长时间均不利于样品吸附水分的保持。这就意味着,在火灾情况下,若采用浸渍自来水的毛巾捂住口鼻,且毛巾周围的温度相对较高,以致于毛巾的温度升高至 60℃~100℃,那么采用此方法进行逃生的逃生有效时间是十分有限的。由图 4(b)所示曲线可知,当棉布条浸渍高保水性凝胶后,30℃ 时,一方面,与吸附自来水的样条类似,吸附高保水凝胶后样条的吸水保持率在测试时间内也几乎保持不变。另一方面,当测试时间为 600s 时,其吸水保持率仍然超过 99.6%,呈现出更佳的室温保水性。而当环境温度升高至

60℃及100℃时,浸渍高保水性凝胶棉布条样品的吸水保持率也随着时间的延长而衰减。但值得注意的是,由于相应曲线的斜率较低,致使样品在600s时的吸水保持率仍然可以达到97.9%(60℃)和92.9%(100℃),远远超过浸渍自来水棉布条样品在相同条件下的测试值。此现象表明,浸渍高保水性凝胶的棉布条样品在100℃的高温下仍具有较低的水分挥发速率,这种操作的确可以将所吸附的水分牢牢地“锁定”在聚合物的空间“网络”结构内,从而实现有效延缓吸附水分挥发的目的。这同时也意味着,在火灾情况下,若采用浸渍高保水性凝胶的毛巾捂住口鼻,即使周围环境的温度已升高到使得毛巾的温度也达到60℃~100℃,那么,人们仍然具有较为充裕的逃生时间,这明显优于采用浸渍自来水进行逃生的方法。

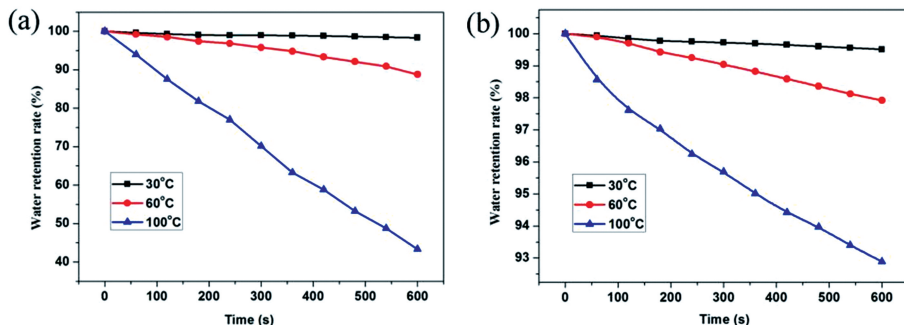


图4 (a)浸渍水棉布样条的水分保持率,(b)浸渍防火凝胶棉布样条的水分保持率

Figure 4 (a) water retention rate of the pure cotton specimen, (b) water retention rate of the cotton specimen absorbed with super absorbent polymer

## 2.2 防火性能分析

为了模拟毛巾或棉被等简易逃生设备浸渍处理后在真实燃烧条件下的有效性,采用实时燃烧浸渍棉布条并记录其质量变化的方法对样品在燃烧状态下的真实吸水保持率(即潜在防火性能)进行模拟评价。燃烧状态下样品的真实吸水保持率( $W_r$ )采用如下公式进行计算:

$$W_r = \frac{m_t - \frac{L_t}{25} m_0}{m_{H_2O}} \times 100\%$$

式中, $m_t$ 、 $L_t$ 、 $m_0$ 、 $m_{H_2O}$ 分别为燃烧残余样品的质量、长度(cm)、未吸水或凝胶前棉布条的质量及棉布条初始吸附水的质量。不同样品的 $W_r$ 随着时间的变化情况如图5所示,由图可知,对于浸渍自来水处理的棉布条,明火点燃10s以后,其吸水保持率已低于80%。而当燃烧时间持续增加到超过60s以后,样品的吸水保持率已低于50%。进一步延长燃烧时间至300s,浸渍自来水棉布条的吸水保持率迅速衰减至接近于0,已完全丧失吸水保持率及潜在的辅助逃生功能。相反,对于浸渍高保水性高分子凝胶的棉布条而言,明火点燃20s以后,其吸水保持率仍然超过94%。此外,值得注意的是,即使燃烧时间增加至120s,其吸水保持率仍然能够保持在80%附近,呈现出较好的吸水保持率。只有当燃烧时间超过240s后,样品的吸水保持率才会从约70%逐渐下降至0。当燃烧时间达到600s时,浸渍高保水性高分子凝胶的棉布条仍然能够保持约13%的吸水保持率。上述现象表明,当发生火灾且周围环境温度较高,以致于能点燃常见逃生装备时,若采用浸渍自来水处理的棉布条捂住口鼻进行逃生,其最大逃生时间将低于300s。进一步考虑到逃生设备的安全系数(即吸水保持率不低于50%),则其逃生时间将不超过90s,逃生时间十分有限。相比较而言,若在相同条件下采用浸渍高保水性高分子凝胶的棉布条捂住口鼻进行逃生,那么其最大逃生时间将可以延长至约700s。此外,即使考虑到逃生设备的安全系数,其逃生时间也接近360s,几乎是采用浸渍自来水简易逃生设备的4倍,这十分有利于在火灾这样的特殊场合下保障人民群众的生命安全。

图6~图8分别为未经任何处理棉布条、浸渍水棉布条及浸渍高保水性防火凝胶棉布样条经酒精灯

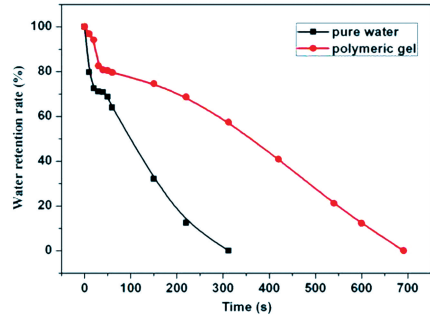


图 5 燃烧状态下样品的吸水保持率

Figure 5 Water retention rate of different specimens during combustion

直接点燃及燃烧之后残余物的照片。由图 6 可知,未经任何处理的空白棉布条为易燃物,极易被酒精灯点燃,且燃烧现象可以一直持续,直至样品燃烧完全(约 51s),燃烧残余物较少。该现象表明,火灾时,未经任何处理的棉布条不能直接作为逃生设备使用。

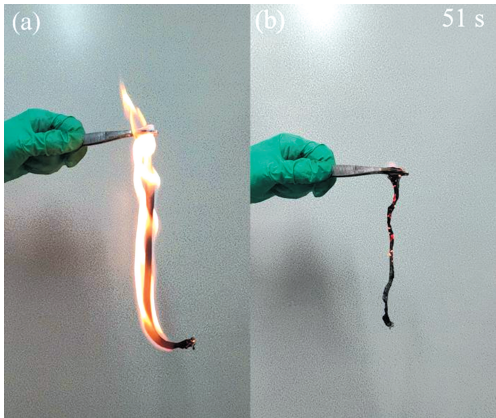


图 6 (a)普通棉布条的燃烧现象;(b)燃烧完全后的残余物及燃烧所消耗的时间

Figure 6 (a) combustion behavior of pure cotton specimen, (b) residual and the combustion time of the pure cotton specimen

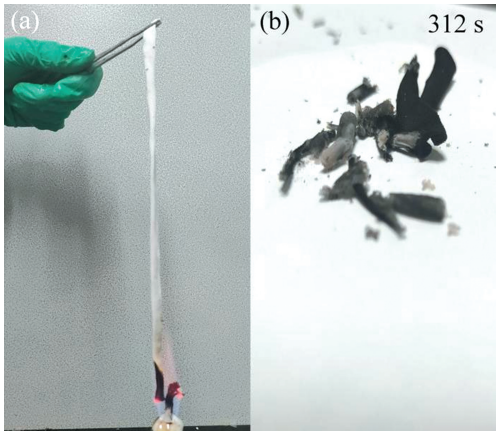


图 7 (a)棉布条浸渍水后的燃烧现象;(b)燃烧残余物及燃烧所消耗的时间

Figure 7 (a) combustion behavior of cotton absorbed with water, (b) residual and the combustion time of cotton absorbed with water

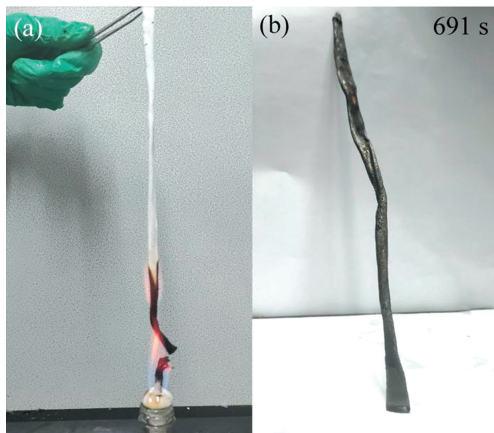


图 8 (a) 棉布条浸渍高保水凝胶后的燃烧现象;(b) 燃烧残余物及燃烧所消耗的时间

Figure 8 (a) combustion behavior of cotton absorbed with the super absorbent polymer,  
(b) residual and the combustion time of cotton absorbed with the super absorbent polymer

由图 7 可知,当棉布条经过浸渍自来水处理后,样条已不能被酒精灯直接点燃,只有当被燃烧区域所吸附的水分全部脱出后,燃烧才能持续进行。燃烧过程中,样条所吸附水分的存在将显著阻碍燃烧现象的进行,表现出一定的阻燃性。样品燃烧完全的时间能达到 312s,几乎是未经任何处理空白棉布条燃烧时间的 6 倍,且燃烧残余物明显增多(主要为棉布条不完全燃烧所致)。该现象表明,火灾时,采用浸渍自来水的湿毛巾或棉布作为简易逃生设备具有一定的有效性,即使毛巾被火源点燃,其完全燃烧时间也将超过 300s,与图 5 所示实验数据相匹配。

由图 8 所示照片可知,当棉布条经过本文所制备的高保水性高分子凝胶浸渍处理后,采用酒精灯点燃样条更加困难,其完全燃尽的时间已达到 691s,几乎是未经任何处理空白棉布条燃烧时间的 14 倍,也是浸渍自来水棉布条样品燃烧时间的 2 倍多。

同时,需要指出的是,浸渍高保水性高分子凝胶后,棉布条的燃烧燃烧残余物较多,且呈现出一定的力学性能。这除了得益于棉布条自身所吸附较多的水分之外,可能还得益于其中的氮磷复合阻燃体系在燃烧过程中会在被燃烧物表面形成一层致密的“炭层”,其进一步阻碍了燃烧现象的持续和扩散。实验结果表明,当发生火灾时,若采用浸渍高保水性凝胶的毛巾捂住口鼻,那么,即使这种简易逃生设备被周围火源点燃,人们的逃生时间仍然可以超过 600s,远远超过相同条件下采用浸渍自来水进行逃生的方法,该方法具有明显的合理性及有效性。

### 3 结论

本文针对现有高分子化学实验缺乏趣味性及吸引力的特点,将高分子化学中的自由基聚合与日常生活中的火灾防范紧密联系在一起。利用自由基聚合所得的高保水型聚合物与氮磷复合阻燃体系复配,制备兼具高保水性及氮磷阻燃功能的高分子防火凝胶。以生活中较为常见的易燃棉布条为燃烧对象,将所制备的高保水性防火凝胶与普通自来水进行防火性能对比。以直观明了、通俗易懂的方式来展现高分子科学的实验成果,传递科学思想,激发人们对高分子科学的兴趣,丰富人们对大化学学科的了解,展现化学源于生活,服务生活,改善生活的特性。

### 参考文献:

- [1] Kim N K, Dutta S, Bhattacharyya D. Compos Sci Technol, 2018,162:64~78.
- [2] Bao LX, Zou X, Chi S, Dong S P, Lei J X, Wang J L. Adv Sustain Syst, 2018,2(7):1800050.
- [3] Dong S P, Yuan F, Yang L J, Chi S, Zhong J H, Lei J X, Bao L X, Wang J L. J Clean Prod, 2019,233:590~600.

- [ 4 ] Hatakeyama T, Aida E, Yokomori T, Ohmura R, Ueda T. Ind Eng Chem Res, 2009,48(8):4083~4087.
- [ 5 ] Saito N, Liao C. Fire Safety Sci, 2004,6:6c~2.
- [ 6 ] 辛海亮,梁兵.塑料,2019,48(4):6~10.
- [ 7 ] 胡伟丰,闫启东,李从撑,等.化工时刊,2019,33(7):31~37.
- [ 8 ] 于丹琦,陈国强.合成化学,2008,03:346~347.
- [ 9 ] 张辉建,黄寅生,何亚丽,等.消防科学与技术,2018,37(9):1242~1244.
- [10] 王建,张丹,宋佳.当代化工,2015,44(1):18~20.

## The Reform of Polymer Chemistry Experiments of “Learning to Use” —Taking “High Water-Retaining Household Polymer Fireproof Gel” as an Example

BAO Li-xia, CHEN Ran, BU Zi-fan, HUANG Rui, WANG Ji-liang\*

(School of Chemical Science and Technology, National Demonstration Center for Experimental Chemistry  
and Chemical Engineering Education, Yunnan University, Kunming 650091, China)

**Abstract:** Traditional polymer chemistry experiments mainly focus on different polymerization mechanisms and polymerization methods, especially focusing on the basic theory of students and the cultivation of basic experimental skills. In the teaching process, teachers are taught and students are merely based on the specific experimental steps. The author combined with the teaching situation of polymer chemistry experiment in the past 4 years, found that in the experimental process of traditional polymer chemistry, students finished their experiments without passions and lack initiative. After the experiment, the relevant experiments will be forgotten soon. The experimental teaching effect is not good. It is important to think about how to closely link the knowledge of polymer science with people's daily life to increase students' interest in learning, the fun of experiment and the practical significance. This article takes “high-water-retaining household polymer fire-retardant gel” as an example to explore the feasibility of the “study-to-use” modern Polymer Chemistry Experiment. The results show that students have a strong interest in the experiment. After the experiment, most students feel that they can apply the knowledge of polymer science to solve practical problems and have a certain sense of accomplishment. The experimental teaching effect is good.

**Key words:** Learning to use; Polymer chemistry; Reform of polymer chemistry experiments; Fire-retardant gel