

<http://pmse.scu.edu.cn>

冻融法构建超疏水纤维素/壳聚糖气凝胶及其吸油性能¹

李瑞雪, 冯馨心, 李婷婷, 马政, 杨安廷, 焦晨璐*, 王健*

(安徽农业大学 轻纺工程与艺术学院, 安徽 合肥 230036)

摘要: 以微晶纤维素、壳聚糖为双网络单元, 以氢氧化钠/尿素/水为溶剂体系、甲基三甲氧基硅烷 (MTMS) 为改性剂, 采用“冻融-浸渍”两步法制得超疏水纤维素/壳聚糖复合气凝胶。研究表明, 该复合气凝胶呈现三维互穿多孔结构, 其接触角随着 MTMS 的加入, 先逐渐增大后急剧减小, 当 MTMS 的浓度为 1.96 g/ μ L 时, 疏水效果最好, 接触角可达到 151°。此外, 该气凝胶具有良好的油/水选择性吸收能力, 吸油量最高达到 9.3 g/g, 且经过 5 次再生循环后, 对于异丙醇的吸附量仍能保持初始值的 92.8%, 是一种良性可再生的生物质基吸油材料。

关键词: 纤维素; 壳聚糖; 气凝胶; 甲基三甲氧基硅烷; 超疏水

石油在开采或运输过程中, 泄漏是不可避免的, 这些泄漏在地面或者海水表面的石油, 既造成了经济损失又破坏了自然环境。常用的处理方法主要有机械回收法^[1]、沉降法^[2]、生物降解法^[3]、吸附法^[4]等。据报道, 吸附法是其中最为经济有效的一种, 高效的吸油材料具有疏水效果好、吸油倍数高、漂浮力强等优势^[4]。与此同时, 天然生物质基凝胶吸油材料逐渐进入人们的视野。

气凝胶是目前世界上公认密度最小的固体材料, 自 2001 年 Tan 等以纤维素衍生物为原料成功制备了纤维素气凝胶以来, 纳米纤维素 (CNC) 气凝胶迅速发展成为第 3 代气凝胶材料^[5]。除具备质轻外, 还拥有低密度、高孔隙率、优异的生物相容性等, 在吸附催化、生物医用、电子信息等方面具有广阔的应用前景^[4]。然而, 由于纤维素气凝胶表面光滑, 亲水性强, 会造成油水选择性不高、分离效率低下、使用效果不佳等。因此, 改善 CNC 气凝胶表面的粗糙度及亲油性是提高吸油性能的关键。

壳聚糖 (CS) 作为地球上第二丰富的天然聚合物衍生材料, 具有无毒、抑菌、可生物降解等诸多优点, 可用于增强 CNC 凝胶网络等^[6], 但大量存在的羟基使其同样具有较强的亲水性。研究表明, 通过物理或化学方法引入各种功能基团对 CNC/CS 复合气凝胶进行疏水改性, 是提高其油水选择性及吸油效率的有效途径^[7]。郜梦茜等以 TEMPO 氧化纤维素纳米纤丝为原料、甲基三甲氧基硅烷为改性剂, 采用溶胶凝胶法与冷冻干燥法制备出疏水纤维素纳米纤丝气凝胶, 接触角达到 130°^[8]。Xu 等通过硅烷化反应和浸渍法制备了具有超高密度、高孔隙率、良好力学性能的环保型磁性疏水聚乙烯醇/纤维素纳米纤维气凝胶^[9]。

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0081

收稿日期: 2021-09-11

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51803004); 安徽农业大学研究生创新基金项目(2021yjs-49, XJDC2021489)

通讯联系人: 王健, 主要从事生物质基复合材料研究, E-mail: silkwj@ahau.edu.cn; 焦晨璐, 主要从事纤维素的化学改性研究, E-mail: jiaochenlu@ahau.edu.cn

本研究采用纤维素和壳聚糖构建双网络凝胶结构,以甲基三甲氧基硅烷(MTMS)为疏水改性剂,采用“冻融-浸渍”两步法制备网络结构增强的超疏水纤维素/壳聚糖(M-CNC/CS)复合气凝胶。采用X射线衍射、红外光谱分析、扫描电镜和热重分析对M-CNC/CS进行结构和性能表征,研究各组分之间的相互作用以及MTMS浓度对接触角的影响,为利用储量丰富的生物质资源制备油水分离材料提供新思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

微晶纤维素(MCC, 粒径 25 μm), 阿法埃莎(中国)化学有限公司; 壳聚糖(CS, 脱乙酰 $\geq 95\%$, 黏度 100~200 $\text{mPa}\cdot\text{s}$), 上海麦克林生化科技有限公司; MTMS(99%), Damas-beta 公司; 氢氧化钠、乙酸、甲醇、N,N-二甲基甲酰胺、二氯甲烷: 分析纯, 西陇科学股份有限公司; 尿素、异丙醇: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇: 分析纯, 上海振兴化工一厂; 液体石蜡: 化学纯, 西陇化工股份有限公司; 甲基硅油: 浙江荣成有机硅材料有限公司; 食用调和油: 金龙鱼。

集热式恒温加热磁力搅拌器: DF-101S, 巩义市予华仪器有限责任公司; 电子分析天平: FA224C, 上海衡际科学仪器有限公司; 超低温冷冻储存箱: DW-HL100, 中科美菱低温科技股份有限公司; 冷冻干燥机: BTP-8ZGEOX, 德祥科技有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 CNC/CS 复合水凝胶的制备: 分别将 5 g MCC 和 2 g CS 溶解在 $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 7% NaOH/12% 尿素/81% 水溶液中, 快速搅拌 5 min 后得到质量分数 5% 的纳米微晶纤维素(CNC)和 2% 的 CS 透明溶液。将 CNC 溶液和 CS 溶液按体积比 2:1 共混, 搅拌 20 min 得到均匀的复合溶胶。在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷冻 12 h, 然后在室温下自然解冻, 通过多次冻融处理使松散连接的网络交联更加紧密; 脱泡后将复合溶胶转入细胞培养板中, 缓慢滴加去离子水使其固化, 并水洗去除杂质离子后得到 CNC/CS 复合水凝胶。

1.2.2 M-CNC/CS 复合气凝胶的制备: 取 2 g, 4 g, 6 g 的 MTMS 溶于乙醇, 机械搅拌至完全溶解, 得到浓度分别为 1.83 $\text{g}/\mu\text{L}$, 1.96 $\text{g}/\mu\text{L}$, 2.20 $\text{g}/\mu\text{L}$ 的 MTMS 乙醇溶液。将复合水凝胶分别置于 3 phr MTMS 乙醇溶液中, 常温浸渍 48 h, 而后采用乙醇清洗, 经超低温冷冻、干燥获得超疏水 CNC/CS 气凝胶(M-CNC/CS)。

1.3 测试与表征

1.3.1 X 射线衍射分析(XRD): 采用北京普析通用仪器有限责任公司的 XD 系列多晶 X 射线衍射仪对产物进行物相分析(Cu 靶), 扫描角度 $2\theta = 5^{\circ}\sim 80^{\circ}$, 扫描速度 $4^{\circ}/\text{min}$ 。

1.3.2 热重分析(TG): 采用 SDTQ600 TG/DSC 型, 美国 TA 设备公司的热分析系统, 取 10 mg 左右样品, 在氮气保护条件下, 测试温度范围为 $25\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1.3.3 红外光谱分析(FT-IR): 采用美国 BRUKER 公司的 Platinum ATR FT-IR 对样品的红外光谱进行测定, 将样品和 KBr 粉末一起研磨压制成片, 用于测试, 测试范围 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.4 微观形貌表征: 采用日本日立 S4800 扫描电镜(SEM)对气凝胶样品进行微观形貌观察, 测试前, 样品表面喷金 30 s。

1.3.5 接触角测试：采用上海中晨数字技术设备有限公司的 JC2000D3B 型接触角测量仪，将 10 μL 的去离子水滴在气凝胶表面，测量其接触角。

1.3.6 比表面积测试：使用比表面积和孔径分布分析仪（Micromeritics Tristar II 3020）表征孔径分布和比表面积。

1.3.7 油吸附容量和可再生性：质量为 m_1 的气凝胶放入油类或有机溶剂中，吸附平衡后，将材料取出停滞 1 min，使多余的油性物质在重力作用下滴落，再次称其质量为 m_2 。疏水气凝胶的吸附容量 (Q) 可通过式 (1) 求得。吸附实验重复 3 次，取其平均值为最终吸附容量

$$Q(\text{g/g}) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

以异丙醇为油相，测试 M-CNC/CS 的可再生性。利用乙酸对吸附饱和的 M-CNC/CS 气凝胶洗涤 3~5 次，在 120 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 2 h，随后重复上述吸油过程，测试其解吸次数对应的吸附容量。

2 结果与讨论

2.1 M-CNC/CS 气凝胶的制备原理

如 Fig.1 所示，为采用“冻融-浸渍”两步法制备 M-CNC/CS 气凝胶的示意图。经过冻融作用，CNC 和 CS 表面丰富的亲水基团可以通过氢键和物理缠结等相互作用，形成双网络互通结构，提高气凝胶的网络强度，赋予其循环再生基础^[10]。而后，通过 MTMS 与复合水凝胶表面的羟基发生水解缩合反应，实现硅烷化疏水改性。其原理如下：MTMS 中的 Si-OCH₃ 易水解为 Si-OH，而 Si-OH 不稳定易发生进一步的缩合反应，当遇到 CNC/CS 水凝胶表面的羟基时，Si-OH 脱羟基，水凝胶脱氢，二者缩合实现 MTMS 与 CNC/CS 双网络分子之间的连接^[11]。

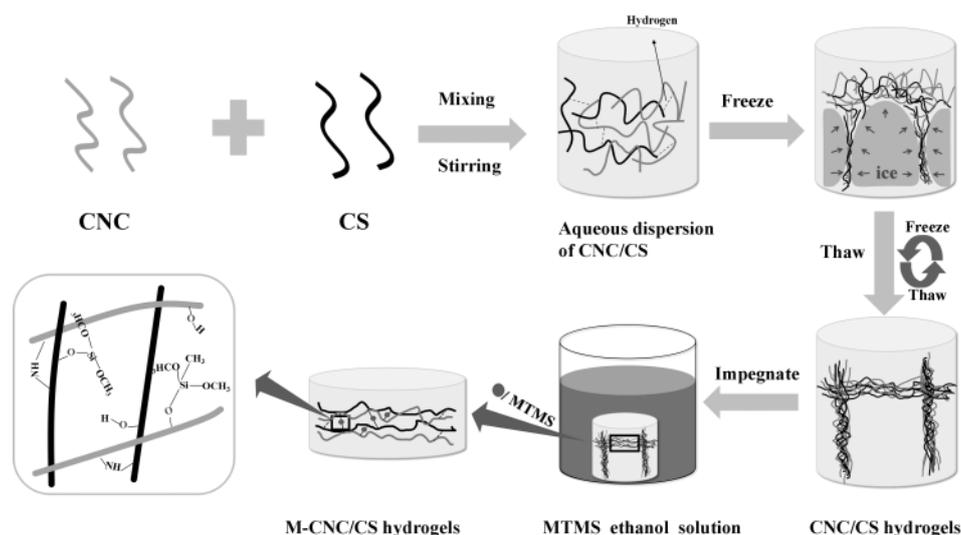


Fig.1 Schematic diagram for the preparation of M-CNC/CS super-hydrophobic aerogel

2.2 微观结构分析

如 Fig.2 所示，利用光学图片和扫描电镜对 CNC/CS 气凝胶改性前后进行宏观和微观形

貌观察。Fig.2(a)和 Fig.2(d)是改性前后气凝胶的光学图片，可以看出改性前后外观差距不大，均是完整的白色柱状体。经测定，CNC/CS 和 M-CNC/CS 的密度分别为 0.095 g/cm^3 和 0.120 g/cm^3 ，表现出轻质低密的特性，即便疏水改性后的气凝胶密度有所增加，但仍能稳定浮在吊兰叶片表面而不滑落。Fig.2(b, c, e, f)为气凝胶的微观形貌图，可以看出所有气凝胶内部结构相似，均呈现出三维互穿的多孔结构，气凝胶骨架主要是以 CNC 和 CS 分子链之间通过氢键作用相互堆积而成的二维片状结构构成，这与 Fig.1 所示的网络结构是一致的。但在 M-CNC/CS 中，片层结构的表面更加粗糙，说明 MTMS 均匀地分散在 CNC/CS 表面及孔隙内部。

Fig.3(a)为样品的吸附-脱附等温线，吸附等温线在低相对压力下缓慢上升($P/P_0 < 0.9$)，并且在高相对压力下显著上升($P/P_0 > 0.9$)。根据最新的国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 提出的吸附等温线的分类， N_2 吸附-脱附等温线属于典型的IV型孔结构和 H3 滞后环，H3 滞后环表明样品的孔结构是不规则的，主要是扁平狭缝结构或楔形结构。当 $P/P_0 \approx 1$ 时，吸附等温曲线未达到吸附平衡，这是由于样品存在较多的大孔，同时，样品的孔径分布表明样品具有一系列的介孔正如 Fig.3(b)所示，且 CNC/CS 和 M-CNC/CS 气凝胶的孔径分布均不集中。此外，经过 MTMS 改性之后，M-CNC/CS 气凝胶中部分孔隙被硅烷填充，使得孔径分布更加分散，且以大孔结构为主。M-CNC/CS 气凝胶的比表面积 ($64.6 \text{ m}^2/\text{g}$) 较 CNC/CS 气凝胶 ($75.0 \text{ m}^2/\text{g}$) 有所降低，也验证了上述观点。

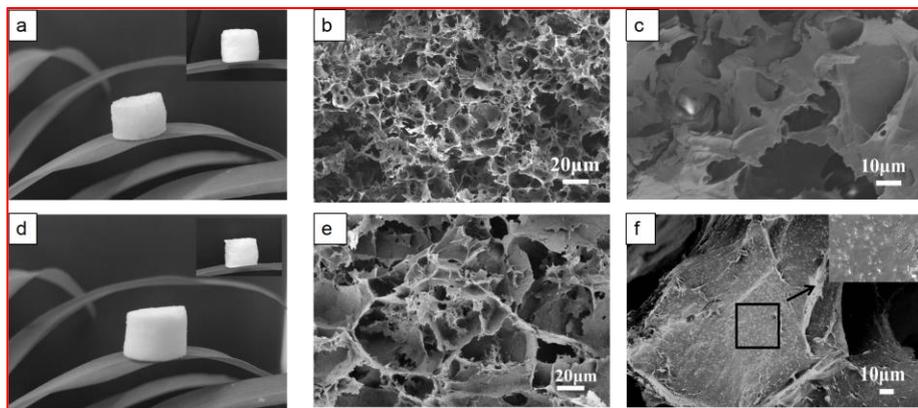


Fig.2 Optical and SEM images of aerogels

(a~c): CNC/CS aerogel; (d~f): M-CNC/CS super-hydrophobic aerogel

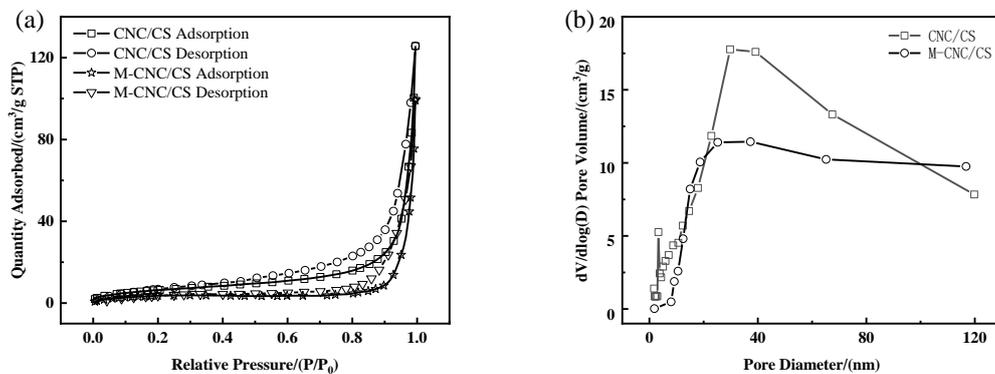


Fig.3 (a) N_2 adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distributions for CNC/CS and

M-CNC/CS super-hydrophobic aerogels

2.3 X 射线衍射分析

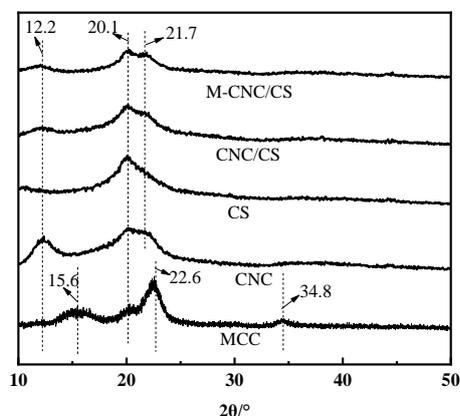


Fig.4 XRD patterns of M-CNC/CS super-hydrophobic aerogel and its components

Fig.4 为 MCC, CNC, CS, CNC/CS 气凝胶和 M-CNC/CS 气凝胶的 XRD 图谱。由图可知, MCC 在 $2\theta=15.6^\circ$, 22.6° 和 34.8° 处表现出纤维素 I 结晶结构的特征衍射峰。与之相比, CNC 在 $2\theta=12.2^\circ$, 20.1° 和 21.7° 处出现特征衍射峰, 说明纤维素经过溶解、再生后, 结晶结构从纤维素 I 转变为了纤维素 II^[12]。此外, $2\theta=20.1^\circ$ 为壳聚糖的特征衍射峰。CNC/CS 气凝胶中主要表现出纤维素的强特征峰, 这是由于复合气凝胶中纤维素比重较大, 而峰强相对于 CNC 和 CS 略微降低, 表明 CNC 与 CS 之间产生良好的相容性和共混性。与 CNC/CS 气凝胶相比, M-CNC/CS 气凝胶中并无新的特征峰出现, 只是峰强度有所下降, 可能是由于硅烷的无定型特征峰的覆盖, 使得气凝胶的结晶峰有所降低。

2.4 化学结构分析

为进一步表征各组分之间的结合方式, 对 MCC, CS, CNC/CS 气凝胶和 M-CNC/CS 气凝胶进行了红外光谱分析, 结果如 Fig.5 所示。MCC 在 3416 cm^{-1} 和 1637 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应分子结构中 O-H 的伸缩振动和弯曲振动^[13], 2901 cm^{-1} 处为 C-H 的伸缩振动吸收峰。CS 中 1654 cm^{-1} 和 1586 cm^{-1} 处的吸收峰归属于酰胺键中的 C=O 伸缩振动 (酰胺 I 带) 和 N-H 弯曲振动 (酰胺 II 带)。在 CNC/CS 复合气凝胶中, 3416 cm^{-1} 和 1637 cm^{-1} 处的峰均发生了些许的移动, 这是由于 MCC 溶解后的 CNC 与 CS 分子之间存在氢键相互作用所致^[14]。另外, 在 M-CNC/CS 气凝胶中, 1161 cm^{-1} 和 893 cm^{-1} 处分别出现了 Si-O-Si 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰, 说明硅烷已接枝到 CNC/CS 链上^[4]。

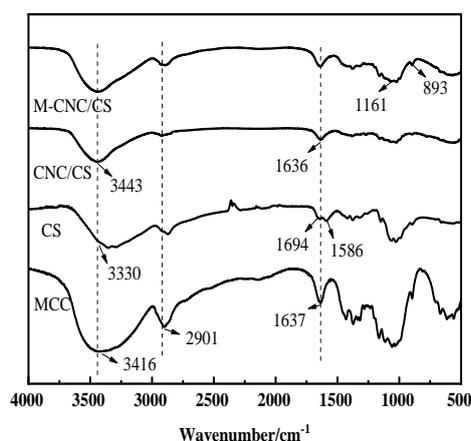


Fig.5 FT-IR spectra of M-CNC/CS super-hydrophobic aerogel and its components

2.5 热稳定性能

如图.6所示, TGA 和 DTG 分析了 M-CNC/CS 气凝胶及其组分的热稳定性和降解程度。由于 MCC 易于降解, 在升温至 600 °C 时, 质量降低显著, 热解剩余物仅为 12 %。CS 的加入并没有改变热降解过程, 但提高了热稳定性和残余量。如图.6(a)所示, 在 50~116 °C 段, CNC/CS 复合气凝胶由于气凝胶中吸收的水分蒸发而出现轻微的质量损失, 其热分解温度为 335 °C。600 °C 时, CNC/CS 的热解剩余物为 28 %。与之相比, M-CNC/CS 的热分解温度不变, 质量保留率略微降低, 但相差无几, 说明硅烷改性对 CNC/CS 复合气凝胶的热稳定性影响不大。

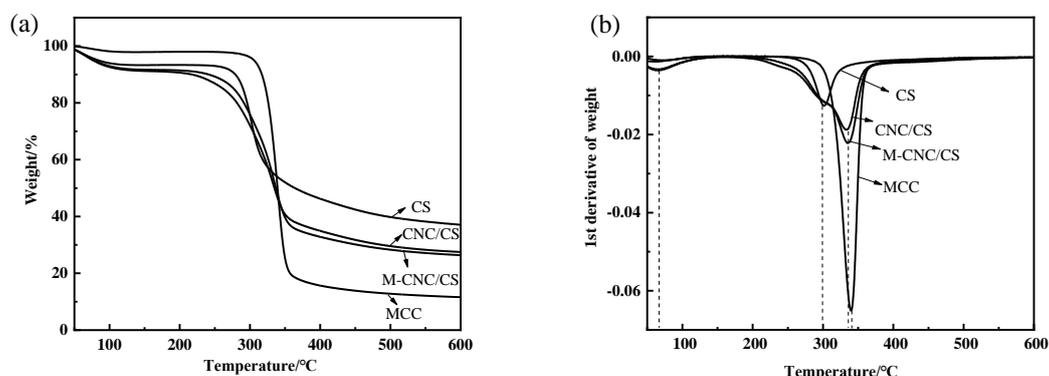


Fig.6 (a) TGA and (b) DTG curves of M-CNC/CS super-hydrophobic aerogel and its components

2.6 表面润湿性能

通过测量 CNC/CS 气凝胶的水接触角来考察样品的表面润湿性, 结果如图.7 所示。Fig.7(a)为 M-CNC/CS 气凝胶的接触角随 MTMS 的加入量变化的图形, 对于未改性的 CNC/CS 气凝胶, 当水滴与气凝胶表面接触后瞬间被吸收, 表现出强亲水性。随着 MTMS 的加入, 接触角先逐渐增大后急剧减少。当 MTMS 浓度为 1.96 g/μL 时, 水接触角达到最大值为 151° (Fig.7(b)), 且 15 min 内接触角大小保持不变, 这是由于随着 MTMS 含量的增加, 改性后的气凝胶网络结构更加粗糙, 疏水效果更好^[11]。而当进一步增加 MTMS 浓度为 2.20 g/μL 时, 气凝胶表面过于致密, 严重影响醇解改性, 造成气凝胶接触角不增反降的现象^[15]。

Fig.7(c)为水滴（亚甲基蓝染色）滴落在 M-CNC/CS（1.96 g/μL MTMS）气凝胶外表面时，液滴呈现近乎完美的球形，进一步表明制备的复合气凝胶具有优异的疏水性能。

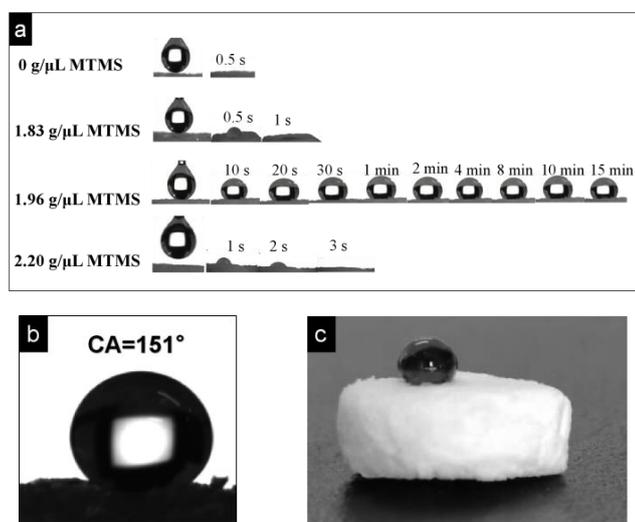


Fig.7 (a) Influence of MTMS amount on the hydrophobic effect of M-CNC/CS aerogel; (b) contact angle diagram of M-CNC/CS (1.96 g/μL MTMS); (c) morphology of water droplet on the M-CNC/CS aerogel surface

2.7 吸附性能

如 Fig.8(a)所示，为 M-CNC/CS 气凝胶进行水（亚甲基蓝染色）和食用调和油（苏丹红染色）吸附测试。当左侧的油性物质滴落在复合气凝胶表面时，油滴迅速被气凝胶吸收，可以看出红色油滴平铺在气凝胶表面。当右侧的水滴滴落在 M-CNC/CS 外表面时，液滴呈现近乎完美的球形，进一步表明制备的 M-CNC/CS 气凝胶具有优异的疏水亲油性能，可以作为油水分离材料。

Fig.8(b)为 M-CNC/CS 气凝胶进行油水分离的过程，用苏丹红将油性物质染成红色滴落在水表面形成油水混合物，将制备的 M-CNC/CS 置于油水混合物中。由于 M-CNC/CS 具有亲油疏水的特性，可以选择性地使油性物质迅速铺展于材料的表面并渗透至气凝胶的内部孔隙，使得混合物表面的红色很快褪去，M-CNC/CS 则呈现出苏丹红的颜色。随着 M-CNC/CS 的移动，可以将水面上的红色油性物质完全吸收，最后得到干净透明的水面，实现油水分离。

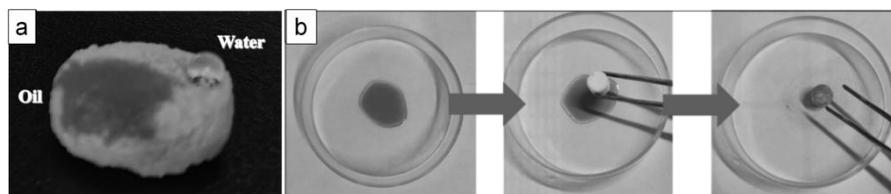


Fig.8 (a) Morphology of water (methylene blue) and oil (Sudan red) drops on the surface of super-hydrophobic M-CNC/CS aerogel, (b) the selective adsorption of oil by M-CNC/CS

以 N,N-二甲基甲酰胺、液体石蜡、二氯甲烷、异丙醇、甲醇、甲基硅油、调和油作为不同类型的油和有机溶剂代表进行吸附性能测试，这些液体均可以快速地渗透到气凝胶三维多孔结构中，达到吸附平衡，吸附容量如 Fig.9(A)所示。由图可知，M-CNC/CS 疏水气凝胶对不同类型的油及有机溶剂的吸附能力可达到自身质量的 5-9.3 倍。吸附能力的差异主要取

决于油性物质的密度和黏度的不同，随着油剂黏度的增加，更多的油性物质会吸附在 M-CNC/CS 疏水气凝胶表面，使其吸油能力增强。进一步对气凝胶的再生性能进行表征，结果如 Fig.9(B)所示，经过 5 次循环吸附后，对异丙醇的吸附量仍能维持初始值的 92.8%，表明该气凝胶具有较高的稳定性和良好的可再生性。

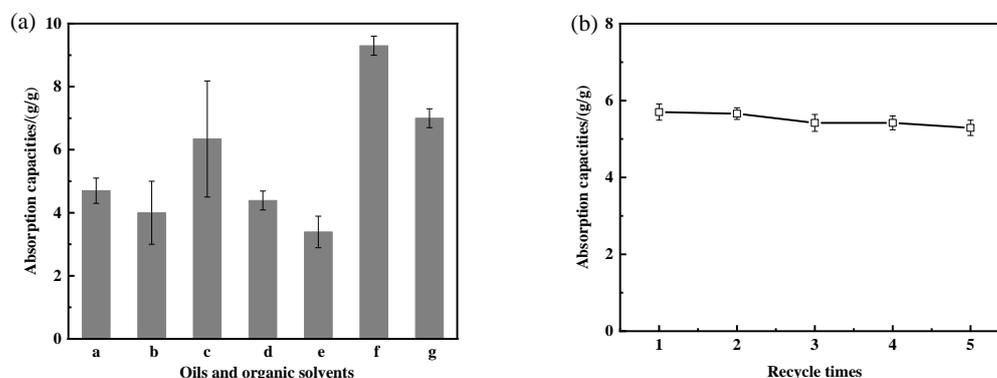


Fig.9 (A) Adsorption capacity of M-CNC/CS super-hydrophobic aerogel for different oils and organic solvents (a: N-N dimethylformamide; b: liquid paraffin; c: dichloromethane; d: isopropyl alcohol; e: methanol; f: methyl silicone oil; g: blend oil); (B) reproducibility of M-CNC/CS super-hydrophobic aerogel for isopropyl alcohol

3 结论

以微晶纤维素 (MCC)、壳聚糖 (CS) 为凝胶网络单元，通过简单有效的“冻融-浸渍”两步法制备了可再生的具有高吸油性的超疏水纤维素/壳聚糖气凝胶 (M-CNC/CS)。一系列表征显示, CNC 和 CS 之间是以氢键和物理缠结相互作用构成气凝胶的三维骨架, M-CNC/CS 气凝胶表现为网络贯通多孔结构, 比表面积达到 $64.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 。此外, 当甲基三甲氧基硅烷 (MTMS) 的浓度为 $1.96 \text{ g}/\mu\text{L}$ 时, M-CNC/CS 气凝胶的接触角最高可达 151° , 具备超疏水性, 可以快速吸收油类物质, 表现出显著的油/水选择吸附性。对多种油剂的吸附量可达到自身质量的 5~9.3 倍, 且可实现循环利用, 有望作为一种高效、低成本、可再生的生物质基亲油疏水材料用于油水分离。

参考文献:

- [1] Varjani S, Joshi R, Srivastava V K, et al. Treatment of wastewater from petroleum industry: current practices and perspectives[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27: 27172-27180.
- [2] Zahoor M, Nizamuddin S, Madapusi S, et al. Recycling asphalt using waste bio-oil: a review of the production processes, properties and future perspectives[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 147: 1135-1159.
- [3] 李子辉, 蒋晶, 金章勇, 等. 生物可降解 PCL/PLA 开孔发泡材料制备及吸油性能[J]. 化工学报, 2020, 71(12): 5842-5853.

Li Z H, Jiang J, Jin Z Y, et al. Preparation and oil absorption performance of biodegradable PCL/PLA porous material [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2020, 71(12): 5842-5853.

[4] Yu Y, Shi X, Liu L, et al. Highly compressible and durable superhydrophobic cellulose aerogels for oil/water emulsion separation with high flux[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56: 2763-2776.

[5] Tan C, Fung B M, Newman J K, et al. Organic aerogels with very high impact strength[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13:644-646.

[6] 魏燕红, 孙芙蓉, 杨季雨, 等. 轻质可压缩壳聚糖/石墨烯复合气凝胶的制备与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(5): 149-154.

Wei Y H, Sun F R, Yang J Y, et al. Lightweight and compressible chitosan/graphene composite aerogels [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2018, 34(5): 149-154.

[7] Jin K, Tang Y, Zhu X, et al. Polylactic acid based biocomposite films reinforced with silanized nanocrystalline cellulose[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 162: 1109-1117.

[8] 郇梦茜, 张慧, 陈甜甜, 等. 疏水性纤维素纳米纤丝气凝胶的制备及性能研究[J]. *功能材料*, 2020, 51(2): 2107-2112.

Gao M Q, Zhang H, Chen T T, et al. Preparation and characterization of hydrophobic cellulose nanofibril aerogels [J]. *Journal of Functional Materials*, 2020, 51(2): 2107-2112.

[9] Xu Z, Jiang X, Zhou H, et al. Preparation of magnetic hydrophobic polyvinyl alcohol (PVA)-cellulose nanofiber (CNF) aerogels as effective oil absorbents[J]. *Cellulose*, 2018, 25: 1217-1227.

[10] Cao C, Li Y. Highly stretchable calcium ion/polyacrylic acid hydrogel prepared by freezing-thawing[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55: 5340-5348.

[11] Frank B P, Durkin D P, Caudill E R, et al. Impact of silanization on the structure, dispersion properties, and biodegradability of nanocellulose as a nanocomposite filler[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1: 7025-7038.

[12] Zhou L, Zhai Y M, Yang M B, et al. Flexible and tough cellulose nanocrystal/polycaprolactone hybrid aerogel based on the strategy of macromolecule cross-linking via click chemistry[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7: 15617-15627.

[13] Liu L, Gao Z Y, Su X P, et al. Adsorption removal of dyes from single and binary solutions using a cellulose-based bioadsorbent[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3: 432-442.

[14] 陈楚楚, 吴启静, 王怡仁, 等. 仿生高强度甲壳素纳米纤维/明胶水凝胶的制备与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(8): 152-157.

Chen C C, Wu Q J, Wang Y R, et al. Synthesis and characterization of bioinspired chitin nanofiber/gelatin hydrogels with high mechanical properties [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36(8): 152-157.

[15] 王世贤, 降帅, 李萌萌, 等. 硅烷偶联剂改性纳米纤维素气凝胶的制备及其表征[J]. *纺织学报*, 2020, 41(3): 33-38.

Wang S X, Jiao S, Li M M, et al. Preparation and characterization of nanocellulose aerogel modified by silane coupling agent [J]. *Journal of Textile Research*, 2020, 41(3): 33-38.

Construction of Cellulose/Chitosan Super-Hydrophobic Aerogel by

Freeze-Thaw Method and Its Oil Absorption Performance

Ruixue Li, Xinxin Feng, Tingting Li, Zheng Ma, Anting Yang, Chenlu Jiao, Jiang Wang
(College of Light Textile Engineering and Art, Anhui Agricultural University, Hefei 230036,
China)

ABSTRACT: Herein, a kind of super-hydrophobic cellulose/chitosan hybrid aerogel was prepared via “freeze-thaw-impregnation” two-step method, in which cellulose and chitosan worked as double network units with sodium hydroxide/urea/water as solvent system and methyl trimethoxysilane (MTMS) acted as modifier. A series of characterizations show that the hybrid aerogel presents a three-dimensional interpenetrating porous structure, and the contact angle gradually raises first and then decreases sharply with the incorporation of MTMS. When the concentration of MTMS is 1.96 g/ μ L, the hydrophobic effect reaches the optimal with the contact angle of 151°. In addition, the aerogel displays good oil/water selective absorption performance with the maximum oil absorption capacity of 9.3 g/g. After the 5th regeneration, the adsorption capacity for isopropyl alcohol can still maintain 92.8 % of its initial value, indicating a benign and renewable biomass-based oil absorption material.

Keywords: cellulose; chitosan; aerogel; methyl trimethoxysilane; super-hydrophobicity