

基于棉花衍生仿羽绒材料的研究

杨天予（清华大学附属中学高 24 年级 5 班）

指导教师：郭雪峰（北京大学化学与分子工程学院）

付 静（清华大学附属中学）

目 录

摘要	2
1. 引言	3
2. 实验方法	3
2.1 异氰酸酯改性棉纤维材料	3
2.2 形貌表征	4
2.3 红外表征	4
2.4 疏水性测试	4
2.5 回弹性测试	4
2.6 保暖性测试	4
3. 实验结果讨论	5
3.1 天然棉花纤维	5
3.2 异氰酸酯改性棉纤维	5
3.2.1 异氰酸酯改性棉纤维的表面形貌	5
3.2.2 不同异氰酸酯改性棉纤维的组成红外光谱表征	6
3.2.3 不同异氰酸酯改性棉纤维的润湿性表征	7
3.3 十八碳异氰酸酯 (OI) 含量对棉纤维的影响	8
3.4 复合改性的棉纤维效果比较	9
3.5 改性棉纤维回弹性测试	10
3.6 改性棉纤维的保暖特性	11
3.7 棉纤维改性机理分析	12
4. 结论	13
5. 致谢	14
6. 参考文献	15

摘要: 针对天然棉纤维水环境下保暖性能严重降低的难题,提出了一种基于可结晶长碳链的异氰酸酯用于棉纤维改性的策略,通过化学改性赋予纤维表面疏水特性,棉纤维固有的纳米沟槽和长碳链的微结晶同时作用构筑了纳米尺度粗糙结构,协同构造出超疏水表面,大幅提升了其水环境下的保暖性能,同时提升了其回弹,保持了其生态友好特性,与羽绒具有相当特性。系统研究了不同异氰酸酯类型对棉纤维表面形貌、化学结构、疏水性的影响规律,发现更长链且室温容易结晶的改性剂具有更优的改性效果,能非常简单地获得超疏水特性(水接触角达 151° , 滚动角小于 5°)。相比于天然棉纤维,其回弹特性得以显著提升,由原来的 21% 损失降低为 10%; 在隔热性能测试中,其红外热成像中心温度比未改性的棉纤维降低约 9°C 通过对比引入纳米 SiO_2 复合改性,棉纤维疏水特性不显著,进一步证明上述简单改性的优越性。该改性方法工艺简单、环境友好,为开发高性能环保保暖材料提供了新途径。

关键词: 棉纤维, 异氰酸酯, 羽绒, 改性, 超疏水特性, 保暖性, 回弹性

Abstract: Aiming at preservation of thermal conservation of natural cotton in moisture or water, a facile method is proposed by the synergistic modification with crystalline long-chain terminated isocyanate. The reaction is easily performed between hydroxyl groups ($-\text{OH}$) at the fiber surface with the isocyanate groups of the reagents under facile conditions, while the nanoscale roughness is achieved via crystallization of the aliphatic long chains at the micro-groves of the pristine fibers. The cotton becomes superhydrophobic with a water contact angle above 150° and sliding angle below 5° . The thermal conservation is well preserved even under moisture or in water, while the elastic recovery is increased. At the environment temperature of 39°C , center temperature of the modified cotton remains at 33.3°C which is much lower than the pristine cotton. It is shown that aliphatic chain length thus crystallinity of the isocyanates is key to determine the superhydrophobic performance. Additional feeding the example nanoparticle of silica gives rise to less improvement in the superhydrophobic performance. This facile modification method is advantageous in simplicity and green processing of a low cost, while the modified cotton maintains eco-friendly.

Keywords: cotton fiber, feature, isocyanates, surface modification, superhydrophobic, thermal insulation, elastic recovery

1. 引言

天然棉纤维因其穿着舒适、透气好和生态可降解特性，已成为纺织领域应用最广泛的保暖材料^[1]。棉纤维保暖性能主要依赖于其多孔结构和天然卷曲性，通过物理加工（如梳理、纺纱）即可制成保暖纺织品，无需化学改性，符合绿色环保发展理念。然而，天然棉纤维的保暖性能受限于其固有热导率，单纯依靠物理结构调整难以实现性能显著提升，尤其在水存在时其保暖性能完全丧失^{[2][4]}。因此，开发可规模化制备、工艺简单且能在水环境下仍能保持保暖性能的方法，实现仿羽绒特性，具有重要意义。

已有报道通过化学改性赋予棉纤维特殊功能如疏水、抗菌、远红外发热等，但其工艺路线复杂，使用多种化学试剂，带来严重的环境压力^{[5][6]}。物理改性虽更具环保优势，但其对保暖性能的提升效果有限，工艺可控性差。如何平衡改性效果与工艺简便性、环保性之间关系，已成为棉纤维功能化改性的挑战问题。Guo^[8]等在纤维素纳米晶体表面通过偶联十八烷基异氰酸酯获得界面活性，用于稳定水/油乳液。Lee^[9]等利用不同碳链长度的有机酸（乙酸、己酸、十二酸）对细菌纤维素进行酯化改性，将原始纤维的水接触角 $19\pm3^\circ$ 显著提升为 $133\pm4^\circ$ ，可用于稳定水/甲苯乳液。

基于此，本研究提出一种工艺简单、高效且具普适性的棉纤维改性策略，通过可结晶的长碳链异氰酸酯对棉纤维进行改性，赋予疏水特性同时由于改性剂在纤维表面微结晶构建纳米尺度粗糙结构，二者效应协同作用带来超疏水特性，使得棉纤维在水存在情况下仍具有优异的保暖性能，同时提升其回弹特性，具有羽绒的基本特性。该方法工艺简单，不使用有害试剂，为开发高性能环保保暖材料提供了新方法。

2. 实验方法

2.1 异氰酸酯改性棉纤维材料

典型异氰酸酯改性棉纤维材料步骤：称取 2 g 干燥棉花，浸泡于 9 g 正己烷中，转移至三颈烧瓶内备用。称取 9 g 正己烷，加入 0.1 g 异氰酸酯（OI）溶解制备改性溶液。将该溶液加入含有棉纤维的三颈烧瓶中，在 400 rpm 搅拌速率下反应 10 分钟。取出改性棉纤维，10000 rpm 离心去除未反应改性剂及溶剂。样品于 100℃ 干燥 30 min，获得改性棉纤维材料。

典型 SiO₂ 改性棉纤维材料：制备过程与异氰酸酯改性棉纤维材料基本相同，差异点：将 0.1 g 异氰酸酯、0.02 g SiO₂、9 g 正己烷超声分散 10 min 后，将混合溶液加入含有棉纤维的三颈烧瓶中与棉纤维反应 30 min。洗涤与干燥与上同。

典型的 OI/SiO₂/OTMS 改性棉纤维材料：将 0.1 g 预先制备的 OI/SiO₂ 改性棉花浸泡于 10

g 乙醇中，400 rpm 下搅拌 10 分钟实现预润湿；将十八烷基三甲氧基硅烷（OTMS）溶于 10 g 乙醇与 2 g 水混合溶液中，经 400 rpm 搅拌 2 min 分散，将其加入上述棉花悬浮体系中改性。取出样品，相应处理与上同。

2.2 形貌表征

采用扫描电子显微镜（SEM）观察棉纤维改性前后表面形貌，样品喷金处理，在 5 KV 电压下观察。

2.3 红外表征

采用傅里叶变换红外光谱仪通过衰减全反射法对改性前后的棉纤维进行红外表征，扫描波数范围为 $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ 。

2.4 疏水性测试

将改性前后的棉纤维压平后测试静态接触角和滚动角。将改性前后棉纤维分别浸泡至 35 mL 去离子水中，记录浸泡不同时间时棉花质量，计算吸水率。

2.5 回弹性测试

取不同改性棉纤维样品 2 g 置于烧杯中，将 100 g 砝码轻放于样品表面，静压 10 s 后立即移除，分别测量压缩前后棉纤维的高度，计算其高度变化值以评价回弹性能。

2.6 保暖性测试

将 5 g 改性前后棉纤维样品分别填充至 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 口袋中，置于预热至 39°C 加热台表面，使用红外热成像仪拍摄记录表面温度。

3. 实验结果讨论

3.1 天然棉花纤维

SEM 观察天然未改性棉花纤维表面形貌（图 1）：具有沿纤维轴向分布的天然沟槽纹理结构，尺度为几十到数百纳米量级。

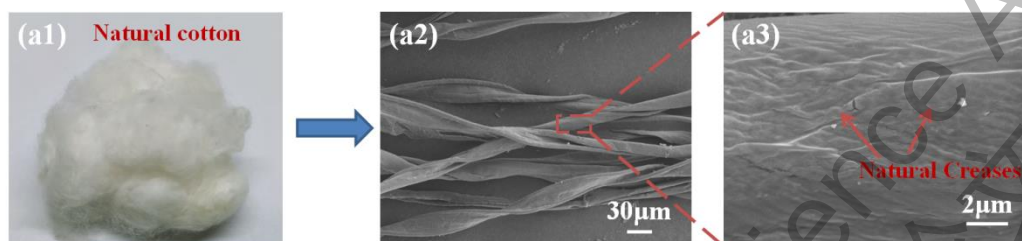


图 1 天然棉花纤维 SEM 图像。

Fig. 1 SEM images of natural cotton fiber.

3.2 异氰酸酯改性棉纤维

3.2.1 异氰酸酯改性棉纤维的表面形貌

采用异氰酸丙基三乙氧基硅烷 (IPTS)、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、甲苯二异氰酸酯 (TDI) 和正十八烷基异氰酸酯 (OI) 四种异氰酸酯分别改性棉纤维，表面形貌如图 2 所示。如图 2a1-d1，棉花表面含有大量羟基与异氰酸酯可进行温和反应形成稳定的氨酯基团。改性未对棉花外观造成影响，仍保持原来的白色及疏松结构。以异氰酸丙基三乙氧基硅烷 (IPTS) 改性后，纤维表面沟壑被覆盖图 (2a2-a3)，可能与异氰酸酯与纤维素羟基反应后并进一步溶胶-凝胶形成的交联结构填充沟壑结构有关。当使用六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 和甲苯二异氰酸酯 (TDI) 时，改性棉纤维的表面沟壑变浅 (2b2-b3, c2-c3)。以正十八烷基异氰酸酯 (OI) 改性棉纤维后，纤维表面粗糙度程度增加 (2d2-d3)。注意到正十八烷具有 28℃ 的熔点，上述增加的粗糙度或许与长链在纤维表面的微结晶有关。

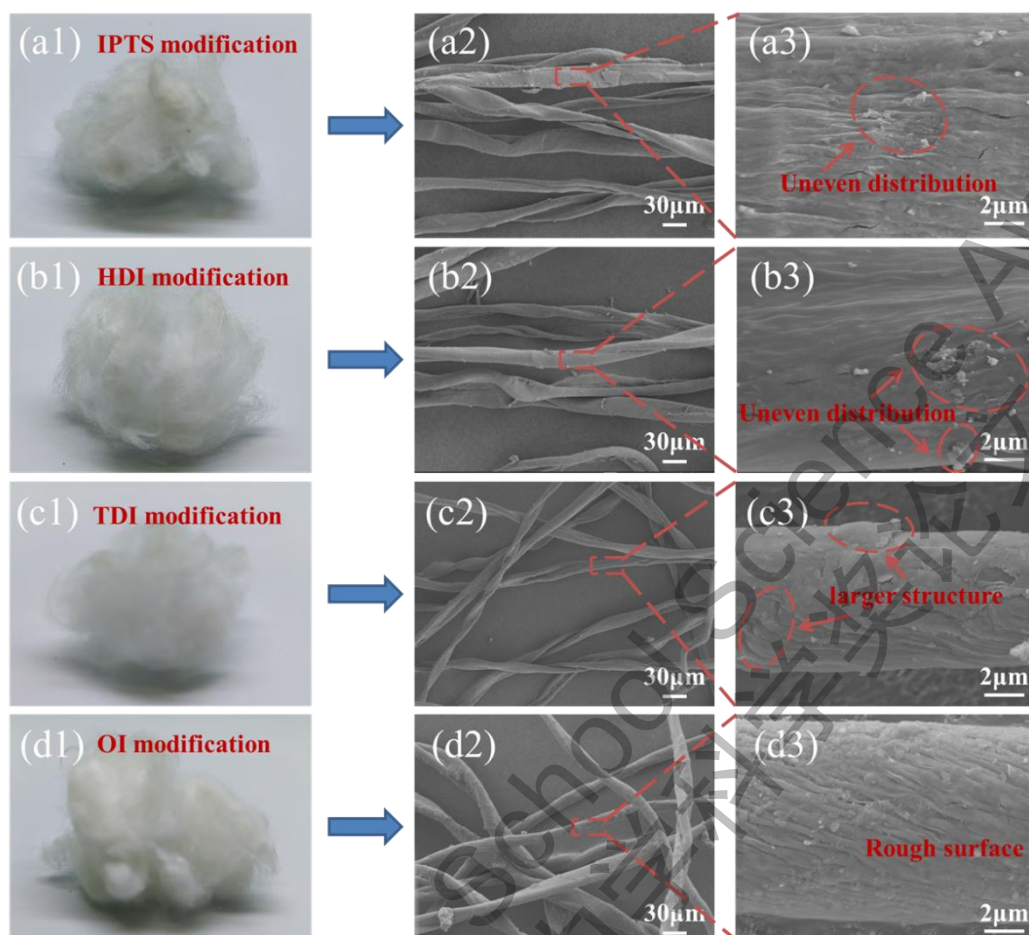


图 2 异氰酸酯改性棉纤维表面形貌: (a) IPTS; (b) HDI; (c) TDI; (d) OI。

Fig. 2 Morphology of the modified fibers with isocyanates: (a) IPTS; (b) HDI; (c) TDI; (d) OI.

3.2.2 不同异氰酸酯改性棉纤维的组成红外光谱表征

如图 3 所示, 未改性棉花光谱呈现纤维素典型的官能团吸收特征, 如 $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ 处宽而强的羟基伸缩振动峰。改性的样品则在 1628 cm^{-1} 和 1569 cm^{-1} 附近出现新的吸收峰, 分别归属于氨酯基团中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动和 $\text{N}-\text{H}$ 的弯曲振动。OI 改性的样品在 $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰与饱和烃基伸缩振动相关。表明改性剂与棉花已成功反应并引入新基团。

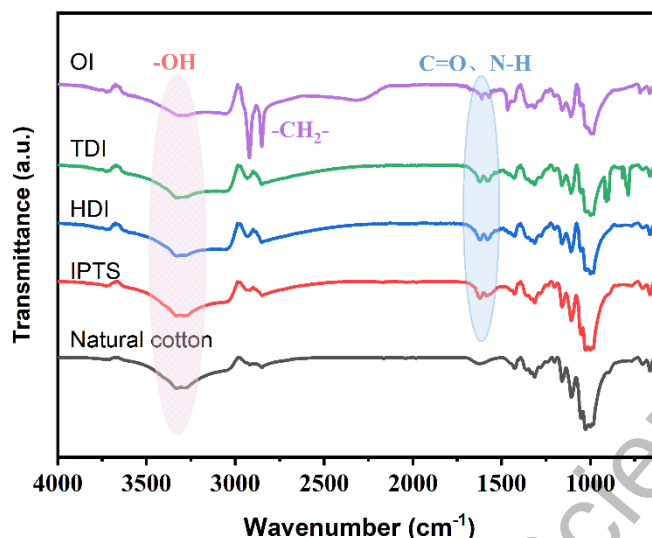


图 3 不同改性棉花的红外光谱图。

Fig. 3 Infrared spectra of the modified fibers by different isocyanates.

3.2.3 不同异氰酸酯改性棉纤维的润湿性表征

对经不同方法改性的棉纤维表面进行了水接触角测试（图 4）。未改性棉纤维的水接触角为 102° （图 4a）。经 IPTS 改性后，接触角提高至 123° （图 4b）。HDI 与 TDI 改性棉纤维的接触角均为 134° （图 4c, d）。而 OI 改性棉纤维表现出最优异的疏水特性，接触角高达 151° （图 4e），尤其滚动角小于 5° ，表现为超疏水特性^[9]，主要归因于其长链烷基结构及微结晶导致的纳米尺度粗糙结构。

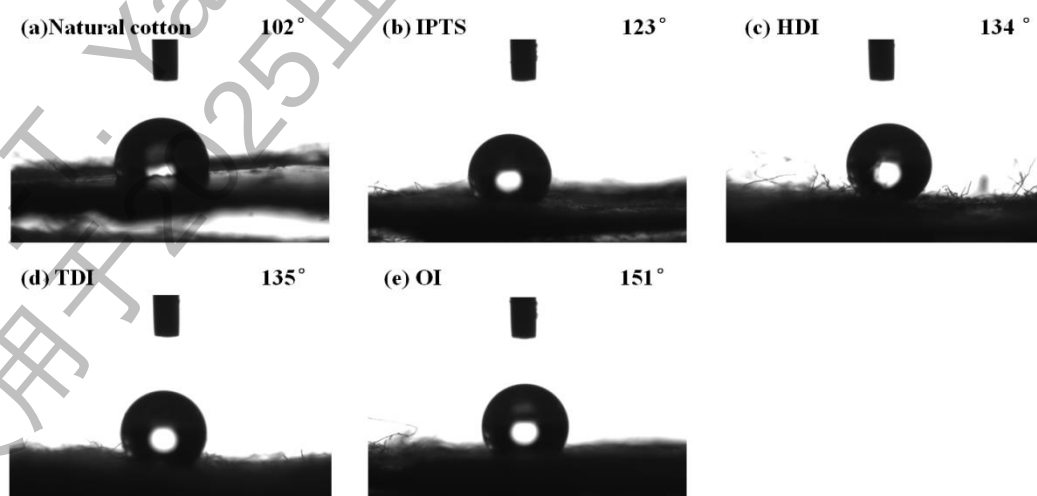


图 4 不同改性方法棉花表面水接触角: (a) 天然棉花; (b) IPTS; (c) HDI; (d) TDI; (e) OI。

Fig. 4 Water contact angles at the cotton surface by different modifications: (a) natural cotton; (b)

IPTS; (c) HDI; (d) TDI; (e) OI.

3.3 十八碳异氰酸酯 (OI) 含量对棉纤维的影响

基于前述研究中 OI 改性棉纤维所表现出优异疏水性能, 进一步研究了 OI 用量的影响规律。不同 OI 含量改性后的棉纤维在外观上未见显著差异(图 5a1-d1)。当 OI 含量为 1 wt% 时(图 5a2-a3), 纤维表面纳米粗糙结构明显。当 OI 含量提高至 5 wt%, 纤维表面粗糙结构未发生变化(图 5b2-b3)。当进一步增加 OI 含量, 纤毛表面局部出现块状结构(图 5c2-c3, d2-d3), 此时棉花样品变硬。值得注意的是, 当 OI 含量为 1 wt% 时, 纤维就表现为超疏水特性; 进一步增加 OI 的含量不超疏水特性影响不明显。

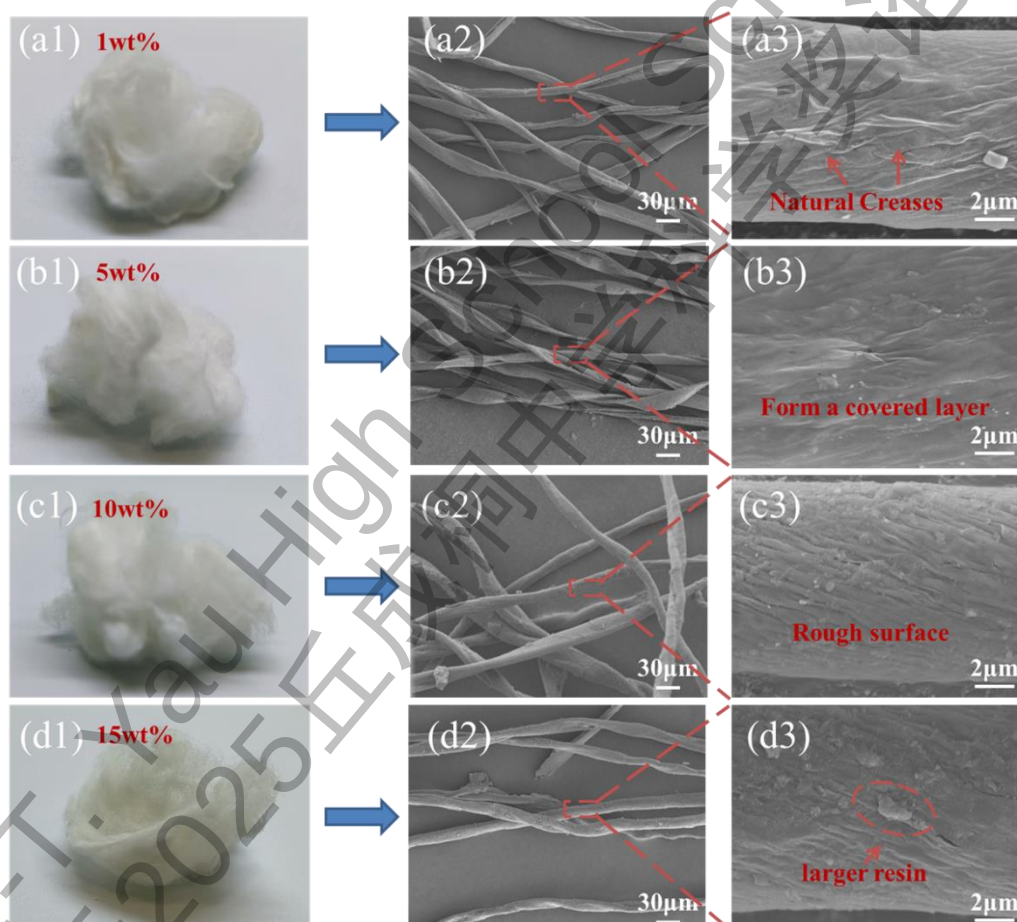


图 5 不同 OI 含量改性棉纤维形貌: (a) 1 wt%; (b) 5 wt%; (c) 10 wt%; (d) 15 wt%。

Fig. 5 Morphology of the modified fibers at different OI contents: (a) 1 wt%; (b) 5 wt%; (c) 10 wt%; (d) 15 wt%.

3.4 复合改性的棉纤维效果比较

在 OI 改性方法的基础上, 进一步采用 OI/SiO₂ 及 OI/SiO₂/OTMS 复合策略对棉纤维进行改性。两种复合改性均未对棉纤维的整体外观及颜色产生显著影响(如图 6a1-b1)。经 OI/SiO₂ 复合改性后, 纤维表面出现部分树脂聚集结构(图 6a2-a3)。经 OI/SiO₂/OTMS 复合改性后, 纤维表面的天然沟壑被连续且致密的薄膜覆盖, 形成微纳复合粗糙表面(图 6b2-b3)。特别说明, 尽管两种改性棉纤维均具备超疏水特性, 但复合改性的棉纤变得硬而脆, 无法使用。

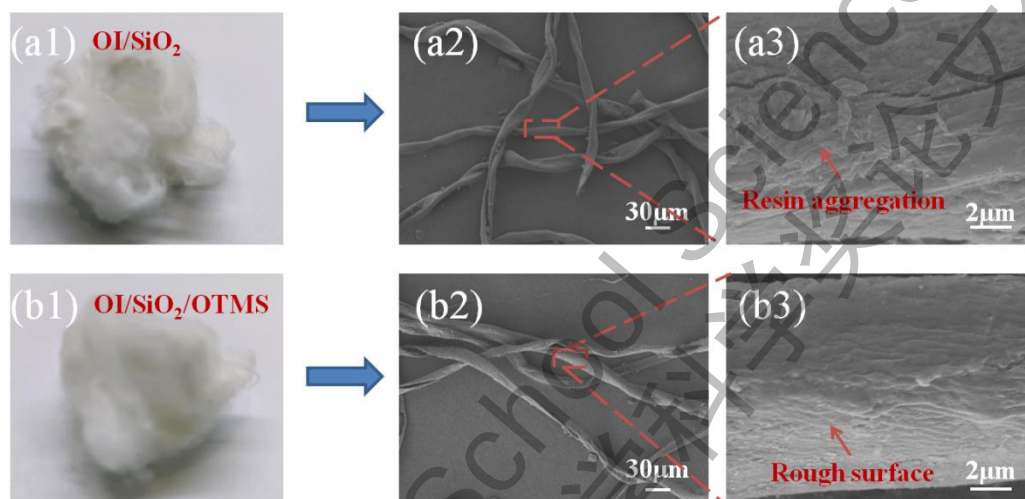


图 6 复合改性的棉纤维表面形貌: (a) OI/SiO₂; (b) OI/SiO₂/OTMS。

Fig. 6 Morphology of the cotton fibers by different modifications: (a) OI/SiO₂; (b) OI/SiO₂/OTMS.

将不同改性棉纤维样品置于去离子水中, 分别测定其在不同浸泡时间下的质量变化, 以评估其吸水性能(图 7)。三种改性棉花的疏水效果均得以显著提升, 只用 OI 改性的疏水效果与 SiO₂/OTMS 及 OI/SiO₂ 复合改性的相当, 性能可一直保持 7 小时以上, 表现出优异的疏水稳定性。而未改性的棉花快速吸水, 饱和吸水可达自重的 13 倍, 表明该棉花遇水即失去保温性能, 并且变得异常沉重, 无法用于高性能保暖材料使用。

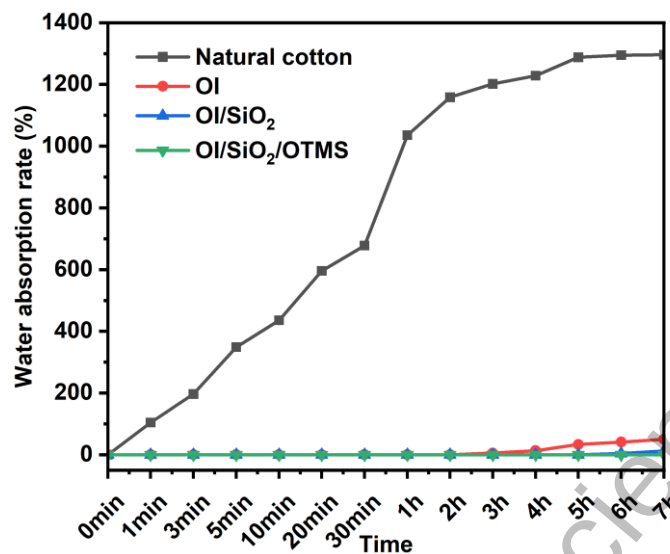


图 7 不同改性的棉花吸水量。

Fig. 7 Water absorption of the modified cottons and comparative natural cotton.

3.5 改性棉纤维回弹性测试

未改性棉花的压缩高度由 5.3 cm 降至 2.6 cm 后回弹到 4.2 cm，回弹高度损失为 21%（图 8a）。OI 改性的样品由 5.1 cm 降至 3 cm 后回弹到 4.6 cm，回弹高度损失仅为 10%，表明改性后的棉纤维具有更好的回弹性（图 8b）。



图 8 不同改性棉花回弹特性: (a) 天然棉花; (b) OI。

Fig. 8 Elastic recovery of the modified cottons: (a) natural cotton; (b) OI.

3.6 改性棉纤维的保暖特性

红外热成像方法测试改性棉纤维的保暖特性。未改性棉花的中心温度 0 s 时 26.4℃，加热 3 min 后为 34.2℃，加热 5 min 后为 38.8℃，加热 10 min 后为 44.3℃（图 9a）。OI 改性棉花的中心温度分别为 0 s 时 23.7℃，加热 3 min 后为 27.6℃，加热 5 min 后为 30.4℃，加热 10 min 后为 35.2℃，较未改性棉花同样条件降低 9℃（图 9b），说明 OI 改性棉的保暖性能得到显著提升。尽管 OI/SiO₂和 OI/SiO₂/OTMS 分别改性的样品在加热 10 min 后分别升为 34.2℃和 31.9℃（图 9c, d），保暖效果略有改善，但是其外观已变得硬而脆，无法使用。

为进一步评估棉花保暖性能，将未改性及不同改性棉花样品加热至 50℃后置于室温环境自然冷却，记录其温度降至室温所需时间（图 10）。未改性棉花冷却用时约 6 分钟；OI 改性后棉花冷却时间延长至 9 分钟；OI/SiO₂及 OI/SiO₂/OTMS 改性样品冷却时间均增至 10 分钟。经改性处理后的棉花均表现出优于未改性棉花的隔热性能。

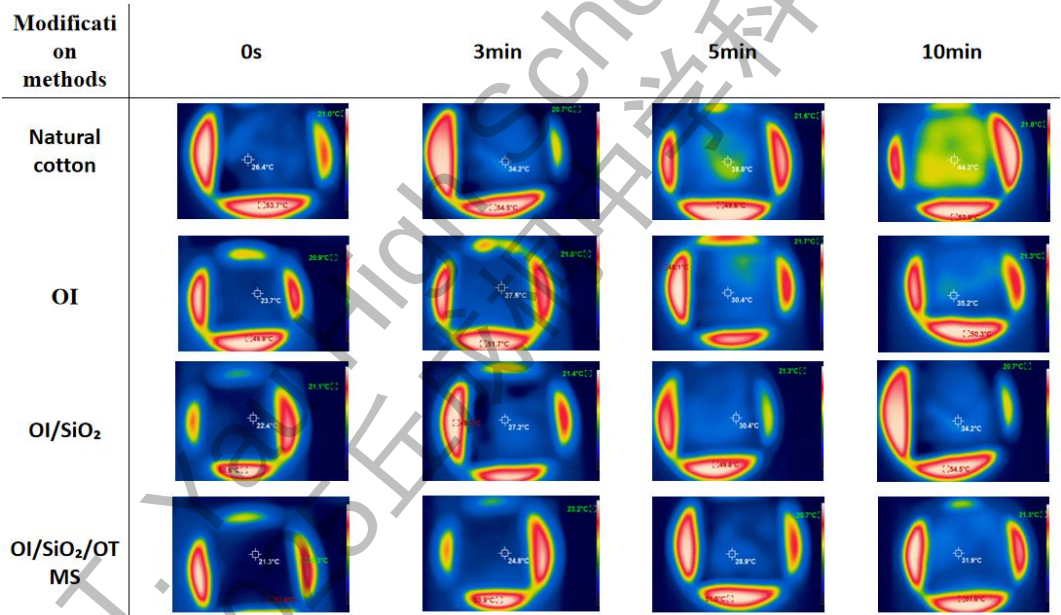


图 9 改性棉纤维样品的红外热成像分析：(a) 未改性棉；(b) OI；(c) OI/SiO₂；(d) OI/SiO₂/OTMS。

Fig. 9 Infrared thermal images of the modified cotton by different modifications: (a) natural cotton; (b) OI; (c) OI/SiO₂; (d) OI/SiO₂/OTMS.

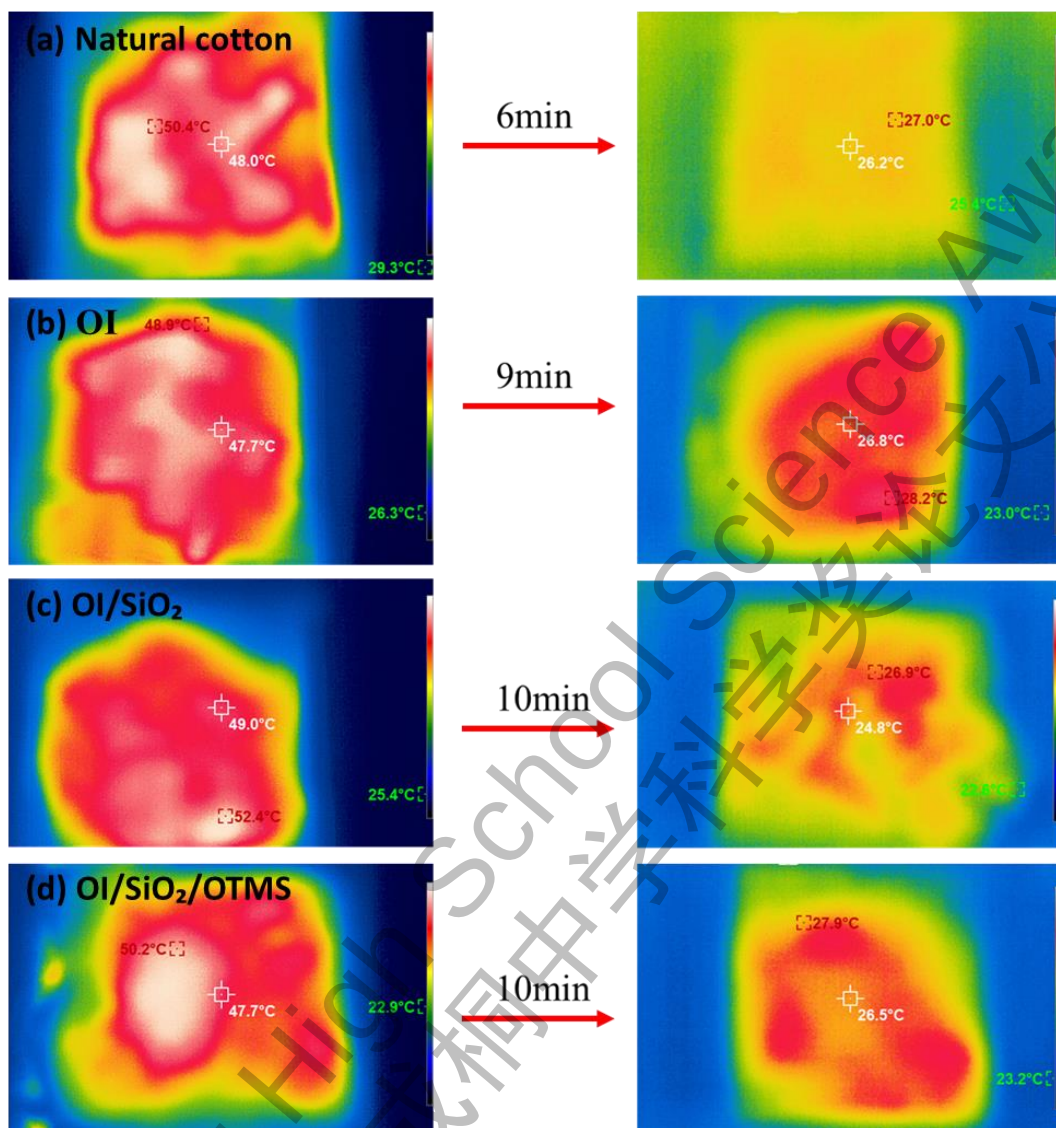


图 10 改性棉花样品冷却过程红外热成像: (a) 天然棉花; (b) OI; (c) OI/ SiO₂; (d) OI/SiO₂/OTMS。

Fig. 10 Infrared thermal imaging of modified cotton samples while cooling: (a) natural cotton; (b) OI; (c) OI/SiO₂; (d) OI/SiO₂/OTMS.

3.7 棉纤维改性机理分析

棉纤维改性机理如图 11 所示。在 OI 改性天然棉纤维过程中, 棉花纤维表面羟基(-OH) 与异氰酸酯基团(-NCO) 发生反应, 生成稳定的氨酯键(-NHCOO-), 同时通过引入长链烷基并结晶形成粗糙化结构。当进一步采用 OI/SiO₂复合体系对棉纤维进行改性时, 表面富含羟基二氧化硅(SiO₂) 纳米粒子首先与 OI 异氰酸酯基团反应, 剩余异氰酸酯通过氨酯化反应与棉纤维表面化学结合, 实现对纤维表面多层次修饰。OI/SiO₂/OTMS 改性棉花时, OTMS

在棉纤维表面溶胶-凝胶反应，将疏水十八烷基长链以 Si-O-C 共价形式接枝至纤维表面，构建具有微纳粗糙结构与低表面能特性的超疏水棉纤维。

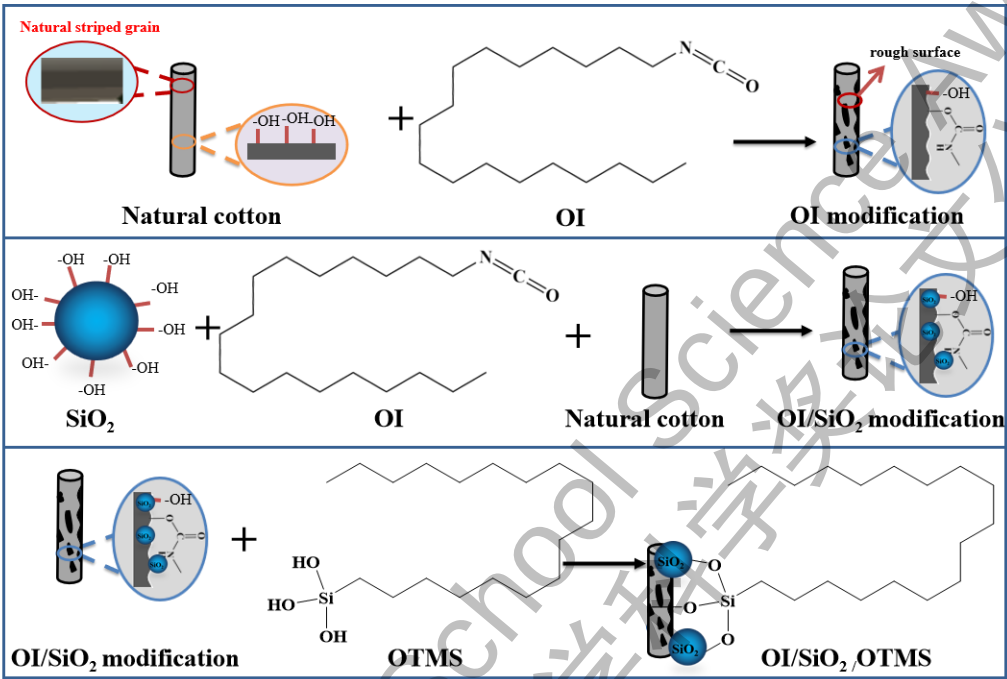


图 11 棉纤维改性机理图。

Fig. 11 Schematic modifications of the cotton fibers.

4. 结论

针对天然棉纤维水环境下保暖性能严重降低的难题，成功开发了一种长碳链的异氰酸酯改性棉纤维的方法。当使用含十八长碳链的改性剂 OI 时，棉纤维具备了超疏水特性，同时回弹性和保暖性能（尤其水环境下）得以显著提升，与羽绒具有相同特性。化学链接的长碳链赋予纤维表面的疏水特性，同时由于其微结晶增强了纤维表面的纳米粗糙结构，协同作用获得了超疏水特性。通过对比引入纳米 SiO_2 复合改性，棉纤维疏水特性不显著，进一步证明上述改性方法的优越性。该改性方法工艺简单、环境友好，为开发高性能环保保暖材料提供了新途径。

将进一步探索更长碳链的异氰酸酯在提升疏水性的温度范围的潜力，并系统关联疏水特性与长碳链在纤维表面微结晶的规律；进一步表征改性棉花在不同压实状态下的导热系数及环境湿度的影响；制成衣物实地考察其综合条件下保暖特性。

5. 致谢

研究背景：天然棉纤维在吸水后无法起到保温作用。因此，本实验采取化学手段对天然棉纤维进行修饰，赋予其超疏水特性，在水环境下具有优异的保温性能，其回弹性有所提升；改性过程和仿羽绒材料具有绿色和生态友好特性。

指导教师作用：郭雪峰老师在选题方面给与指导，与本人定期就阶段成果加以讨论并指导；付静老师提供了论文和 PPT 的修改；清华大学孙大吟博士和杨爽女士提供原材料、协调仪器设备并就操作给于导。以上均为无偿指导。

6 参考文献

- [1] 刘婧瑜, 史晟, 胡晓睿, 等. 纤维素的溶解体系及废旧棉纤维循环再生研究进展. *纺织学报*, 2025, 46(07): 236-243.
- [2] Li H, Qi L, Li J. Preparation and warmth retention of down fiber grafted with zirconium oxychloride. *J. Eng. Fibers Fabr.* 2017, 12(2): 1-11.
- [3] Majumdar A, Mukhopadhyay S, Yadav R. Thermal properties of knitted fabrics made from cotton and regenerated bamboo cellulosic fibres. *J. Nat. Fibers* 2010, 49(10): 2042-2048.
- [4] Balakrishnan M, Prakash C, Sivamani S. Effect of musa acumianta SAP on thermal comfort properties of cotton finished fabrics. *J. Nat. Fibers* 2021, 19(14): 8092-8100.
- [5] Scacchetti, F. A. P., Soares, G. M. B. Chemical characterization and thermal comfort properties of cotton finished with phase change materials and antimicrobial agents. *Cell. Chem. Technol.* 2019, 53(3-4): 63-71.
- [6] Zhao C, Okada H, Sugimoto R. Chemical modification of cotton by methyl methacrylate via emulsion polymerization. *Polym. J.* 2019, 51(10): 1023-1028.
- [7] 郑云波. 异氰酸酯抗菌改性纤维素无纺布的制备及其性能. *纺织科学研究*. 2023, (11): 55-58.
- [8] Guo J, Du W, Gao Y, Cao Y, Yin Y. Cellulose nanocrystals as water-in-oil Pickering emulsifiers via intercalative modification. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects.* 2017, 529: 634-642.
- [9] Lee K Y, Blaker J J, Murakami R, Heng J, Bismarck A. Phase behavior of medium and high internal phase water-in-oil emulsions stabilized solely by hydrophobized bacterial cellulose nanofibrils. *Langmuir* 2014, 30 (2): 452-460.
- [10] 江雷, 冯琳著. *仿生智能纳米界面材料*. 化学工业出版社, 2007 年.