

文章编号: 1008-9357(2025)06-0545-08

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20250623001

相变微胶囊基 Lyocell 纤维的制备及性能

谢云涛, 吴金哲, 李 凯, 张慧慧, 姚 响, 杨革生, 张耀鹏
(东华大学材料科学与工程学院, 先进纤维材料全国重点实验室, 上海 201620)

摘要: 将相变微胶囊(PCM)与纤维素纺丝液共混,采用干喷湿纺技术制备出一系列不同 PCM 添加量(质量分数)的相变 Lyocell 纤维。采用场发射扫描电镜、红外光谱仪、纤维强度仪、差示扫描量热仪等分析了 PCM 添加量对纤维性能的影响。结果表明:PCM 均匀分散于纤维中;随着 PCM 添加量的增加,纤维表面越粗糙,纤维的断裂强度下降、断裂伸长率提高,纤维焓值增加,并且有较好的热循环稳定性。当 PCM 的添加量为 30% 时,纤维断裂强度为 2.98 cN/dtex,熔融焓为 30.1 J/g,结晶焓为 31.9 J/g。染色结果表明:与不含 PCM 的纤维相比,添加量为 30% 的纤维吸色率与固色率均出现下降,但仍具有非常好的染色性能。

关键词: 纤维素; 相变 Lyocell 纤维; 相变微胶囊; 焓值; 热循环稳定性

中图分类号: TQ341

文献标志码: A

Preparation and Properties of Phase Change Microcapsule-Based Lyocell Fibers

XIE Yuntao, WU Jinzhe, LI Kai, ZHANG Huihui, YAO Xiang, YANG Gesheng, ZHANG Yaopeng
(State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: A series of phase change Lyocell fibers with different phase change microcapsule (PCM) addition amounts (mass fractions) were prepared by blending PCMs with cellulose spinning liquid via dry-jet wet-spinning technology. The influence of the PCM addition amount on properties of the fibers was analyzed using field-emission scanning electron microscopy, infrared spectrometry, fiber strength meter, and differential scanning calorimetry. The results showed that PCM was uniformly dispersed in the fibers. With the increase of PCM addition amount, the fiber surface became rougher, the fiber breaking strength decreased, and elongation at break, enthalpy, and thermal cycling stability all increased. At a PCM addition amount of 30%, the fiber exhibited a breaking strength of 2.98 cN/dtex, a melting enthalpy of 30.1 J/g, and a crystallization enthalpy of 31.9 J/g. Dyeing tests revealed that, compared to the pure Lyocell fiber (without PCM), the fiber with 30% PCM addition amount exhibited lower dye uptake and fixation rates. Nevertheless, it still had excellent dyeing performance.

Key words: cellulose; phase change Lyocell fiber; phase change microcapsule; enthalpy; thermal cycle stability

收稿日期: 2025-06-23

作者简介: 谢云涛(2000—), 男, 山东济南人, 硕士生, 主要研究方向为纤维素材料。E-mail: xieyuntao@126.com

通信联系人: 杨革生, E-mail: gsyang@dhu.edu.cn

引用格式: 谢云涛, 吴金哲, 李 凯, 张慧慧, 姚 响, 杨革生, 张耀鹏. 相变微胶囊基 Lyocell 纤维的制备及性能 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(6): 545-552.

Citation: XIE Yuntao, WU Jinzhe, LI Kai, ZHANG Huihui, YAO Xiang, YANG Gesheng, ZHANG Yaopeng. Preparation and Properties of Phase Change Microcapsule-Based Lyocell Fibers [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(6): 545-552.

Lyocell 纤维是将纤维素直接溶解在 *N*-甲基吗啉-*N*-氧化物(NMMO)中再采取干湿法纺丝制得的再生纤维素纤维^[1,2],具有较高的强度、良好的悬垂性以及真丝的手感、光泽^[3,4]。与其他再生纤维素纤维的生产工艺(黏胶工艺、铜氨工艺)相比, Lyocell 纤维生产工艺简单、绿色环保、溶剂回收率高^[5],但在发展过程中面临生产成本高、能耗高等问题。开发功能性 Lyocell 纤维可以大大提高纤维附加值,从而缓解 Lyocell 纤维发展遇到的困难,目前已有许多抗菌^[6,7]、阻燃^[8,9]、原液着色^[10] Lyocell 纤维的相关研究。近年来,相变 Lyocell 纤维作为一种智能调温功能纤维也受到了广泛关注。

热储能材料主要分为显热储能材料、潜热储能材料、热化学储能材料^[11],其中潜热储能材料即相变材料,因储能密度较高而得到广泛应用^[12]。相变材料能够在自身相态转变时进行吸热和放热^[13],由此实现温度调控和热能储存。绝大多数相变材料为固-液相变材料,吸收热量时会由固态转变为液态,此类相变材料在应用时会面临泄漏风险^[14,15]及腐蚀风险,这限制了该类相变材料的应用。因此,研究人员通过物理吸附、化学接枝等方法解决相变材料相变过程液相泄漏问题,提高相变材料的形状稳定性^[16]。

相变纤维是将相变材料与纤维相结合,当环境温度剧烈变化时,纤维通过吸收或放出热量减少温度变化带来的冲击。相变纤维的生产制备主要有相变微胶囊(PCM)共混法^[17]、同轴纺丝方法^[18]、聚合物相变材料接枝再纺丝法^[19]等策略。其中,相变微胶囊共混法是将相变微胶囊与纺丝液按比例混合再纺丝,由于操作简单被广泛应用于纤维改性。当相变微胶囊嵌入纤维制成纺织服装后,这些纤维可以通过及时吸收或释放热量来调节人体与周围环境的热量交换,避免人体过热或过冷^[20]。张晨曦等^[21]利用相变微胶囊制备了相变调温 Lyocell 纤维,提高相变微胶囊添加量和提高纤维纤度都可以提高纤维焓值,同时会降低纤维力学性能。Chen 等^[17]使用 Pickering 乳液制备了相变微胶囊,再以物理共混方式制备了相变微胶囊质量分数分别为 10%、20% 的 Lyocell 纤维,相应焓值分别为 11.64、21.07 J/g,并表现出较好的耐洗性和热循环性。然而,相变微胶囊的加入对溶剂回收以及纤维服用性能影响的研究尚鲜见报道。

相变微胶囊共混法适用于大多数纤维的生产,当相变温度范围为 18~35 °C 的 PCM 掺入纤维织物后可调节体表温度^[22]。本文先将 PCM 均匀分散于 NMMO 中,再与纤维素混合溶解制备出均匀的纺丝液,并通过干喷湿纺技术制备了相变 Lyocell 纤维,讨论了 PCM 对 Lyocell 纤维可纺性、结构以及性能的影响,对纤维服用性能、纺丝溶剂回收问题进行分析,从而开发了具有温度调节功能的纤维。通过共混方法制备相变 Lyocell 纤维简单可行,制备的纤维在智能调温服装领域如智能健康内衣以及高端运动服装等方面具有潜在的应用价值。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

棉浆:聚合度 550,甲种纤维素的质量分数(w)为 95%,湖北金环新材料科技有限公司;PCM:固含量 40%,北京宇田相变储能科技有限公司;NMMO 水溶液: $w=50%$,印度 Indo Amines 公司;没食子酸丙酯:化学纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水:实验室自制。

1.2 实验步骤

图 1 所示为相变 Lyocell 纤维的制备流程图。首先,将 $w=50%$ 的 NMMO 水溶液置于旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂 RE-3000A 型)中,添加少量没食子酸丙酯作为稳定剂,真空减压蒸馏至 NMMO 的质量分数为 74%。接着,将不同量的 PCM 乳液超声 2 min 后,加入到 NMMO 水溶液中搅拌均匀并超声 1 min,制成均匀的 PCM/NMMO 分散液。然后,将棉浆与 PCM/NMMO 分散液混合,在 85 °C 烘箱里充分溶胀 30 min,再转移至溶解釜中进行加热、真空减压蒸馏,直至得到均匀的纺丝溶液(纤维素质量分数为 9.5%)。最后,经过自制的干喷湿纺装置制备出相变 Lyocell 纤维,纺丝速率为 100 m/min。当

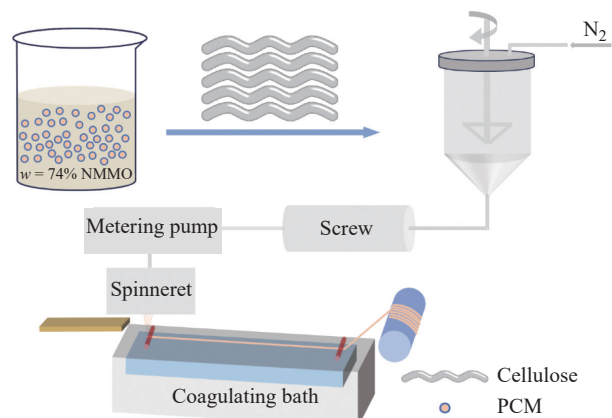


图 1 相变 Lyocell 纤维的制备流程图

Fig. 1 Flowchart of preparation of phase change Lyocell fibers

PCM 的添加量(质量分数)分别为 0、10%、20%、30%、40% 时,对应的纤维分别命名为 LF0、LF10、LF20、LF30、LF40。

1.3 测试与表征

1.3.1 PCM 形貌及其在 NMMO 中的稳定性 将 PCM 乳液通过高速离心机(上海卢湘仪离心机仪器有限公司 TG16A 型)进行分离,并用去离子水多次离心洗涤,得到 PCM 样品。将减压蒸馏得到的 $w=87\%$ 的 NMMO 水溶液与 PCM 乳液混合后于 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 鼓风式烘箱(爱斯佩克环境仪器有限公司 LC-233 型)中存放 1 h,然后通过高速离心机将 PCM 与 NMMO 分离,并用去离子水多次洗涤 PCM,确保 NMMO 去除干净,得到经 $w=87\%$ 的 NMMO 水溶液处理后的 PCM 样品。样品经去离子水分散后滴加至导电胶,并贴在样品台上,经干燥处理后,采用扫描显微镜(SEM, 日本日立公司 SU8010 型)对 PCM 进行表观形貌表征。

1.3.2 纤维的形貌 Lyocell 纤维经过干燥处理后,通过导电胶贴在样品台上;另外使用哈氏切片器对纤维切片,切片贴于样品台上,采用扫描显微镜对空白纤维、相变纤维的表面及截面形貌进行表征。

1.3.3 纤维的化学结构 采用红外光谱仪(FT-IR, 美国赛默飞世尔科技公司 Nicolet iS50 型)衰减全反射方法(ATR)对干燥后的 PCM、LF0、LF30 进行扫描,扫描范围为 $4000\sim 600\text{ cm}^{-1}$,观察 PCM 与纤维素之间的相互作用以及 Lyocell 纤维的化学结构是否发生变化。

1.3.4 纤维的力学性能 采用纤维细度仪(东华大学 XD-1 型)、纤维强度仪(东华大学 XQ-1 型)测试纤维的断裂强度和断裂伸长率。夹持距离为 20 mm,拉伸速率为 5 mm/min ,每个样品测试 20 根单丝取平均值。

1.3.5 纤维的热性能 采用差示扫描量热仪(DSC, 美国 TA 公司 Q20 型)测试 PCM 及纤维的焓值,取干燥后的 PCM、纤维样品 $5\sim 10\text{ mg}$,升、降温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$,温度为 $-10\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$,保温时间 3 min,测试模式为升降-升,氮气气氛,氮气流量为 50 mL/min 。

将 LF20、LF40 分别置于冰箱($0\text{ }^\circ\text{C}$)、烘箱($40\text{ }^\circ\text{C}$)各 10 min 为 1 次循环,分别循环 10 次、50 次,通过差示扫描量热仪(美国 TA 公司 Q20 型)测试经循环后的纤维样品,表征纤维的热循环稳定性。

1.3.6 纤维的染色性能 参考国家标准 GB/T 2391—2024,采用活性蓝 194 对 LF0、LF30 两种纤维进行染色,染色所需试剂为:活性蓝 194(染色深度: 1% (OWF: 染料与纤维的质量比))、 Na_2SO_4 (60 g/L)、 Na_2CO_3 (20 g/L)、净洗剂 6501(1 g/L),染色工艺如图 2 所示。其中染色浴比(纤维与染液的质量比)为 1:10,皂煮浴比(纤维与皂液的质量比)为 1:25。

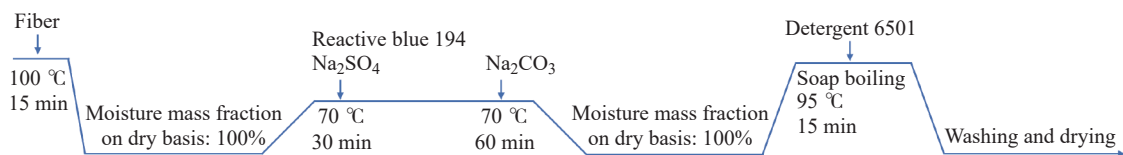


图 2 Lyocell 纤维的染色工艺
Fig. 2 Dyeing process of Lyocell fibers

采用紫外-可见光分光光度计(日本 Shimadzu 公司 UV2600 型)扫描标准染液的最大吸收波长处,以水为空白溶液,分别测定标准染液、染色残液、标准皂液和皂洗残液的吸光度,通过式(1、2)分别计算纤维的吸色率(E)和固色率(F)。

$$E = \left(1 - \frac{A_2 n_2}{A_1 n_1}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_1 、 A_2 分别为标准染液、染色残液的吸光度; n_1 、 n_2 分别为标准染液、染色残液的稀释倍数。

$$F = E - \frac{A_4 n_4}{A_3 n_3} \times 100\% \quad (2)$$

式中: A_3 、 A_4 分别为标准皂液、皂煮残液的吸光度; n_3 、 n_4 分别为标准皂液、皂煮残液的稀释倍数。

1.3.7 纺丝凝固浴 将收集到的纺丝凝固浴与 $w=50\%$ 的 NMMO 水溶液分别置于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中浓缩,然后用红外光谱仪扫描,扫描范围为 $4000\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 PCM 形貌及其在溶剂中的稳定性

PCM 经 NMMO 水溶液 ($w=87\%$) 处理前后的表面形貌如图 3(a, b) 所示。由图 3(a) 可以看出, PCM 形貌规整、球体完整, 几乎不存在破损。经过 $w=87\%$ 的 NMMO 水溶液处理后, PCM 仅出现少量破损, 整体保持处理前的原貌(图 3(b))。证明在高温及高浓度 NMMO 水溶液下 PCM 壳层不会发生溶解, 对后续共混纺丝的影响较小。

进一步使用 Image J 软件对 PCM 粒径进行统计, 结果如图 3(c) 所示。PCM 粒径集中在 $0.3\sim 1.1\ \mu\text{m}$, 平均粒径(\bar{D})为 $0.795\ \mu\text{m}$ 。通常情况下, Lyocell 纤维直径在 $13\ \mu\text{m}$ 左右, PCM 与 Lyocell 纤维的直径比约为 $1:16$, 因此, 在合适的添加量范围内对纤维的纺丝影响较小。

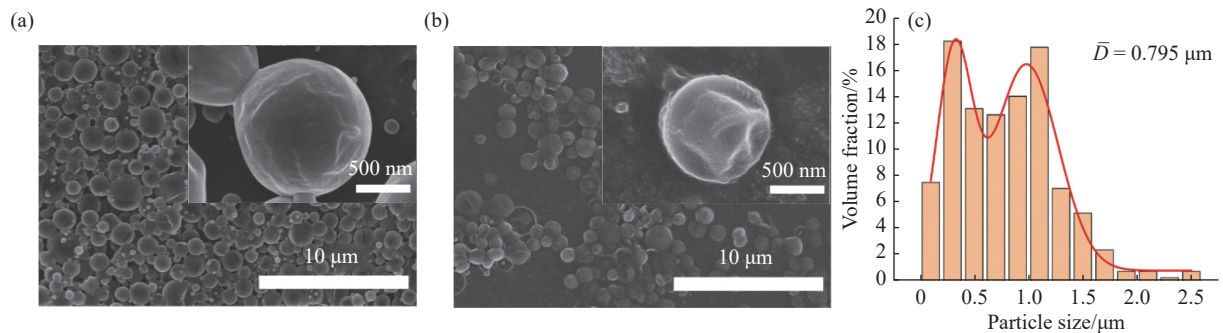


图 3 PCM 经 $w=87\%$ 的 NMMO 水溶液处理(a)前(b)后的 SEM 照片;(c)PCM 的粒径分布

Fig. 3 SEM images of PCM (a) before and (b) after treatment with $w=87\%$ NMMO aqueous solution; (c) Particle size distribution of PCM

2.2 纤维的形貌

不同 PCM 添加量的 Lyocell 纤维的表面形貌如图 4 所示。从图 4(a~e) 纤维的表面照片可以看出, 随着 PCM 添加量的增加, 表面形貌越粗糙, 说明 PCM 成功镶嵌于 Lyocell 纤维上, 此外, 可以观察到纤维表面的 PCM 由原来的圆球形变为椭球形, 这可能是纤维成形过程对 PCM 产生拉伸作用, PCM 沿纤维轴线方向发生形变, 并且 PCM 可以承受纤维成形时受到的牵伸力, 几乎没有发生破裂。从图 4(f, g) 纤维的截面照片可知, 将 PCM 加入 Lyocell 纤维后, 纤维截面出现许多分布较为均匀的孔洞, 这些孔洞为 PCM 在纤维内部的位置, 说明 PCM 在纤维中分布均匀。

2.3 纤维的化学结构

PCM、LF0、LF30 纤维的红外光谱如图 5 所示。LF0 主要表现为纤维素的红外特征峰, $3376\ \text{cm}^{-1}$ 附近的强吸收峰为 O—H 的拉伸振动, 2896 、 $1429\ \text{cm}^{-1}$ 处分别为 CH、 CH_2 振动吸收峰^[23, 24], $1057\ \text{cm}^{-1}$ 处为 C—O 振动

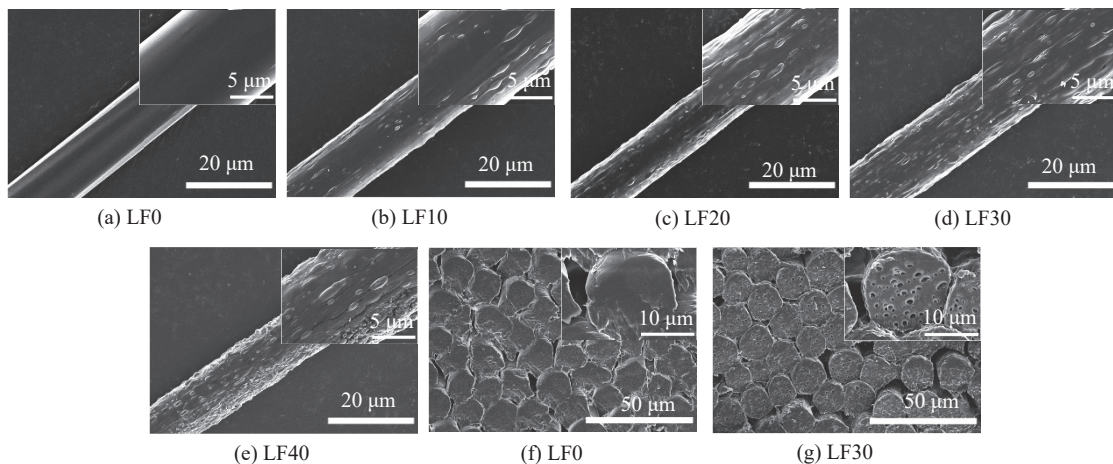


图 4 Lyocell 纤维(a~e)表面及(g, f)截面的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of the (a—e) surface and (g, f) cross-section of Lyocell fibers

吸收峰^[25], 1 642 cm^{-1} 处为结合水吸收峰。与 LF0 相比, LF30 分别在 2 955、2 916、2 850、1 470 cm^{-1} 处产生了额外的红外吸收峰, 与 PCM 的吸收峰基本一致, 没有发生明显的偏移, 表明 PCM 与纤维素之间并未发生化学反应, 两者之间仅为物理相互作用。

2.4 纤维的力学性能

不同 PCM 添加量的 Lyocell 纤维的断裂强度和断裂伸长率如图 6 所示。从图 6 可以看出, 纤维素与 PCM 共混纺制 Lyocell 纤维后, 断裂强度有所下降, 而断裂伸长率有所上升。这可能是由于 PCM 掺入后, 纤维表面及内部存在缺陷(图 4), 随着 PCM 添加量增多, 纤维断裂强度逐渐降低。当 PCM 添加量为 30% 时, 纺丝稳定性、纤维连续性下降, 断裂强度为 2.98 cN/dtex, 与不添加 PCM 的纤维相比, 下降了 25.5%。PCM 掺入后明显提升了断裂伸长率, 这可能与 PCM 外壳材料有关, 由图 4 可知, PCM 在纤维上呈现椭球形, 说明 PCM 外壳材料可能为某种弹性材料, 纤维被拉伸时, PCM 可以起到弹性缓冲作用, 而 LF0 中没有 PCM 的弹性缓冲, 因此断裂伸长率最小, 然而, 当 PCM 的添加量达到 40% 时, 断裂伸长率出现下降。因此, 结合纤维的断裂强度和断裂伸长率, PCM 添加量控制在 0~30% 为宜。

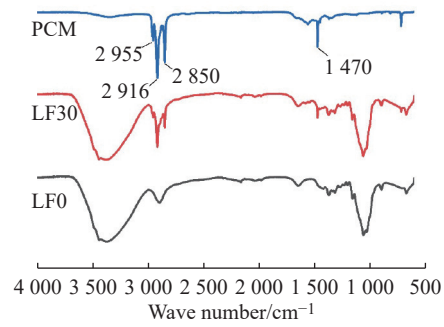


图 5 PCM 及 Lyocell 纤维的红外光谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of PCM and Lyocell fibers

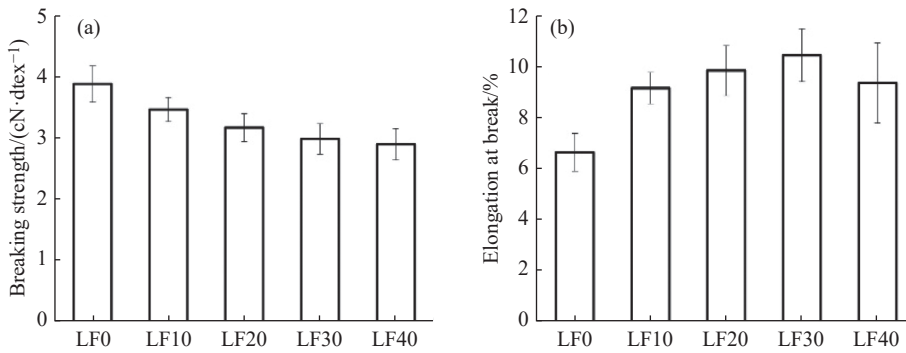


图 6 相变 Lyocell 纤维的(a)断裂强度及(b)断裂伸长率

Fig. 6 (a) Breaking strength and (b) elongation at break of phase change Lyocell fibers

2.5 纤维的热性能

不同 PCM 添加量的 Lyocell 纤维的 DSC 曲线如图 7 所示, 表 1 列出了相应的 DSC 参数。由图 7、表 1 可知, 随着 PCM 添加量增多, 纤维的熔融焓 (ΔH_m) 和结晶焓 (ΔH_c) 逐渐增加, 熔融温度 (T_m) 与结晶温度 (T_c) 几乎保持不变。相变纤维的实际焓值与理论焓值相当, 进一步说明 PCM 在纺丝过程中破损率很低, Lyocell 纤维的纺丝条件对 PCM 的结构稳定性影响较小。当 PCM 添加量分别为 30%、40% 时, 纤维熔融焓分别为 30.1、

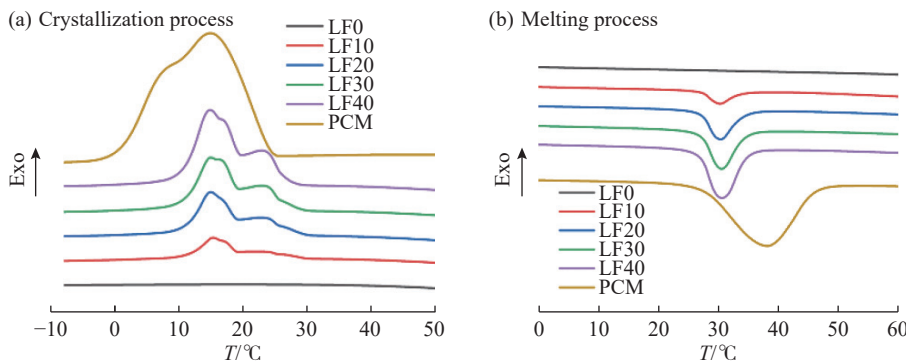


图 7 PCM 及 Lyocell 纤维的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of PCM and Lyocell fibers

42.5 J/g, 结晶焓分别为 31.9、43.3 J/g, 具备较好的相变调温能力。

LF20、LF40 纤维的 DSC 曲线如图 8 所示。表 2 列出了 LF20、LF40 纤维经冷热循环后的 DSC 参数。LF20 纤维经历 10 次和 50 次循环后焓值并未出现明显降低, 具备很好的热循环稳定性。然而, LF40 纤维经历 10 次和 50 次循环后焓值出现一定程度的降低, 这是因为在制备纤维素纺丝液时, PCM 的添加量过多。由于 PCM 易出现一定的破损, 导致相变材料泄露, 相变材料在冷热循环时与纤维分离, 从而导致焓值降低。

表 1 PCM 及 Lyocell 纤维的 DSC 参数

Table 1 DSC parameters of PCM and Lyocell fibers

Sample	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PCM	38.2	111.7	14.9	110.7
LF10	29.7	10.4	15.0	10.3
LF20	30.4	23.4	14.9	24.1
LF30	30.6	30.1	14.9	31.9
LF40	30.6	42.5	14.9	43.3

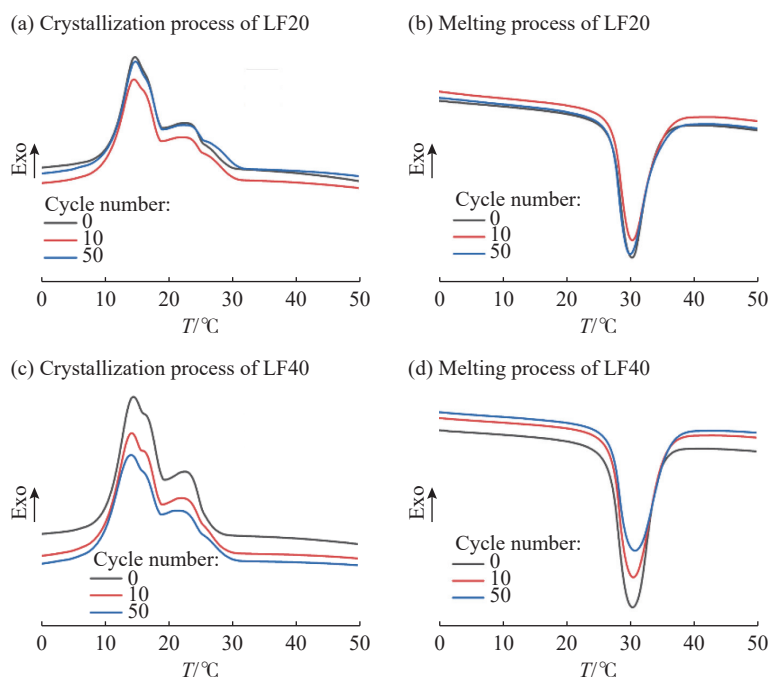


图 8 LF20、LF40 纤维的 DSC 曲线

Fig. 8 DSC curves of LF20 and LF40 fibers

表 2 LF20、LF40 纤维经冷热循环后的 DSC 参数

Table 2 DSC parameters of LF20 and LF40 fibers after cold and hot cycles

Sample	Cycle number	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
LF20	0	30.4	23.4	14.9	24.1
LF20	10	30.4	23.1	14.7	23.6
LF20	50	30.1	23.0	14.9	23.5
LF40	0	30.6	42.5	14.9	43.3
LF40	10	30.7	39.6	14.6	38.9
LF40	50	31.0	38.0	14.5	36.1

2.6 纤维的染色性能

采用活性蓝 194 对 Lyocell 纤维进行染色, 活性染料上的活性基团可与纤维素形成共价键^[26]。图 9(a、b) 所示为 LF0、LF30 纤维染色前后对比图, Lyocell 纤维经过 PCM 共混后吸色率和固色率均有一定程度的下降(图 9(c)), 这可能是 PCM 对活性染料与纤维素之间共价反应有一定影响, 活性染料与纤维素结合的能力下降。LF30 在吸色率、固色率下降的情况下仍保持较高水平, 具有较好的染色性能。

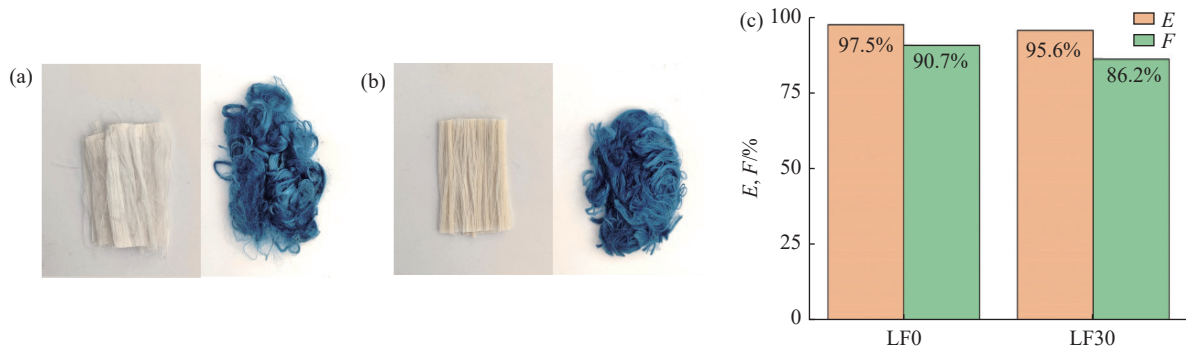


图9 (a)LF0与(b)LF30纤维染色对比;(c)LF0与LF30纤维吸色率及固色率

Fig. 9 Comparison of (a) LF0 and (b) LF30 fiber dyeing; (c) Dye uptake rate and fixation rate of LF0 and LF30 fiber

2.7 纺丝凝固浴

LF20纤维的纺丝凝固浴、PCM以及 $w=50\%$ 的NMMO水溶液的红外光谱如图10所示。LF20纤维的纺丝凝固浴与 $w=50\%$ 的NMMO水溶液特征峰保持一致,没有出现PCM特征峰,初步说明在纺丝过程中PCM及相变材料没有混入凝固浴中,不会对Lyocell纤维纺丝凝固浴中NMMO的回收产生影响。

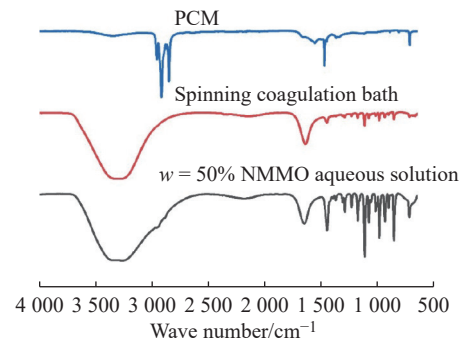


图10 纺丝凝固浴、PCM、 $w=50\%$ 的NMMO水溶液的FT-IR谱图

Fig. 10 FT-IR spectra of the spinning coagulation bath, PCM and $w=50\%$ NMMO aqueous solution

3 结论

(1)将PCM与纤维素共混成功制备了一系列相变Lyocell纤维,随着PCM添加量的增加,Lyocell

纤维的断裂强度下降、断裂伸长率上升,纤维的熔融焓与结晶焓增加,相变调温能力提高。LF30纤维的熔融焓为 30.1 J/g ,结晶焓为 31.9 J/g ,且相变温度与人体体温相符合,具有较好的循环稳定性。

(2)与未添加PCM的Lyocell纤维相比,相变Lyocell纤维的吸色率与固色率略有下降,但仍具有良好的染色性能。此外,纺丝凝固浴与NMMO水溶液红外吸收特征峰保持一致,没有出现PCM特征吸收峰,说明微胶囊的加入不会对NMMO回收造成影响。

参考文献:

- [1] JADHAV S, LIDHURE A, THAKRE S, GANVIR V. Modified Lyocell process to improve dissolution of cellulosic pulp and pulp blends in NMMO solvent [J]. *Cellulose*, 2021, 28(2): 973-990.
- [2] SHEN H, SUN T Y, ZHOU J P. Recent progress in regenerated cellulose fibers by wet spinning [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2023, 308(10): 2300089.
- [3] QUINTANA E, VALLS C, RONCERO M B. Dissolving-grade pulp: A sustainable source for fiber production [J]. *Wood Science and Technology*, 2024, 58(1): 23-85.
- [4] ZHANG Q Y, LIU X H, REN Y L, LI Y S. Phosphorated cellulose as a cellulose-based filler for developing continuous fire resistant Lyocell fibers [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 368: 133242.
- [5] ROSENAU T, POTTHAST A, SIXTA H, KOSMA P. The chemistry of side reactions and byproduct formation in the system NMMO/cellulose (Lyocell process) [J]. *Progress in Polymer Science*, 2001, 26(9): 1763-1837.
- [6] SONG J, LONG F Q, SHI Y F, CAO L L. Lyocell fiber modified with Schiff base-Cu(II) reaction and its excellent antimicrobial properties [J]. *Cellulose*, 2022, 29(9): 5325-5338.
- [7] EDGAR K J, ZHANG H H. Antibacterial modification of Lyocell fiber: A review [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 250: 116932.
- [8] ZHANG Q Y, CHEN J, LI D, SUN L, REN Y L, CHENG C Z, LIU X H. Simultaneous enhancement of mechanical strength and flame retardancy of lyocell fiber via filling fire-resistant cellulose-based derivative [J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 199:

116757.

- [9] YANG G S, PENG K, ZHANG H H, SONG X J, ZHOU Y, SHAO H L. Structure and properties of flame-retardant Lyocell fibers prepared by blending method [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2022, 62(10): 3476-3486.
- [10] WANG S, ZHANG H H, LI K, XIE Y T, YAO X, ZHANG Y P, YANG G S. Spun-dyed Lyocell fiber prepared from pulp modified by reactive dye [J]. *Industrial Crops and Products*, 2024, 220: 119238.
- [11] ALVA G, LIU L K, HUANG X, FANG G Y. Thermal energy storage materials and systems for solar energy applications [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 68: 693-706.
- [12] AFTAB W, USMAN A, SHI J M, YUAN K J, QIN M L, ZOU R Q. Phase change material-integrated latent heat storage systems for sustainable energy solutions [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(8): 4268-4291.
- [13] WANG G, TANG Z D, GAO Y, LIU P P, LI Y, LI A, CHEN X. Phase change thermal storage materials for interdisciplinary applications [J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(11): 6953-7024.
- [14] USMAN A, XIONG F, AFTAB W, QIN M L, ZOU R Q. Emerging solid-to-solid phase-change materials for thermal-energy harvesting, storage, and utilization [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(41): 2202457.
- [15] 肖昌仁, 朱胜天, 张国庆, 杨晓青. 功能高分子在相变蓄热材料中的应用研究进展 [J]. *功能高分子学报*, 2021, 34(4): 336-351.
- XIAO C R, ZHU S T, ZHANG G Q, YANG X Q. Application research progress of functional polymers in phase change thermal storage materials [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2021, 34(4): 336-351.
- [16] ZHANG Q, YU K Y, PAN Y S, LI J W, QU Q D, PAN S, LIU Y S. Encapsulation and functionalization strategies of organic phase change materials in medical applications [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2024, 149(10): 4333-4366.
- [17] CHEN Y B, CUI S Q, JIN H, YANG C L, WANG B J, MAO Z P, FENG X L, ZHANG Y M, SUI X F, XU H. Fabrication of phase change microcapsules with controllable size via regenerated nanochitin stabilized Pickering and their applications for lyocell fiber [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 655: 130308.
- [18] LI X X, LI Q, HU J, LI R R, LIN J Y, LIU Y Q. Core-sheath phase change fibers via coaxial wet spinning for solar energy active storage [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 247: 110346.
- [19] LIU H Q, ZHANG X Y, ZHANG S H, KOU Y, FU H C, ZHOU F, WU Z S, SHI Q. Intrinsically flexible phase change fibers for intelligent thermal regulation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(40): e202408857.
- [20] MEHLING H, BRÜTTING M, HAUSSMANN T. PCM products and their fields of application: An overview of the state in 2020/2021 [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 51: 104354.
- [21] 张晨曦, 李婷, 程春祖, 程敏, 张明明. 微胶囊法相变调温 Lyocell 纤维的制备与性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2023, 51(2): 100-104.
- ZHANG C X, LI T, CHENG C Z, CHENG M, ZHANG M M. Study on the preparation and performance of phase-changing and temperature-regulating Lyocell fiber made with microcapsule method [J]. *New Chemical Materials*, 2023, 51(2): 100-104.
- [22] YANG J, ZHOU Y C, YANG L Y, FENG C P, BAI L, YANG M B, YANG W. Exploring next-generation functional organic phase change composites [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(28): 2200792.
- [23] SHATERI-KHALILABAD M, YAZDANSHENAS M E. Preparation of superhydrophobic electroconductive graphene-coated cotton cellulose [J]. *Cellulose*, 2013, 20(2): 963-972.
- [24] HUANG M R, LI S, LI X G. Longan shell as novel biomacromolecular sorbent for highly selective removal of lead and mercury ions [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(10): 3534-3542.
- [25] HUANG M R, LI X G. Synthesis of liquid crystalline triheptyl cellulose and its blend thin-film composite membrane for air separation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 54(4): 463-468.
- [26] 胡玲玲. 双-氯均三嗪活性染料高温染色行为研究 [D]. 江苏无锡: 江南大学, 2016.
- HU L L. Study on high-temperature dyeing behaviors of bis(monochloro-s-triazine) reactive dyes [D]. Wuxi, Jiangsu: Jiangnan University, 2016.

(责任编辑: 刘亚萍)