

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.08.025

紫外光交联的胶原/纤维素气凝胶的制备及性能

李双雯¹, 崔永生², 刘志², 董纪³, 马尉然¹, 刘硕¹

(1. 北华航天工业学院材料工程学院, 河北廊坊 065000; 2. 北京铁科首钢轨道技术股份有限公司, 北京 100000;

3. 中德应用技术大学材料科学与工程学院, 天津 300130)

摘要: 生物质基气凝胶不仅具有传统气凝胶的优异性能, 还保持了生物质出色的生物相容性、生物降解性和亲水性, 具有广阔的应用前景。以酶解法制备的胶原蛋白(猪源)和羧基化纳米纤维素为原料(胶原蛋白:羧基化纳米纤维素质量比为7:3), 利用清洁高效的紫外光(UV-365 nm)进行照射交联, 成功制备了一种稳定多孔的三维气凝胶。重点研究了交联时间、交联方式对于胶原/纤维素气凝胶结构与性能的影响。从扫描电子显微镜图可以明显看出, 纤维素在交联的胶原蛋白片层间形成搭接桥梁结构, 有效提升了三维网络结构的稳定性。傅里叶变换红外光谱、热重分析及X射线衍射等分析手段证明短时间紫外照射(UV-2 h)可以有效提升胶原/纤维素气凝胶的性能, 且不会对其微观结构产生破坏。紫外光照射交联的胶原/纤维素气凝胶表现出优异的物理特征, 包括低体积密度(28.7 mg/cm³)、高孔隙率、机械稳定性(100次稳定循环)。

关键词: 胶原; 羧基纤维素; 紫外光交联; 稳定性; 弹性

中图分类号: TQ **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)08-0160-06

Preparation and Characterization of Collagen-Carboxycellulose Composite Aerogel

Li Shuangwen¹, Cui Yongsheng², Liu Zhi², Dong Ji³, Ma Weiran¹, Liu Shuo¹

(1. School of Materials Engineering, North China Institute of Aerospace Engineering, Langfang 065000, China;

2. Beijing Tieke Shougang Rail Technology Co., Ltd., Beijing 100000, China;

3. School of Material Science and Engineering, Tianjin Sino-German University of Applied Sciences, Tianjin 300130, China)

Abstract: Biomass-based aerogels not only possess the exceptional characteristics of traditional aerogels, such as high porosity and a large specific surface area, but also maintain the outstanding biocompatibility, biodegradability, and hydrophilicity of biomass. This provides them with a wide range of opportunities for application. A stable and porous three-dimensional aerogel was successfully prepared using collagen and nanocellulose as raw materials. The mass ratio of collagen to nanocellulose was 7:3, and the crosslinking process was achieved using clean and efficient ultraviolet light (UV-365 nm) irradiation. The effects of crosslinking time and method on the structure and properties of collagen/cellulose aerogel were studied in detail. It is evident from the scanning electron microscope photos that cellulose forms an overlapping bridge structure between the cross-linked collagen layers. This structure significantly enhances the stability of the three-dimensional network structures. Short-term ultraviolet irradiation (UV-2 h) can effectively enhance the performance of collagen/cellulose aerogel without compromising its microstructure. This has been demonstrated through Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Thermogravimetric Analysis and X-ray Diffraction. The functionalized aerogels exhibit superior physical characteristics, such as low density (bulk density of 28.7 mg/cm³), high porosity, and mechanical stability (100 cycles of stable circulation).

Keywords: collagen; carboxyl cellulose; UV light; mechanical stability; elasticity

气凝胶是一种多孔材料, 具有高孔隙率、大比表面积、低密度、低热导率、低介电常数和独特的三维网络结构等优点^[1-2]。因此, 气凝胶可以潜在地应用于民用、军事、航空航天和其他高科技领域^[3-4]。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52003007), 天津市教委科研项目(2020KJ084), 天津市津南区科技计划项目(20220110)

通信作者: 李双雯, 副教授, 博士, 主要研究方向为碳纳米复合材料、聚合物复合材料、生物基复合材料

收稿日期: 2023-06-05

引用格式: 李双雯, 崔永生, 刘志, 等. 紫外光交联的胶原/纤维素气凝胶的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(8): 160-165.

Li Shuangwen, Cui Yongsheng, Liu Zhi, et al. Preparation and characterization of collagen-carboxycellulose composite aerogel[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8): 160-165.

生物质基气凝胶作为一种新兴的第三代气凝胶不仅具有传统气凝胶优异的性能(如高孔隙率、大比表面积),还保持了生物质出色的生物相容性、生物降解性和亲水性,具有广阔的应用前景^[5-9]。近年来,利用生物质大分子特性、聚集态结构、界面相互作用、材料本征结构等优势,通过结构调控、界面工程、微观缺陷调控、异质掺杂等方法,构建了一系列新型生物质功能材料。

可再生和可生物降解的生物质,包括壳聚糖、纤维素和蛋白质,已被广泛用于构建气凝胶三维网络体系。纤维素是自然界中最丰富的多糖之一,其通常以各种生物质的形式存在于自然界中,如棉花、亚麻、竹子等,是一种非常好的可再生和可生物降解的天然材料^[7]。在气凝胶中使用纤维素作为复合材料的一部分已经得到了广泛的研究。然而,纯纤维素气凝胶的刚性和脆性导致其在实际应用中难以处理和加工,限制了其在柔性器件中的应用^[8]。但是由于纤维素纤维的高纵横比和强氢键的存在,可以形成增强应力传递的三维网络结构,因此含有纤维素的复合气凝胶具有更高的弹性和比表面积^[9]。胶原纤维(CF)是动物皮肤的主要成分,是自然界中最丰富的可再生资源之一。形成I型胶原的原纤维丰富且易于提取,更重要的是,其独特的分级结构和蛋白质链上丰富的活性基团使其可用于制备应用广泛的功能性多孔材料^[10]。将刚性高的纤维素与柔性片层结构的胶原蛋白进行复合是制备高柔性三维多孔网络结构的有效方法。目前报道的可以提高生物质基气凝胶力学性能的方法通常是将其与无机纳米颗粒或者与有机高分子聚合物复合^[11-13]。尽管提高了生物质基气凝胶力学性能,但制备的气凝胶环境友好性及可降解性下降。因此,高效制备具有优异力学性能的环保生物质基气凝胶仍然具有挑战性。

笔者以胶原和羧基纤维素为原料制备了一种新型的气凝胶体系。以清洁高效的紫外光为能源,诱导胶原蛋白及纤维素交联,使网络结构变得更加紧密,成功制备了一种孔隙分布均匀、体积密度小的胶原/纤维素气凝胶。改性获得的气凝胶网络结构具有更加稳定的交联点、更小的孔隙和更好的机械稳定性。由于该三维体系表面官能团丰富,可以与各种聚合物复合制备复合材料,改善材料的柔韧性、稳定性,在生物医药、可穿戴、可降解生物基复

合材料领域拥有广阔应用空间。

1 实验部分

1.1 主要原材料

羧基化纳米纤维素:固含量1%,深圳奇宏科技有限公司;

胶原蛋白(猪源):实验室自制;

醋酸:分析纯,北京百灵威科技有限公司;

液氮:分析纯,洛阳黎明化工研究设计院有限责任公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Tensor 27型,德国Bruker公司;

X射线衍射(XRD)仪:D8 Advanced型,德国Bruker公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20型,美国TA公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-4800型,日本Hitachi公司;

万能材料力学测试仪:TST-C1007 A型,泰仕特仪器(福建)有限公司;

冷冻干燥机:ZLGJ-30型,宁波新芝生物科技有限公司;

紫外光老化试验箱:GZN-P-A型,苏州广郡试验仪器有限公司。

1.3 制备过程

将通过酶解法制备的胶原蛋白(猪源)与羧基化纳米纤维素进行混合,胶原蛋白与羧基化纳米纤维素的质量比为7:3。胶原蛋白和纤维素在机械搅拌作用下均匀混合,放置于紫外光(UV-365 nm)下照射不同时长(2, 5, 10 h)进行交联,随后将凝胶化样品放入液氮环境中定向冷冻,将孔隙中充满冰微晶的定向凝胶放置于冷冻干燥机中,被冻结的凝胶在低压环境中冷冻干燥30 h,最终得到胶原/纤维素气凝胶。为了进行对比实验,以纯胶原为原料,将胶原溶液放置于紫外光(UV-365 nm)下照射2 h制备了纯胶原气凝胶。

1.4 性能测试

采用FTIR仪对制备的纯胶原气凝胶和胶原/纤维素气凝胶进行结构表征。将样品放置在40 °C真空烘箱中烘干24 h,除去所含水分,然后进行测试表征。测试范围为4 000~500 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹。

采用TG分析仪对制备的纯胶原气凝胶和胶原/纤维素气凝胶样品的热稳定性进行表征。将样品

放置在40℃真空烘箱中烘干24 h,除去所含水分,然后进行测试表征。TG测试条件为:以10℃/min升温速度从30℃升温至600℃,测试过程中用N₂保护。

通过XRD分析研究制备的纯胶原气凝胶和胶原/纤维素气凝胶的结晶情况。具体测试条件为CuK α , λ =0.154 nm,工作电压为40 kV,工作电流为400 mA,扫描速度为5°/min,扫描范围为10~70°。

采用SEM对制备的纯胶原气凝胶和胶原/纤维素气凝胶进行表征。用导电胶将样品粘贴在铜片基底上,喷金40 s后,采用SEM观察胶原/纤维素气凝胶微观结构。

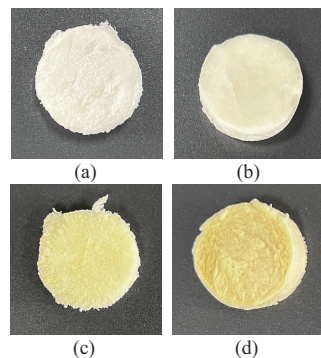
采用万能电子试验机测试制备的纯胶原气凝胶和胶原/纤维素气凝胶样品的压缩弹性性能,分析样品的力学性能变化规律,探讨纤维素及紫外照射交联时间对于气凝胶力学性能的影响规律。设定压缩及回复速率为5 mm/min,应力控制为0.1 MPa,环境温度25℃,循环次数为1~100次。

2 结果与讨论

2.1 胶原/纤维素气凝胶的结构表征

图1为紫外光照射不同时间的纯胶原气凝胶和胶原/纤维素气凝胶样品的照片。从图1a可以看出,纯胶原溶液经过2 h紫外光照射制备的气凝胶样品为白色三维块体,样品表面孔隙较大、表面粗糙且孔隙分布不均匀。从图1b可以看出,添加羧基化纳米纤维素的气凝胶样品为白色三维块体,表面光滑,孔隙致密且分布均匀。图1c和图1d为继续延长紫外照射时间获得的胶原/纤维素气凝胶样品,可以明显看出,随着紫外光照射时间的延长,胶原/纤维素气凝胶样品发生黄变及老化降解,样品表面粗糙且孔隙率增大,孔隙分布不均匀。说明短时间紫外光照射会增加胶原/纤维素气凝胶的结构稳定性,但紫外光照射时间过长,胶原蛋白及纤维素大分子会发生降解及黄变,导致稳定性下降,胶原/纤维素混合溶液的黏度也随之下降,最终造成胶原/纤维素气凝胶样品整体性能的下降。因此,最佳紫外光交联时间为2 h。表1列举了不同气凝胶的体积密度,从表1中可以看出紫外光照射2 h的纯胶原气凝胶的体积密度为44.8 mg/cm³,加入纤维素后气凝胶的体积密度降低,紫外光照射2 h的胶原/纤维素气凝胶的体积密度为28.7 mg/cm³,说明纤维素的加入有效降低了气凝胶的体积密度,使其在单位体积上质

量更轻。同时,随着紫外光照射时间的延长,气凝胶的体积密度下降,紫外光照射10 h时,胶原/纤维素气凝胶的体积密度下降为25.5 mg/cm³。



a—纯胶原气凝胶(UV-2 h);b—胶原纤维素气凝胶(UV-2 h);
c—胶原纤维素气凝胶(UV-5 h);d—胶原纤维素气凝胶(UV-10 h)

图1 不同气凝胶紫外光照射不同时间的照片

表1 不同气凝胶样品的体积密度

样品	紫外光照射时长/h	体积密度/(mg·cm ⁻³)
纯胶原气凝胶	2	44.8
胶原/纤维素气凝胶	2	28.7
胶原/纤维素气凝胶	5	27.5
胶原/纤维素气凝胶	10	25.5

图2为纯胶原气凝胶及胶原/纤维素气凝胶的FTIR图,从图2可以看出,经过2 h紫外光照射的由纯胶原溶液制备的三维气凝胶在3 328 cm⁻¹处出现N—H伸缩振动吸收峰。同时,在2 925, 1 652, 1 550 cm⁻¹处出现分别代表酰胺B、酰胺I和酰胺II的酰胺键特征吸收峰,证明在胶原气凝胶中较好地维持了胶原蛋白三股螺旋结构。与纯胶原的FTIR图相比,经过2 h紫外照射的胶原/纤维素气凝胶在3 318 cm⁻¹处的吸收峰形状有变化,纤维素的O—H伸缩振动吸收峰与胶原的酰胺A吸收峰重叠,该吸收峰是胶原蛋白中酰胺A的N—H键与纤维素的O—H参与形成分子间氢键而使峰位置发生蓝移^[14]。1 743 cm⁻¹和1 337 cm⁻¹处分别出现C=O伸缩振动吸收峰和C—H弯曲振动吸收峰。延长紫外光照射时

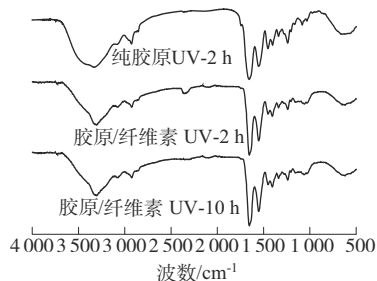


图2 纯胶原气凝胶及胶原/纤维素气凝胶紫外光照射不同时间的FTIR图

间到 10 h,胶原/纤维素气凝胶的 FTIR 光谱变化不明显,说明紫外光照射对于胶原及纤维素的微观结构没有产生明显影响。

图 3 为纯胶原气凝胶及胶原/纤维素气凝胶在紫外照射不同时间的 XRD 图,从图 3 可以看出,纯

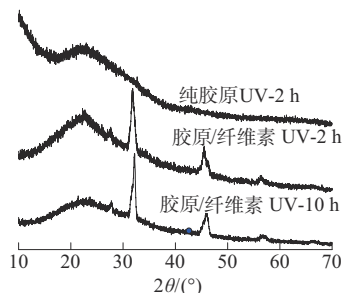
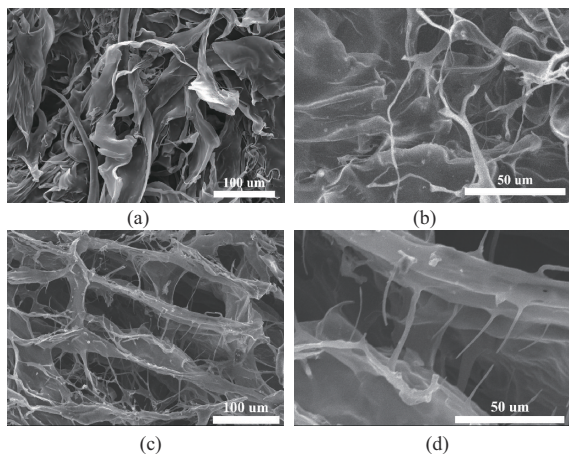


图 3 纯胶原气凝胶及胶原/纤维素气凝胶紫外光照射不同时间的 XRD 图

胶原气凝胶在 $2\theta=22.38^\circ$ 处($d=0.397$ nm)出现胶原蛋白非晶区的漫散射峰^[15]。当胶原蛋白与羧基纤维素共混后,胶原/纤维素气凝胶在 $2\theta=22.34^\circ$ 处的胶原非晶区的漫散射峰依然存在,在 $2\theta=27.38^\circ, 31.88^\circ$ 出现分别代表纤维素 I 型晶体(200), (004) 平面的衍射峰^[16],说明以胶原和羧基纤维素为原料,通过紫外光交联组装方式制备三维网络结构的过程并没有对胶原蛋白和羧基纤维素本身的晶型结构产生影响。延长紫外光照射时间,胶原/纤维素气凝胶样品对应(200), (004) 平面的结晶峰位置没有发生明显变化($2\theta=27.75^\circ, 32.20^\circ$),说明紫外光照射没有改变胶原及羧基纤维素存在的晶区和非晶区结构。

图 4 为紫外光照射 2 h 的纯胶原气凝胶及胶原/



a—纯胶原气凝胶(放大 250 倍); b—纯胶原气凝胶(放大 500 倍);
c—胶原/纤维素气凝胶(放大 250 倍);
d—胶原/纤维素气凝胶(放大 500 倍)

图 4 紫外光照射 2 h 的纯胶原气凝胶及胶原/纤维素气凝胶 SEM 图片

纤维素气凝胶的 SEM 图片,从图 4a 和图 4b 中可以看出,紫外光照射 2 h 的胶原溶液冷冻干燥后以纤维状和片层状两种形态存在,且片层状形态较多,表面存在褶皱,并不光滑。与图 4a 和图 4b 相比,在添加纤维素的气凝胶样品中可以很清晰地看到胶原层状结构片层间插入的羧基纤维素纳米纤维(图 4c 和图 4d),纳米微晶纤维在胶原片层间起着非常重要的连接和支撑作用,由于这些纤维素骨架的存在,胶原层间的大孔隙被填充,提升了胶原/纤维素气凝胶整体的稳定性。

2.2 胶原/纤维素气凝胶的性能研究

为进一步研究胶原气凝胶及胶原/纤维素气凝胶的热行为,分别测定了两种样品紫外光照射不同时间的 TG 曲线,如图 5 所示。从图 5 可以看出,经过 2 h 紫外光照射的纯胶原溶液制备的三维气凝胶第一阶段的质量损失主要是由于样品中所吸附的水分挥发;第二阶段的质量损失主要由于胶原蛋白在高温下分解。样品质量损失 50% 时的温度为 355.7°C ,加热到 600°C 时最终残余质量为 25.8%。纤维素的加入对复合气凝胶的热稳定性有很大改善,经过 2 h 紫外光照射的胶原/纤维素混合溶液制备的三维气凝胶在样品质量损失 50% 时的温度为 382.7°C ,加热到 600°C 最终残余质量为 39.1%,与纯胶原气凝胶相比,最终残余质量提升了 51.6%。纤维素与胶原之间在紫外光照射下形成的键合作用,以及纤维素在胶原片层间形成的搭接桥联作用提升了气凝胶整体的热稳定性,说明纤维素的加入有利于气凝胶热稳定性的提升。

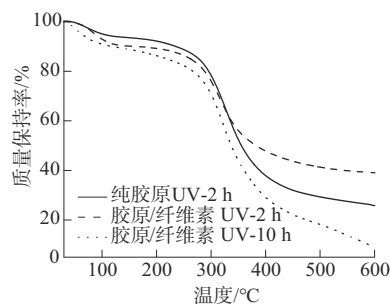


图 5 纯胶原气凝胶及胶原/纤维素气凝胶紫外光照射不同时间的 TG 曲线

为进一步对比紫外照射时间对于材料性能的影响,对比了紫外光照射时间 10 h 的胶原/纤维素溶液制备的三维气凝胶体系的热稳定性,如图 5 所示。从图 5 可以看出,延长紫外光照射时间,气凝胶热稳定性下降,紫外光照射 10 h 的气凝胶质量损失 50%

时的温度为337℃,最终残余质量为9.15%,其热稳定性比纯胶原气凝胶还要差,说明过度的紫外光照射不仅达不到提升气凝胶交联效果、稳定三维骨架的作用,还会因天然高分子降解从而影响胶原/纤维素气凝胶的热稳定性,进一步影响气凝胶整体性能。

为研究胶原/纤维素气凝胶的力学稳定性,通过单轴压缩测试研究了所获得的气凝胶的压缩回弹性。图6为紫外光照射2h的纯胶原气凝胶及胶原/纤维素气凝胶的压缩回弹曲线。从图6可以看出,所有气凝胶仅在低应变(小于5%)下表现出线性弹性性能,在高应变下无法检测到屈服应力,这与多孔材料的典型变形行为相符合^[7]。胶原气凝胶可以在21.8 kPa应力作用下循环,经过100次压缩回弹测试,发现循环曲线发生明显变化,虽然胶原气凝胶表现出弹性,但是其三维网络结构稳定性差造成了压缩回弹稳定性差。与纯胶原气凝胶相比,胶原/纤维素气凝胶表现出更好的压缩回弹性能,在26.1 kPa应力作用下经过100次压缩回弹测试,其循环曲线仍基本保持稳定。这是由于在紫外光照射2h的胶原/纤维素气凝胶中形成交联的三维互穿网络结构,使其力学性能更好。因此,

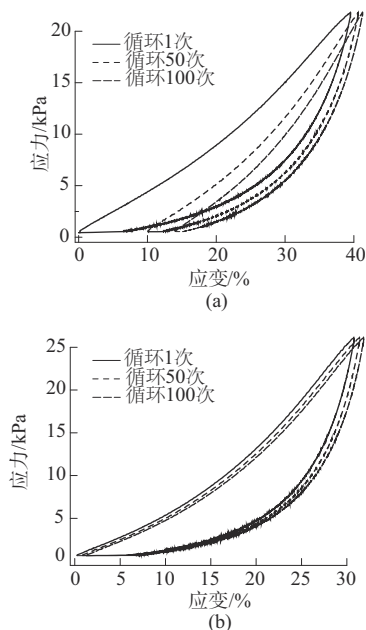
当紫外光照射2h时,胶原/纤维素气凝胶具有最佳的性能,适度的紫外光交联及纤维素、胶原互穿三维网络的协同作用,可以有效提升气凝胶的耐变形性,同时保持其良好的稳定性。

3 结论

采用一种简单绿色的方法成功制备了海绵状胶原/纤维素气凝胶。通过FTIR光谱和XRD分析证实,通过短时间紫外光照射交联,并没有对胶原及纤维素微观结构产生显著影响。通过SEM观察发现,短时间的紫外光照射会使胶原纤维发生交联,形成网状片层结构,紫外光照射2h的胶原/纤维素气凝胶中纤维素在交联的胶原片层间插入形成搭接桥连结构,提升了胶原/纤维素气凝胶的结构稳定性,但是三维胶原/纤维素气凝胶仍然具有极低的密度和高度多孔的网络结构。TG分析发现胶原/纤维素气凝胶表现出优异的热稳定性。同时海绵状胶原/纤维素气凝胶也表现出良好的柔韧性和回弹性。进一步研究具有良好力学性能的胶原/纤维素基气凝胶为未来制造高性能生物基气凝胶提供了可能。

参考文献

- [1] Zhang Fengteng, Wang Chunhua, Mu Changdao, et al. A novel hydrophobic all-biomass aerogel reinforced by dialdehyde carboxymethyl cellulose for oil/organic solvent-water separation[J]. Polymer, 2022, 238. DOI:10.1016/j.polymer.2021.124402.
- [2] Huang Lingjie, Lee Wenjau, Chen Yichun. Bio-based hydrogel and aerogel composites prepared by combining cellulose solutions and waterborne polyurethane[J]. Polymers, 2022, 14(1). DOI: 10.3390/polym14010204.
- [3] Wang Xiuya, Xie Pengbo, He Lan, et al. Ultralight, mechanically enhanced, and thermally improved graphene-cellulose-polyethyleneimine aerogels for the adsorption of anionic and cationic dyes[J]. Nanomaterials, 2022, 12(10). DOI: 10.3390/nano12101727.
- [4] Hassan A, Lorna A, Fan M Z. Microstructural architecture and mechanical properties of empowered cellulose-based aerogel composites via TEMPO-free oxidation[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 298. DOI:10.1016/j.carbpol.2022.120117.
- [5] Sun Weihao, Fang Yinchun, Wu Lingshuang, et al. Micron down feather fibers reinforced cellulose composite aerogel with excellent acoustic and thermal insulation[J]. Journal of Porous Materials, 2023, 30(3):989-997.
- [6] Mandana D, Babak N. Rice straw agri-waste for water pollutant



a—纯胶原气凝胶;b—胶原/纤维素气凝胶

图6 紫外光照射2h的纯胶原气凝胶及胶原/纤维素气凝胶的压缩回弹曲线

- adsorption: Relevant mesoporous super hydrophobic cellulose aerogel[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 251. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117016.
- [7] Qiu Jiahao, Guo Xingzhong, Lei Wei, et al. Facile preparation of cellulose aerogels with controllable pore structure[J]. Nanomaterials, 2023, 13(3). DOI:10.3390/nano13030613.
- [8] Li Dong, Wang Yuhuan, Long Fen, et al. Solvation-controlled elastification and shape-recovery of cellulose nanocrystal-based aerogels[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(1): 1 549–1 557.
- [9] Marjo P, Jaana V, Riitta S, et al. Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities[J]. Soft Matter, 2008, 4(12): 2 492–2 499.
- [10] Rong Rong, Li Hao, Dong Xiangyang, et al. Silk fibroin-chitosan aerogel reinforced by nanofibers for enhanced osteogenic differentiation in MC₃T₃-E1 cells[J]. international journal of biological macromolecules, 2023, 233. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123501.
- [11] Wang Cheng, Okubayashi S. Polyethyleneimine-crosslinked cellulose aerogel for combustion CO₂ capture[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 225. DOI:10.1016/j.carbpol.2019.115248.
- [12] Mehmet K. Super absorbent, light, and highly flame retardant cellulose-based aerogel crosslinked with citric acid[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(38). DOI: 10.1002/app.45315.
- [13] Zhao Mengke, Zhang Sufeng, Fang Guigan, et al. Directionally-grown carboxymethyl cellulose/reduced graphene oxide aerogel with excellent structure stability and adsorption capacity[J]. Polymers, 2020, 12(10). DOI:10.3390/polym12102219.
- [14] 刘霞, 张中勋, 伍铭慧, 等. 常见哺乳动物源胶原蛋白的提取及其性能表征[J]. 功能材料, 2019, 50(1): 1 131–1 137.
- Liu Xia, Zhang Zhongxun, Wu Minghui, et al. Extraction and characterization of common mammalian collagen[J]. Journal of Functional Materials/Gongneng Cailiao, 2019, 50(1): 1 131–1 137.
- [15] Marie M G, Laurence B, Christine C, et al. Structural aspects of fish skin collagen which forms ordered arrays via liquid crystalline states[J]. Biomaterials, 2000, 21(9): 899–906.
- [16] Li Songtao, Cai George, Wu Songze, et al. Sustainable plant-based biopolymer membranes for pem fuel cells[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23(23). DOI: 10.3390/ijms232315245.
- [17] Guo Limin, Chen Zhilin, Lyu Shaoyi, et al. Highly flexible cross-linked cellulose nanofibril sponge-like aerogels with improved mechanical property and enhanced flame retardancy[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 179: 333–340.