

基于多重氢键结构的纤维素纳米纤维/聚苯并恶嗪-聚乙烯醇 双网络气凝胶的制备与表征

刘恩文^{1,2} 吴智慧^{1,2*}

(1. 南京林业大学家居与工业设计学院, 南京 210037; 2. 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心, 南京 210037)

摘 要: 利用物理交联的多氢键结构, 首次通过“一锅法”成功制备了纤维素纳米纤维/聚苯并恶嗪-聚乙烯醇(CNFs/ PBZ-PVA)双网络杂化气凝胶。将 CNFs-PVA 网络的刚性和 PBZ-PVA 网络的弹性相结合, 获得了力学性能和回弹性平衡的双网络气凝胶结构。实验结果表明; (1) 在微观结构方面, 发现 CNFs-PVA (纤维堆叠) 和 PBZ-PVA (不均匀) 的孔隙结构是导致两者力学性能较差的主要原因, 而 CNFs/ PBZ-PVA 具有规则的蜂窝网络结构, 孔隙分布均匀(10 ~ 40 μm), 孔隙率在 97%以上, 密度为 0.07g/cm³。化学分析表明, CNFs-PVA 和 PBZ-PVA 网络通过引入长链 PBZ 分子, 并以聚乙烯醇为中间载体进行物理交联, 形成了致密、均匀多孔、具有多个氢键的气凝胶结构。(2) 在力学性能方面, CNFs/ PBZ-PVA 气凝胶材料表现出优异的回弹性, 在 60%压缩变形后迅速恢复, 并表现出抗疲劳性能(30 次压缩循环后恢复率仍然可保持在 95%以上)。此外, 在液氮(-196℃)处理后, 其回弹性保持不变, 克服了传统纳米纤维素基气凝胶材料回弹性差、易碎性差的缺点。有趣地是, 在极端酸性或碱性条件下, 杂化气凝胶表现出优异的化学稳定性, 扩大了其在极端条件下的潜在应用。(3) 在热稳定方面, PBZ 分子链的引入, 使得 CNFs/ PBZ-PVA 在较高温度阶段(200-500℃)的热分解速率变小(热分解温度提高约 60℃), 而 CNFs-PVA 气凝胶热分解速率较快的原因之一是单一氢键的作用力的弱小。多重氢键的结构使 CNFs/ PBZ-PVA 在加热板上具有显著的隔热性能, 比 CNFs-PVA 气凝胶表面温度降低了 1.1-7.3℃。此外, 其导热系数低至 0.057 W/(m·K))以及具有潜力的自熄性能(点燃后约 4s 自熄灭), 使其成为某些特殊环境下有前途的隔热材料。

关键词: 纤维素纳米纤维; 聚苯并恶嗪; 气凝胶; 隔热; 力学性能

Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers/Polybenzoxazine–Poly(vinyl alcohol) Double Network Aerogel Based on Multiple Hydrogen Bond Structure

Abstract: A cellulose nanofiber/polybenzoxazine-polyvinyl alcohol (CNFs/ PBZ-PVA) dual-network hybrid aerogel was fabricated for the first time by a "one-pot method" exploiting the physically cross-linked polyhydrogen bond structure. By integrating the rigidity of the CNFs-PVA network with the elasticity of the PBZ-PVA network, a dual-network aerogel structure with a balanced mechanical property and resilience was achieved. The experimental results demonstrate that: (1) Concerning the microstructure, it is revealed that the pore structure of CNFs-PVA (fiber stacking) and PBZ-PVA (uneven) is the main cause for their inferior mechanical properties, while CNFs/ PBZ-PVA possesses a regular cellular network structure, uniform pore distribution (10 ~ 40 μm), and a porosity exceeding 97%. The density is 0.07g/cm³. Chemical analysis indicates that CNFs-PVA and PBZ-PVA networks form dense and uniform porous aerogels with multiple hydrogen bonds by introducing long-chain PBZ molecules and using

基金项目: 国家重点研发计划专项课题“木门生产过程数字化协同与大规模定制关键技术及应用”

* 吴智慧为通讯作者

polyvinyl alcohol as the intermediate carrier for physical crosslinking. (2) Regarding mechanical properties, CNFs/PBZ-PVA aerogels exhibit excellent resilience, recover rapidly after 60% compression deformation, and demonstrate fatigue resistance (the recovery rate can remain above 95% after 30 compression cycles). Additionally, after being treated with liquid nitrogen (-196 °C), its resilience remains unaltered, overcoming the drawbacks of traditional nanocellulose-based aerogel materials such as poor resilience and brittleness. Intriguingly, under extremely acidic or alkaline conditions, the hybrid aerogels show excellent chemical stability, expanding their potential applications under extreme circumstances. (3) In terms of thermal stability, the introduction of the PBZ molecular chain leads to a decrease in the thermal decomposition rate of CNFs/PBZ-PVA at a higher temperature stage (200-500°C) (the thermal decomposition temperature increases by approximately 60°C), and one of the reasons for the faster thermal decomposition rate of the CNFS-PVA aerogel is the weak force of a single hydrogen bond. The structure of multiple hydrogen bonds enables CNFs/PBZ-PVA to have significant thermal insulation properties on the heating plate, and the surface temperature of the CNFS-PVA aerogel is reduced by 1.1-7.3°C. Furthermore, its thermal conductivity is as low as 0.057 W/(m·K) and it has the potential of self-extinguishing (about 4s self-extinguishing after ignition), making it a promising thermal insulation material in some special environments.

Key words: soil fauna; mixed modes; community structure; functional group; larch plantations.

1 引言

气凝胶可以作为在保温、隔热领域以及在恶劣环境中的应用等方面中最理想的顶尖材料之一，主要归因于其属于一种超低的质量体积比、高孔隙率、高比表面积三维多孔材料，因此，未来其在航空、生物医疗、军事、工业建筑、能源转化等行业中仍然具有巨大的应用潜力¹。根据气凝胶前驱体的化学成分，主要被分为无机、有机、混合以及复合型气凝胶²。此外，常见的气凝胶包括硅基气凝胶、碳基气凝胶、金属氧化物基气凝胶、聚合物基气凝胶以及近些年来引入的纳米纤维素气凝胶（CAs）等等³。作为气凝胶发展过程中的第三代材料，CAs 相比与常规气凝胶，其具有成本低、来源广、储存简单、良好的生物相容性、容易降解等优点，因此，纳米纤维素基气凝胶在催化、油水分离、吸附、药物运载等应用的研究报道多不胜数⁴。

目前，在 CAs 前驱体的设计中，制备原理包括物理和化学交联⁵。物理交联主要利用一些带有负电荷的反应基团（羧基、羟基、羧甲基、硫酸基以及氨基酸等）与 CNF 表面丰富的活性羟基形成静电排斥作用，此外，CNF 自身也存在分子间以及分子内的氢键和范德华力，最终形成均匀、稳定的分散前驱体⁶。但是，由于是这些氢键、范德华力、静电作用、离子作用等较弱的物理交联作用，因此，纯 CAs 会面临力学性能很差、内部很脆、易碎等缺点⁷。化学交联则采用一些交联剂与 CNFs 表面的羟基形成不可逆的共价键，然而，相比于物理交联，化学交联需要更多的处理步骤和成本⁸。因此，物理交联是现阶段 CAs 的突破方向，研究人员已经将石墨烯、粘土、聚乙烯醇、Mxenes、壳聚糖等材料引入至聚合物网络中，并且制备出机械性能表现优良的 CAs⁹。其中，PVA 作为一种具有良好的生物相容性、可降解性、水溶性以及无毒的链状聚合物，其表面的氢键通常与 CNFs 相互作用成稳定的气凝胶前驱体，这对于纳米纤维素基气凝胶网络结构的稳定和骨架完整具有明显的提升作用¹⁰⁻¹¹。但其由于原子组成的限制以及氢键作用力的单一，其压缩-回弹性能以及耐热性能往往表现不佳，因此，调控或者增强氢键作用力可以作为改善复合材料的一种有效手段¹²⁻¹³。例如，Cao 等人¹⁴在最近的报道中，通过改变交联剂的类型，从而改善氢键强度，并对 CAs 的孔隙结构实现了有效的调控。因此，如何有效地增强或者调控纯 CAs 的氢键强度是目前纤维素的研究重点，以此来扩大纳米纤维素基气凝胶材料的应用领域范围。

相比于常规树脂，苯并噁嗪（BZ）具有机械强度高、导电性良好、保温隔热性好、单体聚合时接近零

收缩以及可以在极端环境中应用等特点¹⁵。自从1973年Schreiber等人报道了BZ开环后的聚苯并噁嗪(PBZ),直到现在,研究人员已经可以从大豆、玉米以及腰果等植物中提取制备原料¹⁶。Devaraju等人¹⁷利用BZ单体设计了一种PBZ-SiO₂气凝胶材料,该材料在阻燃、保温方面的性能得到了显著提升,此外,Krishnamoorthy等人¹⁸也报道了类似的气凝胶材料。但是,PBZ自身形成的骨架网络结构的开环时间过长,干燥过程相对繁琐以及溶剂置换过多,并且Malakooti等人¹⁹也报道了该气凝胶的导热率相对较大,其主要作为碳基气凝胶的前驱体或与一些过渡金属配位使用,经常在吸附、光学、催化以及医学方面应用。因此,PBZ复合气凝胶材料作为一种新型聚合物,如何降低其导热率、简化制备步骤、并实现PBZ复合气凝胶在隔热、保温领域中的应用扩展具有现实意义。

本研究提出一种CNFs、PBZ以及PVA交联聚合生成一种基于多重氢键的双网络结构杂化气凝胶的制备方案,多重氢键包括CNF、PVA和PBZ分子间自身的氢键作用力、CNFs表面的醇羟基、PBZ表面的酚羟基与PVA表面醇羟基的不同分子间的氢键作用力。首先,将PBZ引入整个前驱体系中,突破了常规CNFs-PVA气凝胶易碎、回弹性差等机械性能的缺点,达到了具有90%的可压缩性和非常快的形状恢复,实现了稳定的氢键作用的交联效果以及机械性能的提升。其次,通过BZ的开环聚合,将PVA作为中间载体,首次实现了BZ与CNFs间接交联,并且利用PBZ在极端环境(液氮超低温)下的卓越稳定性,结果显示该杂化气凝胶在液氮条件下同样具有高回弹性能,并且还实现耐酸、碱以及王水等的化学稳定特性。最终,PBZ长链的引入伴随着碳骨架结构的增强以及N元素的融入,相比于CAs气凝胶的热稳定性差、易燃等缺点,该多重氢键的双网络杂化气凝胶复合材料表现出卓越的隔热、耐火性能,并且凭借独特的结构优势和各个组分间氢键的协同效应,突出PBZ卓越的性能,这对于拓展PBZ的应用方向具有创新性的探索意义。

2 实验

2.1 材料

苯并噁嗪单体(BZ)由中国四川成都科宜高分子公司提供(双酚A型),纳米纤维素分散液(CNF,8%)购自北京纳维众萃科技有限公司(由MCC通过高压均质法制备成CNF分散液),N-甲基吡咯烷酮购自阿拉丁试剂官网(NMP,分析级),聚乙烯醇(PVA,分析级)购自阿拉丁试剂有限公司,正辛醇(OA,分析级)用作消泡剂,购自中国天津市致远化学试剂有限公司,盐酸(HCl,分析级)购自阿拉丁试剂有限公司,去离子水由实验室纯水机制备所得。

2.2 制备方法

2.2.1 CNF-PVA 气凝胶的制备

将8%的CNF分散液称取5g,加入30ml的去离子水,获取质量分数为1%的CNF分散液。接着把获得分散液在超声乳化机中处理20分钟,随后在分散液中加入2%质量的PVA颗粒,将溶液移至90℃水浴锅中匀速搅拌1h,冷却至常温,常温下继续搅拌2h,并且利用均质机将该凝胶溶液匀速搅拌1h(可利用OA消除气泡)。成化处理后的溶胶经过液氮迅速冷冻处理,然后由冻干机冷冻48h,得到PVA-CNFs气凝胶。

2.2.2 BZ-PVA 气凝胶的制备

首先取适量的BZ单体溶于NMP溶液中,直至BZ单体全部溶解,随后在冰浴的条件下加入适量盐酸,并且搅拌1h,直到溶液由浅黄色变成浅红色。随后配制1%质量分数的PVA水溶液,将开环后的BZ溶液与PVA水溶液在90℃的条件下交联1.5h,等待溶液冷却至室温,利用均质机将该凝胶溶液匀速搅拌1h(可利用OA消除气泡)。搅拌完成的溶液经过液氮迅速冷冻处理,经过冻干机冷冻48h,得到BZ-PVA气凝胶。

2.2.3 CNFs-PVA-PBZ 复合气凝胶的制备

首先称取BZ单体(BZ与CNF质量比为1:2)溶于NMP溶液中,直至BZ单体全部溶解,随后在冰浴的条件下加入适量盐酸并且匀速搅拌1h,直到溶液由浅黄色变成浅红色,获得PBZ聚合物溶液,即命名为溶液A。接着获取质量分数为1%CNF和2%PVA的凝胶前驱体溶液(步骤同上),搅拌至其冷却至室

温, 即命名为溶液 B。最后将溶液 A 和分散液 B 混合并置于 90℃ 水浴锅中搅拌 1.5h, 反应完成的前驱液冷却至室温, 利用均质机将该凝胶溶液匀速搅拌 1h (可利用 OA 消除气泡)。搅拌均匀的溶液经过液氮冷冻, 并冷冻干燥得到 CNF/BZ-PVA 复合气凝胶。

2.3 表征方法

气凝胶的质量和体积分别用电子天平和游标卡尺测量。制备直径为 45 ± 1 mm, 高度为 10 ± 0.5 mm 的样品进行表征。所有样品的表观密度由质量和体积计算, 孔隙率由式(1)计算²⁰:

$$Porosity = \left(1 - \frac{\rho}{w_C \rho_C + w_B \rho_B + w_P \rho_P}\right) \times 100\% \quad (1)$$

ρ 为各样品的密度, w_C 和 ρ_C 为 CNFs 的质量分数和密度, w_B 和 ρ_B 为 BZ 的质量分数和密度, w_P 和 ρ_P 为 PVA 的质量分数和密度。其中, ρ_C 、 ρ_B 、 ρ_P 分别为 1.6 g/cm³、1.18 g/cm³、1.29 g/cm³。

扫描电镜(SEM)实验在真空(0.6 Pa)下进行, 喷涂金层, 并使用日立(日本)Regulus 8100 场发射扫描电镜进行观察。傅立叶变换红外(FT-IR)光谱是用布鲁克(德国)VERTEX 80V 获得的, 其中肉眼可见的样品用 0.8 mg 溴化钾制备成颗粒, 在中红外模式(500-4000 cm⁻¹)和透射模式下进行分析。采用单色 Al - k - α x 射线激发, 在日本岛津 AXIS UltraDLD 仪器上进行 x 射线光电子能谱(XPS)分析。压缩应力-应变测试采用太阳科技- utm2502 型万能机械试验机(中国), 在压缩模式下进行, 传感器为 50 N, 压缩速率为 5 mm·min⁻¹。根据傅里叶热传导方程(公式 2)确定导热系数, 绘制热率曲线, 得到铜盘电压 T_2 下的散热率(即曲线斜率 k_{T2})²¹。

$$\lambda = mc \frac{\Delta T}{\Delta t} \bigg|_{T=T_2} \cdot \frac{h}{T_1 - T_2} \cdot \frac{1}{\pi R^2} \quad (2)$$

λ 为导热系数, m 为散热铜片的重量(0.815 kg), c 为比热容(0.385 J·kg⁻¹·K⁻¹), T_1 为散热铜片的稳定电压值, T_2 为散热铜片的稳定电压值。 $\Delta T/\Delta t$ 为散热率, R 为试件半径²²。

采用 Mettler-Toledo (Switzerland) TGA/DSC1/1600 LF-PTM90611234 热重分析(TGA)和差示扫描量热分析(DSC)曲线。导热率测试采用 HZDH-YFB-4(中国)导热仪, 对铜盘进行加热, 控制散热盘, 达到温度稳定, 测量散热盘的散热率。红外热成像采用 Xi-ST9450a +(中国)仪器(发射率设置为 0.90, 不同材料可调), 加热平台(BY2020, 邦远, 中国)加热范围为 0-400℃。点火器采用手持装置, 火焰中心温度可达 1350℃。

3 结果与讨论

3.1 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶的制备与表征

CNFs/PBZ-PVA 复合气凝胶的制备过程如图 1a 所示。首先, 将苯并恶嗪(BZ)溶解于 NMP 中, 在冰水浴中以盐酸催化开环聚合反应 1h, 合成聚苯并恶嗪(PBZ)。随后, 利用绿色和简单的“一锅法”, 将 PBZ 聚合物、纤维素纳米纤维(CNFs)和聚乙烯醇(PVA)在水浴中进行了一个小时的反应。这导致 CNFs 和 PBZ 与 PVA 之间形成交联结构, 通过物理纠缠和致密结构建立双重网络结构。最后, 将得到的 CNFs/PBZ-PVA 杂化气凝胶用液氮快速冷冻干燥。CNFs、PBZ 和 PVA 的分子链和分子间多重氢键相互作用见图 1b, 由于这三种物质的分子表面存在丰富的羟基, PVA、PBZ 和 CNFs 分子链之间以及 PBZ 和 PVA 之间形成了氢键结构。此外, CNFs/PBZ-PVA 气凝胶中的多个氢键结构, 结合分子链羟基之间的物理纠缠和范德华力, 建立了牢固的连接, 这些相互作用显著地促进了气凝胶的特殊机械性能。

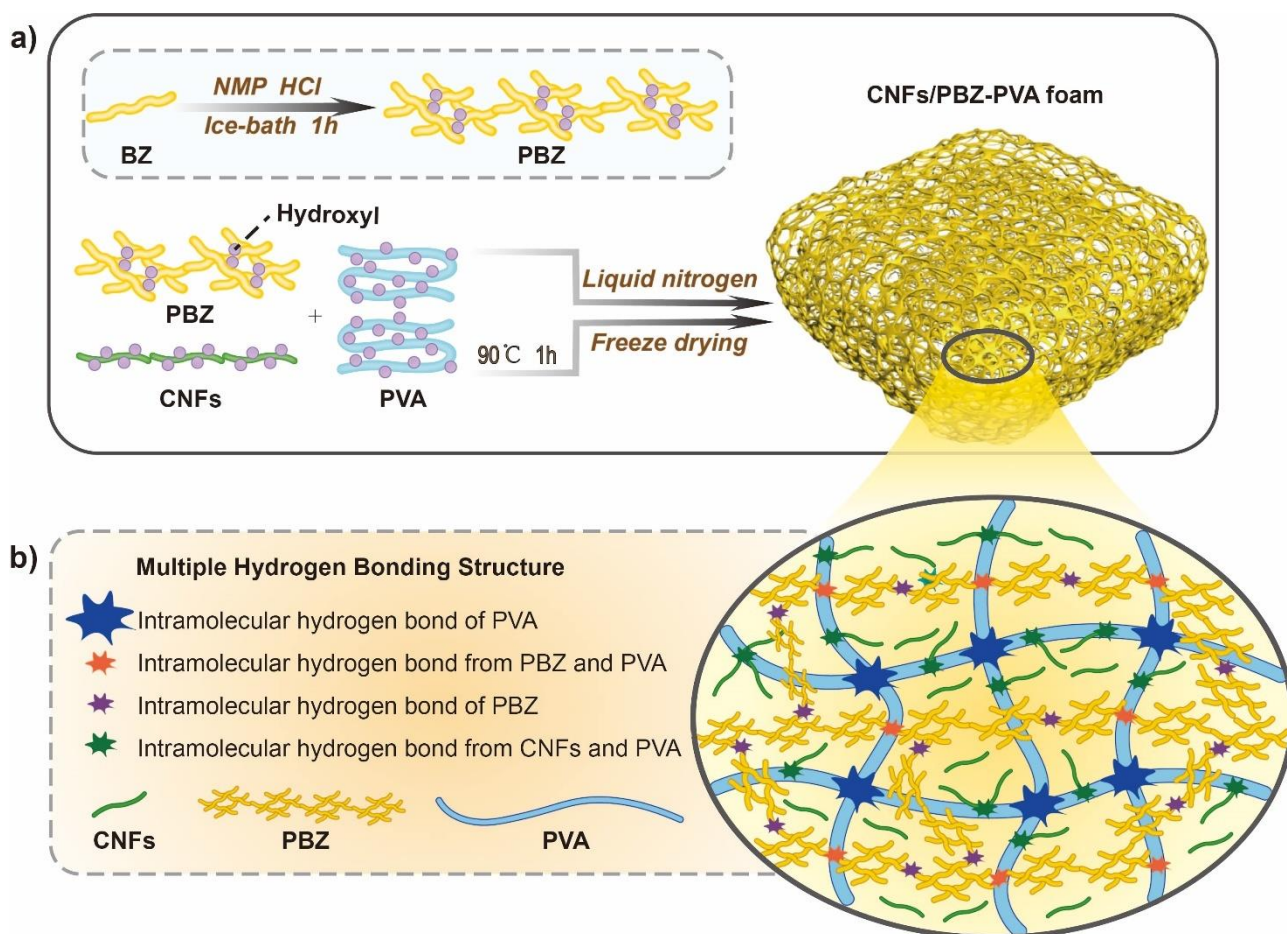


图 1(a) CNFs/PBZ-PVA 气凝胶的制备工艺及(b)复合氢键结构图。

Fig. 1 (a) preparation process and (b) multiple hydrogen bond structure diagram of CNFs/PBZ-PVA aerogel.

采用上述方法制备的 CNFs- PVA、PBZ-PVA 和 CNFs/BZ-PVA 气凝胶的表观密度、孔隙率特征以及微观形态结构如图 2。对于 CNFs-PVA 气凝胶，微观结构显示出密集的骨架框架(图 2a)。这是由于 PVA 和 CNFs 表面的活性羟基形成了三氢键结构，这些相互作用包括 CNFs 和 PVA 内部的氢键，以及 CNFs 和 PVA 分子之间的氢键，从而形成三维、定向和相对致密的结构²³。然而，CNFs-PVA 气凝胶的骨架密度明显更高，纤维束框架堆叠在一起形成层状结构。这可能是导致其脆弱和反弹表现不佳的主要因素。另一方面，由于 PBZ 表面含有丰富的活性酚羟基，PBZ- PVA 气凝胶呈现骨架结构(图 2b)。PVA 与 PBZ 分子之间以及 PBZ 分子内部形成稳定的氢键相互作用。与 CNFs-PVA 气凝胶相比，PBZ- PVA 气凝胶具有更大的孔径范围(30-100 μm)，PBZ 分子自聚集成簇状气凝胶结构²⁴⁻²⁵。PBZ 气凝胶的微观结构特点是孔隙和团簇结构不均匀缠绕，交联结构不均匀，孔隙率较低(96.83%)。这导致明显的结构不均匀性和气凝胶的崩溃。与 CNFs- PVA 和 PBZ-PVA 气凝胶相比，CNFs/PBZ-PVA 气凝胶中的孔隙呈“蜂窝状”均匀分布(图 2c)，孔径范围为 10-40 μm ，这有助于气凝胶形成优越的力学性能。此外，与 PBZ-PVA 气凝胶不同，CNFs/PBZ-PVA 气凝胶不表现出簇状结构，这主要是由于 CNFs- PVA 网络结构的物理纠缠对 PBZ-PVA 网络结构的影响。因此，研究结果表明，将 PBZ 掺入 CNFs 和 PVA 的 CAs 气凝胶结构中，形成具有多个氢键的双网络杂化气凝胶，对气凝胶的力学性能起着主导的积极作用。

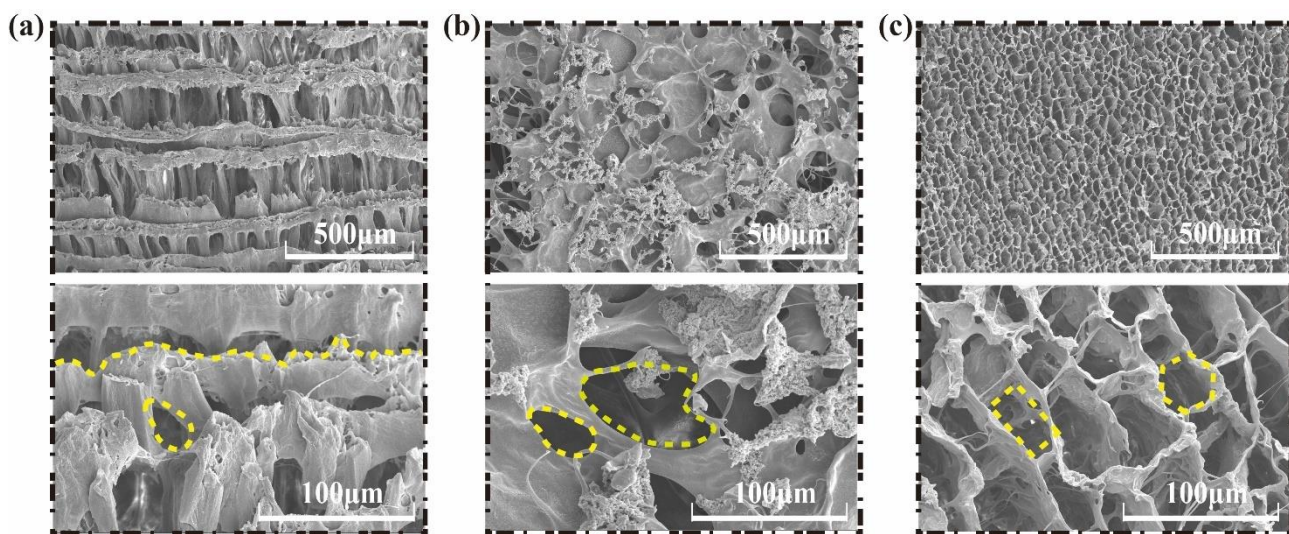


图 2. CNFs-PVA(a)、PBZ-PVA(b)和 CNFs/PBZ-PVA(c)的微观电镜图像

Fig. 2 SEM of (a) CNFs-PVA, (b) PBZ-PVA (d) and CNFs/PBZ-PVA aerogel.

3.2 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶的多重氢键结构

利用 FT-IR 和 XPS 技术对 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶合成过程中的化学变化进行了研究, 分析了其合成机理。图 3a-b 为 CNFs-PVA、PBZ-PVA 和 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶的 FT-IR 光谱。在三个样品中观察到共同的特征峰, 具体来说, PBZ-PVA 和 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶在 3430cm^{-1} 处有很强的吸收峰, 与典型的酚-OH 吸收峰相对应。这是由于 BZ 开环后, PBZ 表面有大量的活性自由酚-OH 基团²⁶, 没有与 PVA 形成氢键, 相比之下, CNFs-PVA 在 3430 cm^{-1} 处的醇-OH 吸收峰较弱, 这可能说明 CNFs 表面的大部分活性-OH 基团与 PVA 形成氢键²⁷。 2930cm^{-1} 、 1428cm^{-1} 和 1265cm^{-1} 处的峰分别来自于 C-H、芳环和-Ph-O-C-的伸缩振动²⁸, 这表明在这三个样品的长分子链中都存在芳族化合物。此外, CNFs-PVA 和 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶具有两个共同的特征峰。 1056 cm^{-1} 的峰对应 CNFs 中-C-O-和-OH 的拉伸振动, 而 2360 cm^{-1} 的峰对应-C-O-C-的拉伸振动, 说明 CNFs 与 PVA 之间形成了-C-O 和-C-O-C-桥接的长链聚合物²⁹。此外, PBZ-PVA 和 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶具有 5 个共同的特征峰。在 1652 cm^{-1} 和 1510 cm^{-1} 处的峰为苯环结构中-C=C-双键的伸缩振动, 说明开环聚合后形成的 PBZ 长链分子中含有芳环²⁰。另外, 835 cm^{-1} 、 920 cm^{-1} 和 1095 cm^{-1} 处的峰分别对应于 C-H、-OH 的平面内弯曲振动和 C-N 键的伸展振动, 它们分别来自于 PBZ 和 PVA 交联后形成的长链分子³⁰。重要的是, CNFs-PVA 和 PBZ-PVA 的官能团都反映在 CNFs/PBZ-PVA 样品中, 没有观察到新的化学键。这表明, 用于 PBZ 和 CNFs 的聚合物都依赖于多个氢键力来实现 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶中的双网络结构。

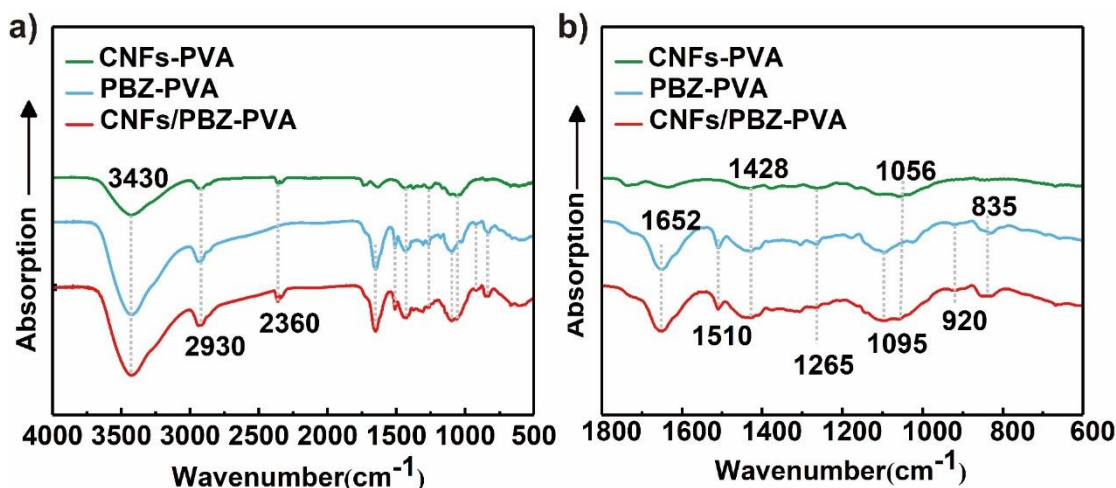


图 3. (a) CNFs-PVA、PBZ-PVA 和 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶的 FT-IR 光谱 (4000cm^{-1} - 500cm^{-1}) (b) 1800cm^{-1} - 600cm^{-1}

 Fig. 3 FT-IR spectra of CNFs-PVA, PBZ-PVA, and CNFs/PBZ-PVA aerogels (a) 4000cm^{-1} - 500cm^{-1} (b) 1800cm^{-1} - 600cm^{-1} .

图 4a-i 是 CNFs-PVA、PBZ-PVA 和 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶的 X 射线光电子能谱(XPS), 表征了 C, N 和 O 的化学状态。在图 4a 中, 宽 XPS 谱揭示了样品中的主要元素:C(约 284.8 eV), N(约 400.0 eV)和 O (约 532.6 eV)。图 4 -f 中三种气凝胶样品的 C - XPS 光谱分别被分解为 4、5、4 个峰。CNFs 和 PBZ-PVA 中 C-C 单键和 C-OH 或 C-O-C 单键的结合能分别在 284.8 eV 和 286.3 eV 左右³¹。PBZ-PVA 和 CNFs/PBZ-PVA 的 C-N 单键结合能分别为 286.73 和 287.05 eV ³²。 287.45 eV 、 287.60 eV 和 288.34 eV 的峰可能是醛或羧基。我们推测路易斯酸(HCl)开环处理后残留的盐酸可能导致 CNFs 表面的醇羟基或 PBZ 表面的酚羟基发生氧化和羧基化反应³³。 289.07 eV 和 289.20 eV 的峰值也是同样的原因。此外, 如图 4b 和 4c 所示, 与 CNFs/PBZ-PVA 相比, PBZ-PVA 气凝胶的 N 元素谱呈现出两个峰, 除了 C-N 单键结合能为 399.9 eV 和 399.36 eV 外, PBZ-PVA 在 402.58 eV 处有一个宽峰, 具有 N-O 单键的特征, 这是由于残留的 BZ 单体没有发生开环反应³⁴。与 CNFs/PBZ-PVA 的多重氢键双网络结构气凝胶相比, PBZ 与 PVA 形成的氢键交联网络中的弱作用力是其显著特征。

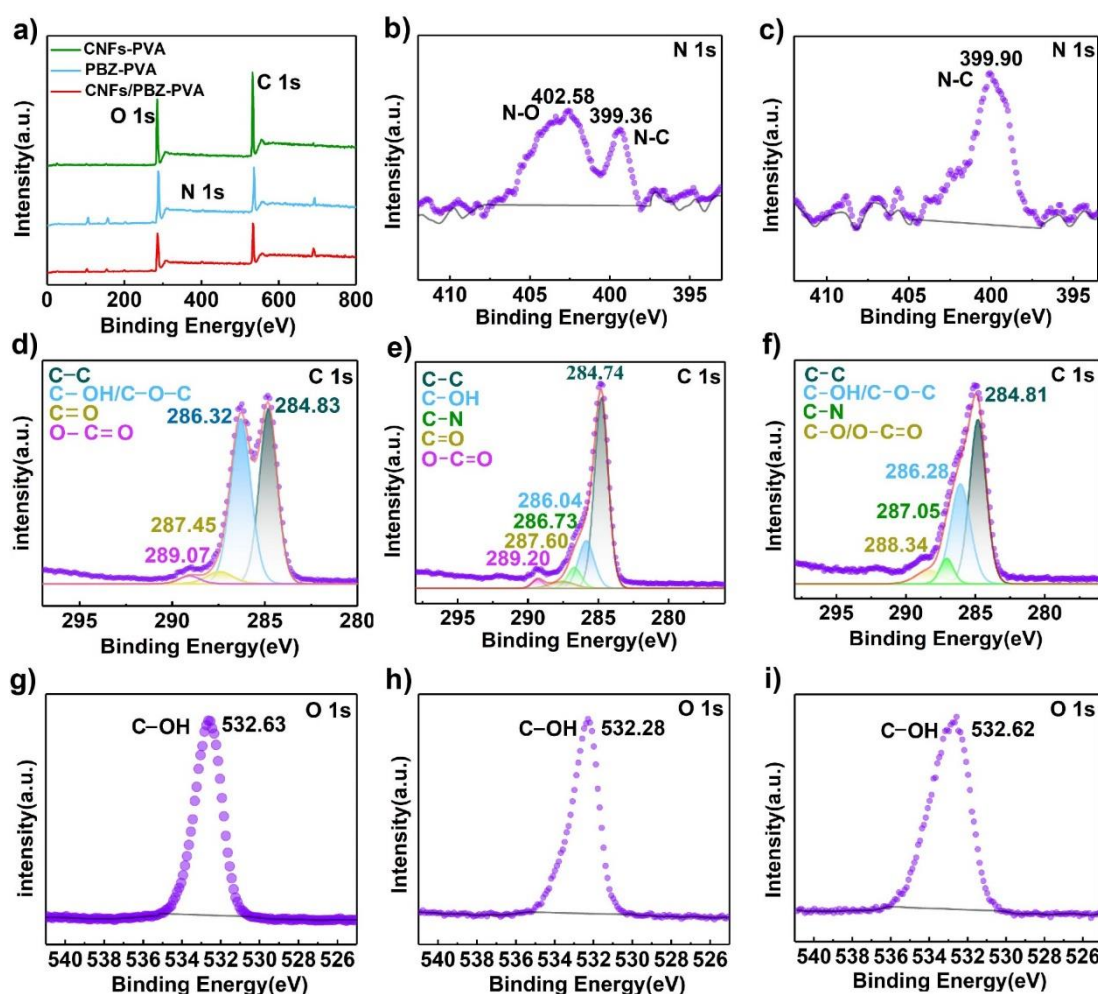


图 4. (a) CNFs-PVA、PBZ-PVA 和 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶的 XPS 宽扫描谱;(b-i) XPS 谱图

Fig. 4 (a) XPS wide scan spectrum of CNFs-PVA, PBZ-PVA, and CNFs/PBZ-PVA aerogels; (b-i) XPS spectrum.

3.3 力学性能分析

为了评价 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶试样的压缩回弹性能, 对 CNFs-PVA、PBZ-PVA 和 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶进行了一系列力学试验, 结果如图 5 所示。在图 5a 中, CNFs-PVA 气凝胶在承受 60%的压应变后, 其

最大压应力为 150 KPa, 但其应变恢复仅为约 4%。这表明 CNFs-PVA 气凝胶缺乏显著的回弹性。这是由于 CNFs 和 PVA 在垂直方向上的氢键力较弱, 与 SEM 中观察到的层状结构一致。因此, CNFs-PVA 气凝胶表现出较差的可逆压缩性。从图 5b 可以看出, PBZ-PVA 气凝胶在压缩过程中的压应力最小, 最大压应力仅为 0.319 KPa。结合 SEM 和 XPS 测试结果, 这可能是由于 PBZ-PVA 气凝胶内部多孔结构稳定性较低, PBZ 与 PVA 交联网络中氢键力较弱, 导致气凝胶刚性较差³⁵。与 CNFs-PVA 和 PBZ-PVA 气凝胶相比, CNFs/PBZ-PVA 气凝胶在 10-60% 的压缩应变下可以快速回弹至初始状态(图 5c)并完全恢复(图 5d), 最大压缩应力高于 PBZ-PVA 气凝胶。有趣的是, 如图 5e 和 5f 所示, 经过 30 次压缩循环后, CNFs/PBZ-PVA 气凝胶的压应力逐渐趋于稳定, 最大受力从 16.5 N 增加到 25 N, 我们推测这是由于材料内部的多重氢键结构对塑性应变产生拮抗作用, 使得其具有优异的抗疲劳性和可逆压缩性。因此, 多氢键的双网络结构提高了 CNFs-PVA 和 PBZ-PVA 气凝胶样品的压缩回弹性能。结合前面的化学分析, 可以预见, 多重氢键的双网络结构是 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶具有高弹性回复率的重要原因³⁶。此外, 气凝胶结构的孔隙迅速恢复其原始状态, 从而赋予显著程度的弹性, 具体来说, CNFs-PVA 网络为 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶材料建立了一个坚固的骨架, 并且纤维素纳米纤维以纳米尺度排列, 形成具有高比表面积和高直径的纤维, 这些纳米纤维通常会在气凝胶材料中形成网状结构, 从而增加表面积和孔隙度。此外, CNFs/PBZ-PVA 气凝胶中的纳米纤维之间的交联增强了其整体刚度, 产生了稳定的骨架结构, 适合需要支撑或保持形状的应用。相反, PBZ/PVA 气凝胶有助于柔韧性, PBZ 和 PVA 含有大量氢键, 交联后形成坚固的氢键网络结构, 从而表现出一定程度的灵活性, 独特的双网络结构使 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶具有类似弹簧的特性。

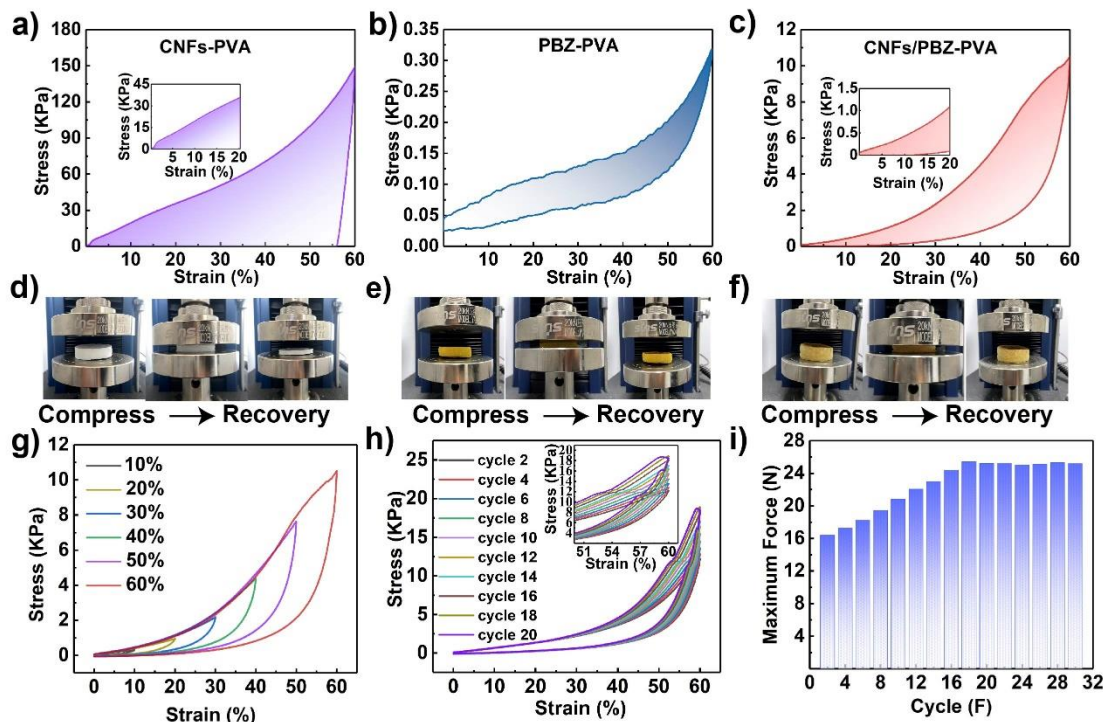


图 5 (a-c) 60%压缩应变条件下 CNFs-PVA、PBZ-PVA 和 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶的应力-应变曲线 (d-f) 为应力应变试验的压缩回弹实物图 (g) CNFs/PBZ-PVA 气凝胶在 10-60%压缩应变下的应力-应变曲线 (h) CNFs/PBZ-PVA 气凝胶的 20 次压缩循环应力-应变曲线 (i) 60%压缩应变下的最大应力

Fig. 5 (a-c) stress-strain curves of CNFs-PVA, PBZ-PVA, and CNFs/PBZ-PVA aerogels under 60% compressive strain conditions. (d-f) The illustration is the compression-rebound diagram of the stress-strain test. (g) Stress-strain curves of CNFs/PBZ-PVA aerogels at 10-60% compressive strain. CNFs/PBZ-PVA aerogels were subjected to 20 (h) compression cycles stress-strain curve and (i) maximum stress at 60% compression strain.

3.4 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶在极端环境下的耐受性和保温性能

为了评估 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶在极端环境下的韧性，将其在极端环境下条件下进行了抗酸碱测试，具体包括 39 wt% 盐酸溶液和 50 wt% 硫酸溶液（酸性环境）以及饱和氢氧化钠和饱和氢氧化钾溶液（碱性环境）中浸泡 1 小时（图 6a 和 6b）。与 CNFs-PVA 气凝胶相比，CNFs/PBZ-PVA 气凝胶在强酸和强碱环境中表现出更持久的化学稳定性和框架完整性，而 CNFs-PVA 气凝胶则大多溶解或被氧化。如图 6c 所示，CNFs/PBZ-PVA 气凝胶不仅在室温下展现了弯曲和扭曲的动作，而且能够迅速恢复其原始状态。在极端的液氮条件下，将 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶置于液氮中 5 分钟后回到室温，依然保持了优异的压缩回弹稳定性（图 6d）。这些特性使该气凝胶适用于空间探索、高温高压环境下的隔热材料，以及各种科学实验和技术应用。

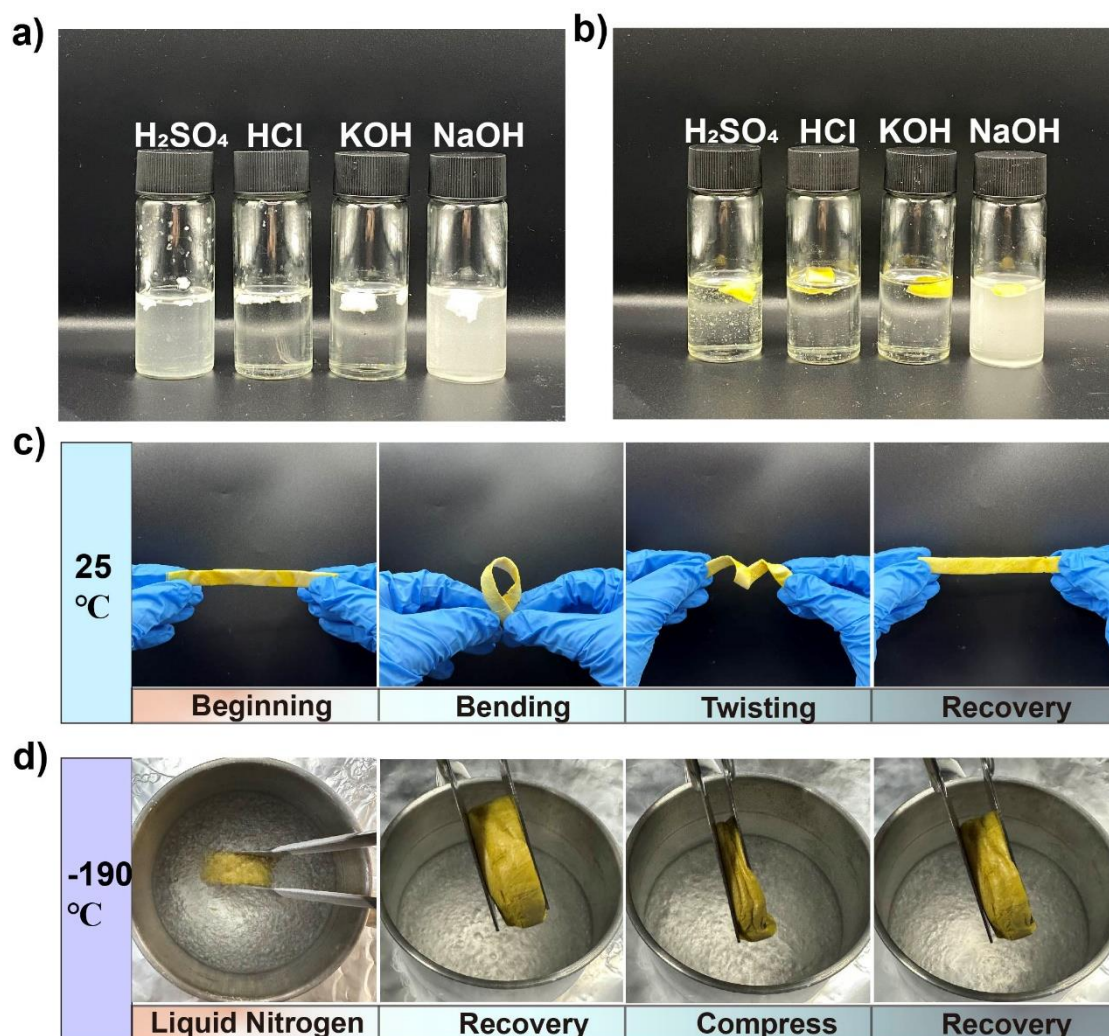


图 6 (a) CNFs-PVA 气凝胶和 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶在酸性溶液中浸泡 1 小时的示意图 (b) CNFs-PVA 气凝胶和 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶在碱性溶液中浸泡 1 小时的示意图 (c) CNFs/PBZ-PVA 气凝胶在室温下弯曲和扭曲的示意图 (d) CNFs/PBZ-PVA 气凝胶在液氮中冷冻 5 分钟后恢复弹性的示意图

Fig. 6 Schematic diagram of CNFs-PVA and CNFs/PBZ-PVA aerogels placed in (a) acid solution and (b) alkali solution for 1h. (c) Schematic diagram of CNFs/PBZ-PVA aerogels bending and twisting at room temperature. (d) Schematic diagram of the resilience of CNFs/PBZ-PVA aerogels after being picked up in liquid nitrogen for 5min.

此外，使用 Hot Disk 方法³⁷测量了 CNFs-PVA 和 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶的导热系数，并进行了红外热成像拍摄（图 7b-d）。计算得到 CNFs-PVA 和 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶的导热系数分别为 0.063 W/(m·K) 和 0.057 W/(m·K)，PBZ 的引入显著降低了复合材料的导热系数。图 7d 展示了控制台温度与样品平均表面温度的数据图，在 50-120℃ 的控制温度范围内，CNFs/PBZ-PVA 气凝胶的表面温度始终比 CNFs-PVA

气凝胶低 1.1-7.3℃ (在 50℃ 和 100℃ 时)。图 7b 中的热成像记录显示, CNFs/PBZ-PVA 样品的表面温度更加均匀和稳定。因此, PBZ 的添加通过多重氢键建立的双网络结构对气凝胶的隔热性能起到了积极作用。首先, 多重氢键结构在 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶内部提供了额外的交联点和连接, 增强了其机械强度和稳定性。同时, 这些氢键阻碍了热传导过程, 从而提高了材料的隔热性能。其次, 双网络结构赋予了 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶显著的弹性, 同时降低了热传导, 进一步提升了其隔热性能。最后, 高弹性恢复特性确保了 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶在受外部压力后能够快速恢复原状, 这一特性使气凝胶材料在保持高孔隙率的同时, 并且能有效对抗外部热传导, 从而改善其隔热性能。

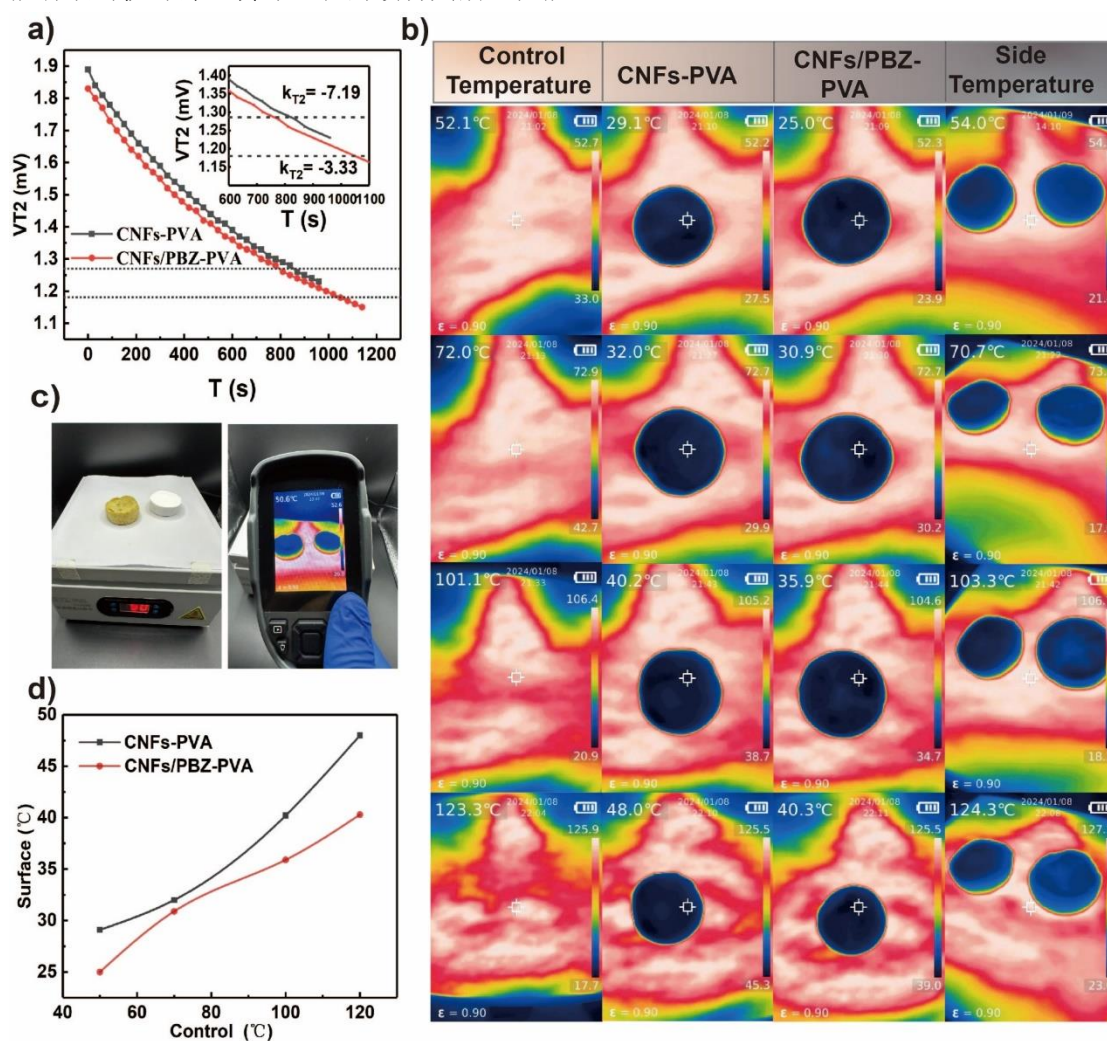


图 7 (a) CNFs-PVA 和 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶的热释放速率曲线 (b) CNFs-PVA 和 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶的红外热成像 (c) 热成像记录方法的示意图 (d) CNFs-PVA 和 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶的加热温度和样品表面温度

Fig. 7 (a) Heat release rate curves of CNFs-PVA and CNFs/PBZ-PVA aerogels. (b) Infrared thermal imaging of CNFs-PVA and CNFs/PBZ-PVA aerogels. (c) Schematic diagram of thermal imaging recording methods. (d) Heating temperatures and sample surface temperatures of CNFs-PVA and CNFs/PBZ-PVA aerogels.

3.5 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶的热行为和自熄性能

在氮气环境中研究了气凝胶样品的热稳定性, 如图 8 所示。TG 曲线揭示了聚合物重量损失的两个主要阶段。第一个阶段 (200℃ 以下) 涉及微量重量损失, 主要归因于水分蒸发; 第二个阶段 (250℃-500℃) 涉及聚合物分子链的分解。在第一个阶段, 由于部分反应的 PBZ 和 CNF 低聚物的存在, CNFs/PBZ-PVA 气凝胶的热分解速率比 CNFs-PVA 气凝胶更快, 这些低聚物在低温热解过程中释放酚、胺类化合物和曼尼希碱化合物³⁸。此外, 相较于 0.5wt% 的 BZ 单体含量, 2wt% 的 PVA 含量在低温下使 CNFs-PVA 聚合物气凝胶内部具有更强的氢键作用力。相反, PBZ-PVA 中的较弱氢键作用力导致其在低温下分解更快。进一步

分析, CNFs-PVA 气凝胶聚合物的主要分解温度范围为 210-500℃, 而含有 PBZ 的另外两种聚合物样品的主要分解温度范围为 270-500℃, 这表明由于 PBZ 的存在, 热分解温度提高了约 60℃。在第二阶段 (250℃-450℃), CNFs-PVA 气凝胶在 365℃和 385℃之后的热分解速率显著高于 PBZ-PVA 和 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶, 这归因于 CNFs-PVA 聚合物链在高温下的快速降解及单一氢键作用, 使其分解速率更高。相反, 由于引入了长 PBZ 分子链, PBZ-PVA 气凝胶在 365℃之后的热分解速率最低³⁷。这个过程主要涉及 PBZ 与 PVA 聚合物链的热解和未聚合的 PBZ 气凝胶无氢键作用, 导致样品表面形成碳层, 抑制挥发性气体的渗透。CNFs/PBZ-PVA 气凝胶的热失重主要依赖于 PBZ 对 CNFs-PVA 的协同作用, PBZ 引导 CNFs 与 PVA 之间的碳化反应, 形成致密的碳化层³⁰。值得注意的是, 在 DTG 曲线中, CNFs/PBZ-PVA 气凝胶的快速失重温度与 CNFs-PVA 和 PBZ-PVA 气凝胶的重叠。结合 FT-IR 分析结果, 这证实了 CNFs-PVA 与 PBZ-PVA 网络结构之间紧密的物理缠绕。超过 500℃后, 所有样品的质量残留基本保持不变, 并且随着 PBZ 分子链的引入, PBZ-PVA 的碳残留率 (18.2%) 高于 CNFs/PBZ-PVA (16.1%), 而 CNFs-PVA 的碳残留率最低 (12.1%)。因此, 很明显 PBZ 提高了杂化气凝胶的碳残留率。此外, 值得注意的是, CNFs/PBZ-PVA 气凝胶在 700℃时经历固-液相转变, 形成的碳层由于发生熔融现象而表现出显著的吸热峰³⁵。

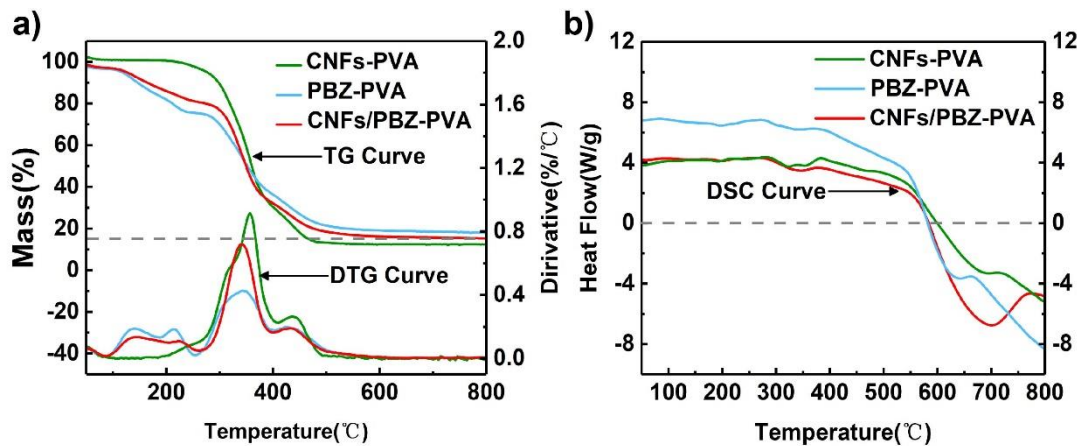


图 8 (a) CNFs-PVA、PBZ-PVA 和 CNFs/PBZ - PVA 的 TG-DTG 曲线 (b) DSC 曲线

Fig. 8 CNFs-PVA, PBZ-PVA, and CNFs/PBZ - PVA aerogel TG - DTG (a) and (b) DSC curve.

本研究制备了直径和厚度均匀的 CNFs/PBZ-PVA 和 CNFs-PVA 气凝胶样品, 以此来比较样品的自熄性能。并且搭建了一个基本的点火测试装置, 将样品暴露在中心温度为 1350℃的火焰中。视频 1 显示, CNFs-PVA 气凝胶在接触火焰后立即点燃, 并剧烈燃烧直到样品烧焦后熄灭。相比之下, CNFs/PBZ-PVA 气凝胶在接触火焰后, 火焰移开后经历了大约 4 秒的短暂燃烧期, 然后自发熄灭。这一观察表明, 在 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶表面形成的碳保护层 (图 9a) 抑制了火焰的传播和扩散。此外, CNFs-PVA 和 CNFs/PBZ-PVA 的极限氧指数 (LOI) 分别为 19%和 24%, PBZ 的引入对复合气凝胶的耐火性有积极影响。为了进一步理解其自熄机制, 我们对碳层的微观结构进行了表征, 如图 9 所示。从图 9b、9c 和 9d 可以看出, 火焰通过变形、扭曲和收缩影响了混合气凝胶的骨架结构。值得一提的是, 如图 9f 和 9e 所示, 残余物中氮的含量约占 11.2%, 并均匀分布在碳骨架结构中 (碳含量为 67.8%)。在燃烧过程中, PBZ 释放出由氮原子形成的氮屏障, 有效阻止了氧气与燃烧材料的接触, 从而抑制了火焰的蔓延。此外, 由于混合气凝胶的线性分子链通过多重氢键形成双网络结构, 该结构刚性较大, 并且多重氢键表现出固有的吸热能力, 这一特性有助于降低 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶的燃烧温度, 从而增强其自熄性能。

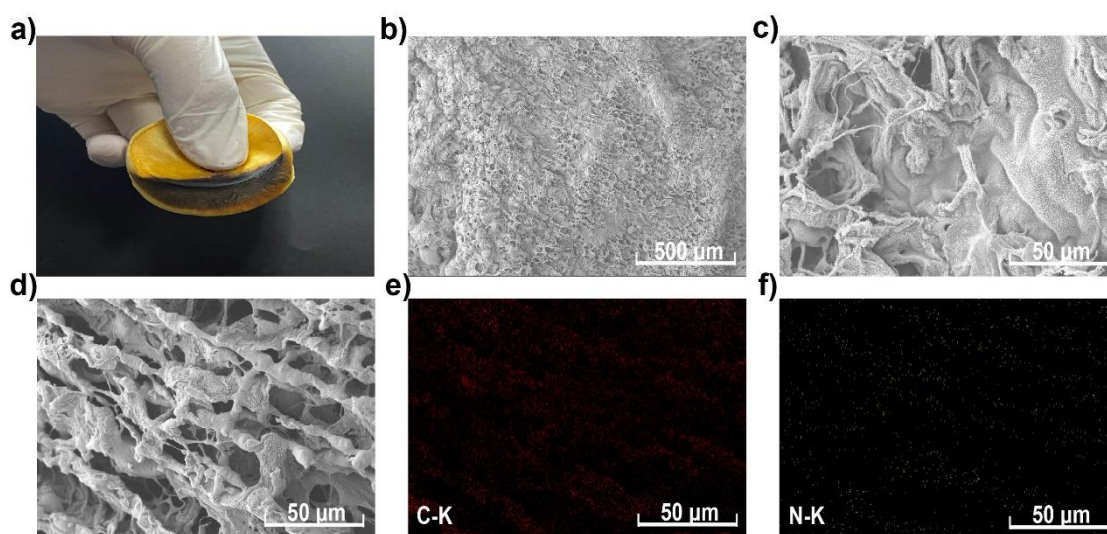


图9 CNFs/PBZ-PVA 气凝胶 (a) 燃烧层示意图 (b-d) 微观结构示意图 (e-f) 碳元素和氮元素分布示意图

Fig. 9 CNFs/PBZ-PVA aerogel (a) combustion layer diagram, (b-d) microstructure diagram, (e-f) C element and N element distribution diagram.

5 结论

在本研究中,通过冷冻干燥法合成了一种具有多重氢键的双网络结构 CNFs/PBZ-PVA 混合气凝胶,促进了 CNFs、PBZ 和 PVA 的双重交联和物理缠绕。所得气凝胶结合了 CNFs-PVA 结构网络的高机械性能和 PBZ-PVA 结构网络的卓越弹性,表现出适中的机械性能和强大的弹性。值得注意的是,该气凝胶密度低至 0.07 g/cm^3 ,孔隙率高达 97.62%,且孔径分布均匀。双网络结构特征在于多重氢键,赋予了气凝胶优异的弹性,即使在 30 次压缩循环后,压缩恢复率仍保持在 95% 以上。PBZ 单体的加入不仅提供了在浓酸和浓碱中的化学稳定性,还确保了气凝胶在极端条件下(如液氮环境下)具有高度弹性。此外,该气凝胶在高温 ($>200^\circ\text{C}$) 下表现出增强的热稳定性,并展示了隔热性能。然而,需要注意的是,该材料表现出的独特自熄性提醒我们,其潜在应用可以扩展到高性能阻燃材料。因此,未来的研究工作应优先改进其阻燃性能,以扩大其潜在的应用范围。

参考文献

- (1) Ahankari, S.; Paliwal, P.; Subhedar, A.; Kargarzadeh, H. Recent developments in nanocellulose-based aerogels in thermal applications: a review. *ACS nano* 2021, 15 (3), 3849-3874. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c09678>.
- (2) Zhou, J.; Hsieh, Y.-L. Nanocellulose aerogel-based porous coaxial fibers for thermal insulation. *Nano Energy* 2020, 68, 104305. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104305>.
- (3) Yang, J.; Han, X.; Yang, W.; Hu, J.; Zhang, C.; Liu, K.; Jiang, S. Nanocellulose-based composite aerogels toward the environmental protection: Preparation, modification and applications. *Environmental Research* 2023, 116736. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116736>.
- (4) Chen, Y.; Zhang, L.; Yang, Y.; Pang, B.; Xu, W.; Duan, G.; Jiang, S.; Zhang, K. Recent progress on nanocellulose aerogels: Preparation, modification, composite fabrication, applications. *Advanced Materials* 2021, 33 (11), 2005569. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.202005569>.
- (5) Liu, L.; Zhu, M.; Ma, Z.; Xu, X.; Dai, J.; Yu, Y.; Seraji, S. M.; Wang, H.; Song, P. J. C. E. J. Small multiamine molecule enabled fire-retardant polymeric materials with enhanced strength, toughness, and self-healing properties. *Advanced Materials* 2022, 440, 135645. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2022.135645>.

- (6) Sun, Y.; Chu, Y.; Wu, W.; Xiao, H. Nanocellulose-based lightweight porous materials: A review. *Carbohydrate Polymers* 2021, 255, 117489. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117489>.
- (7) Zhu, G.; Chen, Z.; Wu, B.; Lin, N. Dual-enhancement effect of electrostatic adsorption and chemical crosslinking for nanocellulose-based aerogels. *Industrial Crops and Products* 2019, 139, 111580. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111580>.
- (8) Wu, B.; Zhu, G.; Dufresne, A.; Lin, N. Fluorescent aerogels based on chemical crosslinking between nanocellulose and carbon dots for optical sensor. *ACS applied materials & interfaces* 2019, 11 (17), 16048-16058. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b02754>.
- (9) Wang, C.; Cao, H.; Jia, L.; Liu, W.; Liu, P. Characterization of antibacterial aerogel based on ϵ -poly-L-lysine/nanocellulose by using citric acid as crosslinker. *Carbohydrate Polymers* 2022, 291, 119568. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119568>.
- (10) Nguyen, V. T.; Ha, L. Q.; Nguyen, T. D.; Ly, P. H.; Nguyen, D. M.; Hoang, D. Nanocellulose and graphene oxide aerogels for adsorption and removal methylene blue from an aqueous environment. *ACS omega* 2021, 7 (1), 1003-1013. DOI: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acsomega.1c05586>.
- (11) Yang, H.; Zheng, H.; Duan, Y.; Xu, T.; Xie, H.; Du, H.; Si, C. Nanocellulose-graphene composites: Preparation and applications in flexible electronics. *International Journal of Biological Macromolecules* 2023, 126903. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126903>.
- (12) Liu, H.; Du, H.; Zheng, T.; Liu, K.; Ji, X.; Xu, T.; Zhang, X.; Si, C. Cellulose based composite foams and aerogels for advanced energy storage devices. *Chemical Engineering Journal* 2021, 426, 130817. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130817>.
- (13) Xie, C.; Liu, S.; Zhang, Q.; Ma, H.; Yang, S.; Guo, Z.-X.; Qiu, T.; Tuo, X. Macroscopic-scale preparation of aramid nanofiber aerogel by modified freezing-drying method. *ACS nano* 2021, 15 (6), 10000-10009. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c01551>.
- (14) Cao, Y.; Chen, X.; Li, Y.; Wang, Y.; Yu, H.; Li, Z.; Zhou, Y. Regulating and Controlling the Microstructure of Nanocellulose Aerogels by Varying the Intensity of Hydrogen Bonds. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2023, 11 (4), 1581-1590. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c06544>.
- (15) Lorjai, P.; Chaisuan, T.; Wongkasemjit, S. Porous structure of polybenzoxazine-based organic aerogel prepared by sol-gel process and their carbon aerogels. *Journal of sol-gel science and technology* 2009, 52, 56-64. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-009-1992-4>.
- (16) Mahadik-Khanolkar, S.; Donthula, S.; Sotiriou-Leventis, C.; Leventis, N. Polybenzoxazine aerogels. 1. High-yield room-temperature acid-catalyzed synthesis of robust monoliths, oxidative aromatization, and conversion to microporous carbons. *Chemistry of Materials* 2014, 26 (3), 1303-1317. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm403483p>.
- (17) Devaraju, S.; Vengatesan, M.; Ashok Kumar, A.; Alagar, M. Polybenzoxazine-silica (PBZ-SiO₂) hybrid nanocomposites through in situ sol-gel method. *Journal of sol-gel science and technology* 2011, 60, 33-40. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2547-z>.
- (18) Krishnamoorthy, K.; Subramani, D.; Eeda, N.; Muthukaruppan, A. Development and characterization of fully bio-based polybenzoxazine-silica hybrid composites for low-k and flame-retardant applications. *Polymers for Advanced Technologies* 2019, 30 (7), 1856-1864. DOI: <https://doi.org/10.1002/pat.4618>.
- (19) Malakooti, S.; Qin, G.; Mandal, C.; Soni, R.; Taghvaei, T.; Ren, Y.; Chen, H.; Tsao, N.; Shiao, J.; Kulkarni, S. S. J. A. A. P. M. Low-cost, ambient-dried, superhydrophobic, high strength, thermally insulating, and thermally resilient polybenzoxazine aerogels. 2019, 1 (9), 2322-2333. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00408>.
- (20) Zhang, S.; Xu, G.; Lu, K.; Wang, J.; Ji, H.; Wang, Z.; Yang, Z.; Yang, Y.; Xiao, Y.; Ding, F. Polybenzoxazine aerogels created in Lewis acid catalysis for thermal insulation matrix in deep space exploration. *European Polymer Journal* 2022, 178, 111491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111491>.
- (21) Apostolopoulou - Kalkavoura, V.; Munier, P.; Bergström, L. Thermally insulating nanocellulose-based materials. *Advanced Materials* 2021, 33 (28), 2001839. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.202001839>.
- (22) Chen, Z.; Hu, Y.; Shi, G.; Zhuo, H.; Ali, M. A.; Jamróz, E.; Zhang, H.; Zhong, L.; Peng, X. Advanced Flexible Materials from Nanocellulose. *Advanced Functional Materials* 2023, 2214245. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.202214245>.
- (23) Li, Y.; Grishkewich, N.; Liu, L.; Wang, C.; Tam, K. C.; Liu, S.; Mao, Z.; Sui, X. Construction of functional cellulose aerogels

via atmospheric drying chemically cross-linked and solvent exchanged cellulose nanofibrils. *Chemical Engineering Journal* 2019, 366, 531-538. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.111>.

(24) Malakooti, S.; Qin, G.; Mandal, C.; Soni, R.; Taghvaei, T.; Ren, Y.; Chen, H.; Tsao, N.; Shiao, J.; Kulkarni, S. Low-Cost, Ambient-Dried, Superhydrophobic, High Strength, Thermally Insulating, and Thermally Resilient Polybenzoxazine Aerogels, *ACS Appl. Polym. Mater.* 1 (2019) 2322–2333.

(25) Xiao, Y.; Li, L.; Zhang, S.; Feng, J.; Jiang, Y.; Feng, J. Thermal insulation characteristics of polybenzoxazine aerogels. *Macromolecular Materials and Engineering* 2019, 304 (7), 1900137. DOI: <https://doi.org/10.1002/mame.201900137>.

(26) Zhao, J.; Yuan, X.; Wu, X.; Liu, L.; Guo, H.; Xu, K.; Zhang, L.; Du, G. Preparation of nanocellulose-based aerogel and its research progress in wastewater treatment. *Molecules* 2023, 28 (8), 3541. DOI: <https://www.10.3390/molecules28083541>.

(27) Dong, Y.; Yu, H.-Y.; Tian, Y.; Yao, X.; Xue, B.; Xu, D.; Zou, F.; Mi, Q. Highly sensitive, self-healable, and robust polyvinyl alcohol/nanocellulose composite electronic skin by single-step Marangoni self-assembly for multipoint sensing. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2023, 11 (35), 13149-13163. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c03495>.

(28) Zhang, S.; Wang, Z.; Hu, Y.; Ji, H.; Xiao, Y.; Wang, J.; Xu, G.; Ding, F. Ambient Pressure Drying to Construct Cellulose Acetate/Benzoxazine Hybrid Aerogels with Flame Retardancy, Excellent Thermal Stability, and Superior Mechanical Strength Resistance to Cryogenic Temperature. *Biomacromolecules* 2022, 23 (12), 5056-5064. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.2c00904>.

(29) Pramanik, R.; Ganivada, B.; Ram, F.; Shanmuganathan, K.; Arockiarajan, A. Influence of nanocellulose on mechanics and morphology of polyvinyl alcohol xerogels. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 2019, 90, 275-283. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.10.024>.

(30) Zhang, Q.; Lu, W.; Wu, M.; Qi, G.; Yuan, Y.; Li, J.; Su, H.; Zhang, H. Preparation and properties of cellulosenanofiber (CNF)/polyvinyl alcohol (PVA)/graphene oxide (GO): Application of CO₂ absorption capacity and molecular dynamics simulation. *Journal of Environmental Management* 2022, 302, 114044. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114044>.

(31) Wang, S.; Wang, F.; Lu, C.; Ma, S.; Gu, Y.; Wang, L. Citral-loaded nanocellulose/sodium alginate aerogel packaging liner for fresh pork preservation. *Food Control* 2024, 155, 110031. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2023.110031>.

(32) Lorjai, P.; Wongkasemjit, S.; Chaisuan, T.; Jamieson, A. M. Significant enhancement of thermal stability in the non-oxidative thermal degradation of bisphenol-A/aniline based polybenzoxazine aerogel. *Polymer degradation and stability* 2011, 96 (4), 708-718. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.005>.

(33) He, C.; Huang, J.; Li, S.; Meng, K.; Zhang, L.; Chen, Z.; Lai, Y. Mechanically resistant and sustainable cellulose-based composite aerogels with excellent flame retardant, sound-absorption, and superant wetting ability for advanced engineering materials. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2018, 6 (1), 927-936. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03281>.

(34) Yuan, R.; Zhou, Y.; Lu, X.; Dong, Z.; Lu, Q. Rigid and flexible polyimide aerogels with less fatigue for use in harsh conditions. *Chemical Engineering Journal* 2022, 428, 131193. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131193>.

(35) Chen, B.; Zhang, H.; Li, L.; Hu, Y. Preparation of a PVA/CNF/ETOS Elastic Aerogel by Directional Freezing and Its Application in Oil–Water Separation. *ACS Applied Polymer Materials* 2023, 5 (5), 3554-3563. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c00188>.

(36) Yang, L.; Li, N.; Guo, C.; He, J.; Wang, S.; Qiao, L.; Li, F.; Yu, L.; Wang, M.; Xu, X. Marine biomass-derived composite aerogels for efficient and durable solar-driven interfacial evaporation and desalination. *Chemical Engineering Journal* 2021, 417, 128051. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128051>.

(37) Zheng, Q.; Kaur, S.; Dames, C.; Prasher, R. S. Analysis and improvement of the hot disk transient plane source method for low thermal conductivity materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2020, 151, 119331. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119331>.

(38) Feng, J.; Wang, X.; Jiang, Y.; Du, D.; Feng, J. Study on thermal conductivities of aromatic polyimide aerogels. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2016, 8 (20), 12992-12996. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b02183>.