

原料配比对酚醛气凝胶结构和性能的影响

郑振荣¹ 吕红丽¹ 罗丽娟² 李红晨¹ 郑柳春¹

(1 天津工业大学纺织科学与工程学院, 天津 300387)

(2 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

文 摘 提出了一种简单一锅法制备酚醛气凝胶(PA)的方案,将间苯二酚与甲醛混合后加入到碱性溶液中,添加十六烷基三甲基氯化铵作为表面活性剂,通过溶胶凝胶化和高温老化反应制备PA,探索了酚醛前驱液配比和pH对气凝胶结构和性能的影响。结果表明,随着甲醛含量的增加,PA的收缩率降低,密度和室温热导率增加,在酚醛比例为1:4时,材料具有典型的三维网络结构,最低密度为0.32 g/cm³,隔热性能较好,室温热导率为0.0318 W/(m·K),PA平均粒径为1.059 μm;碱性溶液pH越高,亚甲基和亚甲基醚键越多,凝胶粒径越大,颈部连接越紧密,以氨水作催化剂制备的PA收缩率最小,密度最低,隔热性能和热稳定性较好。

关键词 酚醛气凝胶,隔热性能,低密度

中图分类号:0648

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2024.06.007

Effects of Material Composition on Structure and Properties of Phenolic Aerogel

ZHENG Zhenrong¹ LV Hongli¹ LUO Lijuan² LI Hongchen¹ ZHENG Liuchun¹

(1 School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387)

(2 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract A simple one-pot method for preparing phenolic aerogel (PA) was proposed. Resorcinol and formaldehyde were mixed and added to an alkaline solution, with cetyltrimethylammonium chloride included as a surfactant. PA was prepared by sol-gel and high-temperature aging reactions. The effects of phenolic precursor ratio and pH on the structure and properties of aerogels were investigated. The results show that as formaldehyde content increases, the shrinkage rate of PA decreased, while the density and thermal conductivity increases. When the ratio of phenol to formaldehyde is 1:4, the aerogel has a typical three-dimensional network structure, with the lowest density of 0.32 g/cm³, good thermal insulation and thermal conductivity of 0.0318 W/(m·K), and the average particle size of PA was 1.059 μm. The higher the pH of the alkaline solution is, the more methylene and methylene ether bonds are, the larger the gel particle size is, and the closer the neck connection is. The PA prepared with ammonia as a catalyst has the smallest shrinkage, the lowest density, and the better thermal insulation performance and thermal stability.

Key words Phenolic aerogel, Thermal insulation, Low density

0 引言

酚醛气凝胶(PA)是一种由纳米粒子堆积而成的具有三维网状结构的材料^[1],具有低密度(0.03~0.5 g/cm³)、低室温热导率[0.02~0.35 W/(m·K)]、纳米孔结构等特点^[2-4],在航空航天领域、军事领域、催化领域、建筑隔热保温材料等方面具有广泛应用前景^[5-7]。1989年R. W. PEKALA^[8]首次提出并使用溶胶-凝胶法和超临界干燥法成功制备间苯二酚-甲醛

气凝胶,但固有的脆性使其直接应用困难,随后越来越多的研究集中于制备大尺寸和产业化的有机酚醛气凝胶^[9-11]。

颗粒间弱的颈部连接是PA块体易碎^[12]的原因之一,多孔精细的网络结构设计对于其力学性能增强、服用性增强有着积极的作用,目前研究人员通过调控合成参数、引入有机交联剂增强、有机聚合物增强等方法进行结构增强^[13-15],而缩聚过程中合成参

收稿日期:2022-10-09

基金项目:国家自然科学基金((52003071))

第一作者简介:郑振荣,1981年出生,教授,主要研究方向为热防护纺织品的开发与性能研究。E-mail:tianjinzhengzr@163.com

数的调整可以充分控制相分离,是调控三维网络结构和其他增强工艺探索的基础。

在制备过程中前驱液配比、间苯二酚与水的比率、pH、催化剂种类、干燥方式等各种参数对最终PA网络结构和性能会产生影响。A. LEONARD等^[16]探讨了间苯二酚与催化剂的摩尔比 R/C 在300~1 500之间对力学性能的影响,实验表明, R/C 越小,凝胶的收缩、硬化和黏弹性特性越高。D. H. LONG等^[17]变化前驱液种类,研究了间甲酚与苯酚的比例对气凝胶孔结构及骨架性能的影响。师建军等^[18]以商品酚醛树脂为原料,缩短了制备周期,但这通常需要加入交联剂才能发生凝胶固化反应^[19]。大规模有机溶剂的使用增加了制备成本、造成了环境污染^[20],复杂的超临界干燥过程限制了生产效率^[21]。因此,在简单高效的制备工艺下探索不同合成参数对于PA的开发是有必要的。

本文提出了一种简单一锅法制备PA的方案,在无需添加任何交联剂的情况下,将间苯二酚与甲醛按照一定的比例混合后加入到碱性溶液中,添加十六烷基三甲基氯化铵作为表面活性剂,通过溶胶凝胶化和高温老化反应制备PA,探索了酚醛前驱液配比和不同pH对气凝胶结构和性能的影响。该方法为低成本、快速、大规模制备轻质隔热PA提供了新的启示。

1 实验

1.1 原材料

间苯二酚、甲醛(30%)、尿素、碳酸氢钠、氨水、十六烷基三甲基氯化铵(CTAC),以上试剂均为分析纯,购自中国上海阿拉丁化工有限公司;甲醇,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司。

1.2 有机酚醛气凝胶(PA)的制备

将间苯二酚R、甲醛F、表面活性剂CTAC和碱催化剂(尿素、碳酸氢钠、氨水)的混合物按照一定的比例溶解在水中,酚醛前驱液的摩尔比 $n_R:n_F=0.125\sim 1$,间苯二酚与水的摩尔比 $n_R:n_W=0.012$,表面活性剂用量固定为 $n_R:n_{CTAC}=4$ 。将上述混合物在室温下搅拌20 min以获得均匀的溶胶,将溶胶转移到模具中,于100 °C的环境中密闭反应48 h以完成凝胶化和老化。经过48 h、60 °C的甲醇洗涤,以去除残留的化学物质。最后,在60 °C环境中干燥至样品无质量变化后得到PA。

不同酚醛前驱液的比例、碱性催化剂及PA编号如表1所示,以 $R=0.02\text{ mol}$ 为例,尿素用量10 g,碳酸氢钠用量(0.1 M)1 mL,氨水用量(0.1 M)1 mL。

表1 不同酚醛气凝胶配比及编号

Tab. 1 PA aerogel sample formula and number

编号	$n_R:n_F$	催化剂
FA1	1:1	尿素
FA2	1:2	尿素
FA3	1:4	尿素
FA4	1:6	尿素
FA5	1:8	尿素
FB3	1:4	碳酸氢钠
FC3	1:4	氨水

1.3 测试及表征

(1)表面形貌测试:采用荷兰Phenom-World公司的Phenom XL型台式扫描电镜观察PA的微观形貌,测试前对PA进行50 s的喷金处理。

(2)化学结构表征:使用德国BRUKER公司的vertex80红外光谱仪对化学结构进行分析,测试前对PA进行60 °C、10 min干燥处理;用D8 DISCOVER型X射线衍射仪对PA进行晶型结构分析。

(3)pH的测定:使用上海水恒集成科技有限公司的雷磁PHS-25数显台式酸度计pH计测定溶液pH,由于尿素在70 °C以上才能分解产生低浓度氨水,所以测试前对碱性催化剂溶液进行5 min、80 °C的热处理,溶液的组成分别为20 mL水和10 g尿素、20 mL水和(0.1 M)1 mL碳酸氢钠、20 mL水和(0.1 M)1 mL氨水。

(4)收缩性测试:用游标卡尺分别测量湿凝胶和气凝胶的直径和高,计算PA的体积收缩变化率。

(5)隔热测试:室温热导率通过瑞典凯戈纳斯有限公司的TPS-2500S Hot Disk型热常数分析仪测定。高温隔热性能测试是将样品(花瓣)放在厚度为7 mm的气凝胶上,在150 °C加热台上处理20 min,通过样品颜色和失重率进行表征。

(6)热稳定性测试:通过德国耐驰制造有限公司的TG 209 F3 Tarsus型热重分析仪在10 °C/min的加热下测试了PA的热效应。

(7)耐烧蚀性测试:采用酒精灯烧蚀实验测试PA的耐烧蚀性,测试装置如图1所示。PA的表面温度

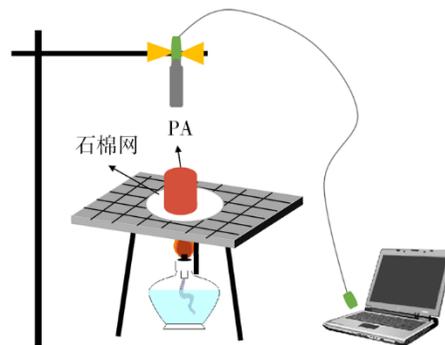


图1 烧蚀测试装置

Fig. 1 Ablation test device

由美国 Raytek 公司 MI3 型号的传感探头测定, 探头距离气凝胶表面距离为 100 mm。测试的酚醛气凝胶样品高为 (27 ± 2) mm, 直径为 (25 ± 2) mm, 石棉网中心孔洞直径尺寸为 25 mm。

2 结果与分析

2.1 不同酚醛前驱液比对 PA 结构的影响

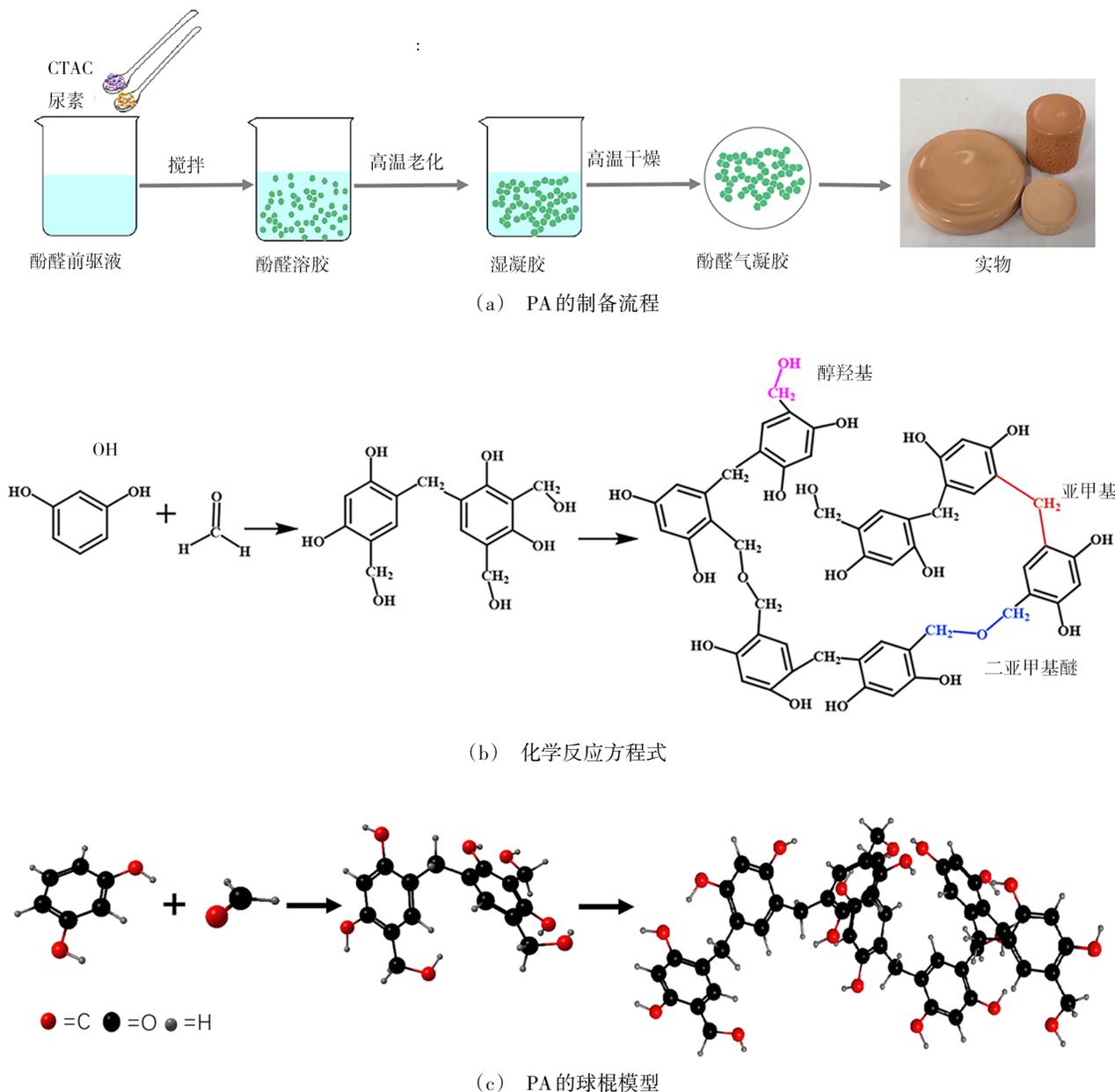


图2 PA 制备流程及网络结构

Fig. 2 PA preparation process and network structure

FA1 至 FA5 的 FTIR 光谱如图 3 所示, 1560 cm^{-1} 处为芳环双键的振动特征峰, 观察到 FA4、FA5 在 3388 cm^{-1} 附近有较宽范围的吸收峰, 这可能是气凝胶吸收了空气中的水分。 2926 cm^{-1} 附近的微峰是亚甲基结构 ($\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$) 振动形成的^[23], FA3、FA4 在此处的特征峰较明显, 亚甲基醚键 ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$)^[24] 杂化的特征峰在 1117 cm^{-1} 处, 随着甲醛含量

通过简单的、无需交联剂的一锅法制备 PA 流程如图 2(a) 所示, 对间苯二酚-甲醛缩聚的反应机理进行了研究^[22], 在亲电加成过程中, 间苯二酚的邻位活性较强, 不断形成亚甲基和二亚甲基醚桥, 最终形成三维网络结构[图 2(b)(c)]。

的增加特征峰逐渐变弱。

高温干燥通常会导致气凝胶碎裂成不规则小块或者粉末, 但 PA 实物如图 4 所示, 除 FA1 未成型外, FA2 至 FA5 原始凝胶的形状均得以保持, 为整体式规则柱状, 无任何断裂, 无宏观相分离。随着甲醛含量的增加, FA1 至 FA5 颜色由深红色变为奶白色, 收缩率低于 30%, FA2 收缩率最大, 为 26.77%, FA5 达到

最小收缩率 24.05%(图 5)。

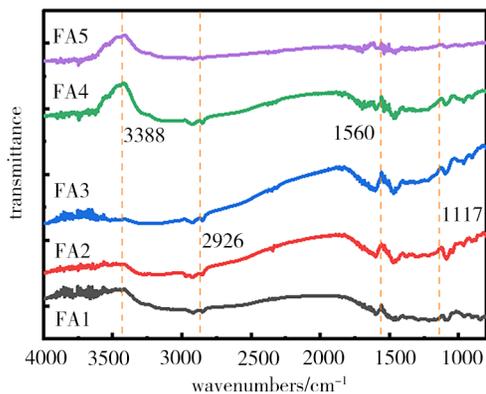


图 3 不同 PA 的红外光谱

Fig. 3 Infrared spectra of different PA

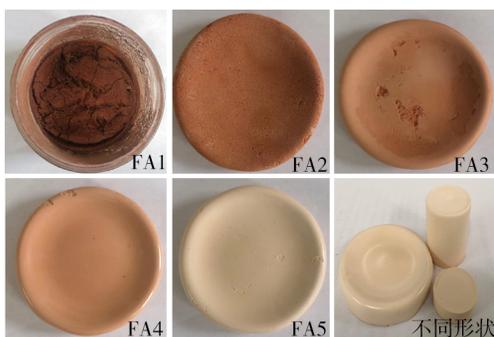


图 4 PA 的宏观形貌

Fig. 4 Macroscopic morphology of PA

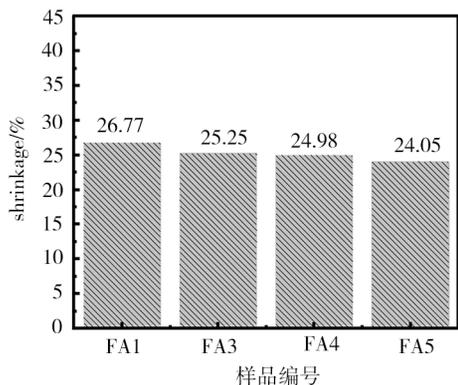


图 5 PA 的收缩率

Fig. 5 Shrinkage of PA

2.2 酚醛前驱液配比对 PA 隔热性能的影响

FA1~FA5 的室温热导率及密度变化如图 6 所示,PA 的密度在 0.32~0.44 g/cm³ 范围之内,符合气凝胶的低密度特征。室温隔热性能和密度变化趋势相同,室温热导率最低达到 0.0318 W/(m·K),PA 展示了良好的隔热性能。

FA3 同时具有较低的密度和较好的隔热性能,进而对 FA3 进行了高温隔热测试(图 7),经过 150 °C、20 min 处理后,放置在玻璃皿上的样品呈紫黑色状态,干燥完全,且用镊子轻轻碰触,样品会碎裂,样品的失重率为 97%。在 FA3 上的样品有明显的收缩,

颜色加深,干燥程度低于玻璃皿上的样品,可以保持完整性,样品的失重率为 54%。

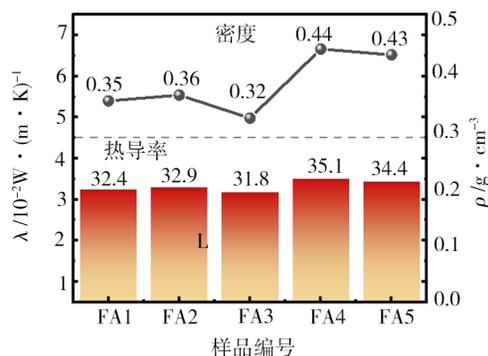
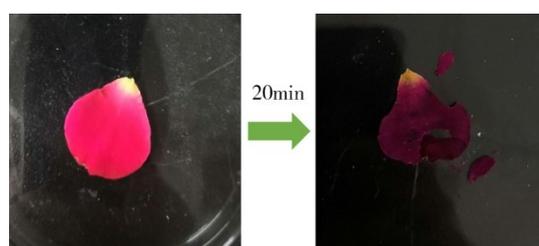
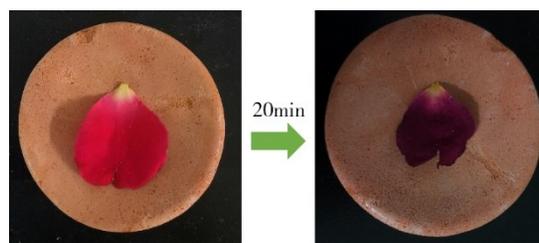


图 6 PA 室温热导率及密度

Fig. 6 Thermal insulation at room temperature and density of PA



(a) 玻璃器皿



(b) FA3

图 7 高温隔热能

Fig. 7 High temperature insulation energy

2.3 pH 对 PA 结构的影响

选择不同的催化剂来调控溶液的 pH,尿素、碳酸氢钠、氨水溶液 pH 值分别为 8.04、8.82、10.11,探究其对 PA 结构和性能的影响。

从图 8 的红外光谱图中可以看出,1 550 cm⁻¹ 处为苯环双键的特征峰,在 3 428 cm⁻¹ 处仅有 FB3 有微弱的羟基峰,可能是 FB3 吸湿性相对较高,在制样时快速吸收了空气中的水分。2 897 cm⁻¹ 处为亚甲基振动峰,1 061 cm⁻¹ 附近为杂乱的亚甲基醚微峰,FC3 在这两处的峰相对明显,FB3 次之,FA3 较弱,可见,不同的碱催化剂对酚醛缩聚后的官能团架构产生了一定的影响,碱性越强,亚甲基和亚甲基醚结构越多,缩聚反应更完全。

FA3、FC3 的 X 射线衍射图谱如图 9 所示,无明显差异,仅在 2θ=15°~30° 附近有明显的宽衍射峰,这代表典型的无定形结构受碱性催化剂影响较小,PA 以无定形相的形式存在。

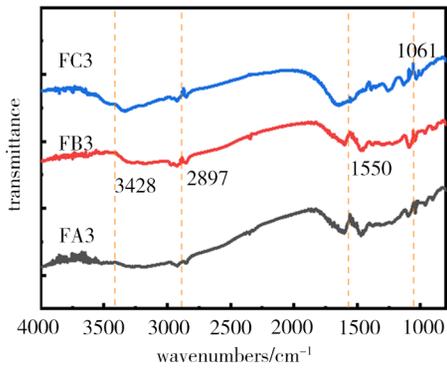


图8 FA3、FB3、FC3的红外光谱

Fig. 8 Infrared spectra of FA3, FB3, FC3

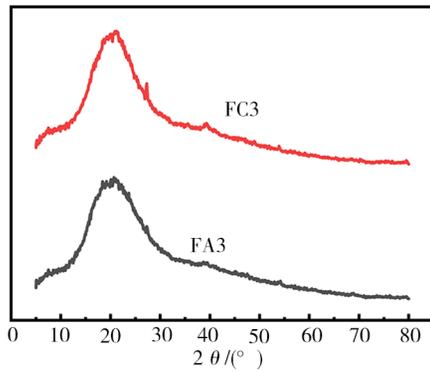


图9 PA的X射线衍射图谱

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of PA

不同催化剂制备的PA实物如图10(a)~(c)所示,FA3颜色较深,FB3、FC3外观颜色相近。图10

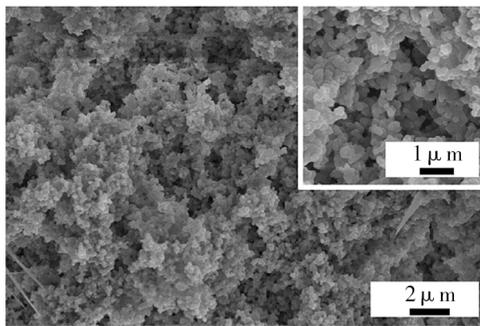
(d)展示了气凝胶的轻质性,FB3放在文竹植物上不会使其枝叶变形。

图11为PA的SEM照片和网络结构图,可以观察到,具有高度交联的三维空间主要由密集的颗粒堆积和不规则的孔组成,碱性环境中有利于颗粒聚集增长,如表2所示,FA3粒径为 $0.31\ \mu\text{m}$,FC3平均粒径为 $1.03\ \mu\text{m}$,约为FA3的3倍,表明PA的粒径随着溶液pH值增大而增大。FC3结构稳定,颈部连接处较为紧密且粒径较大,但与FA3、FB3对比,FC3具有较小的密度,这主要是因为FC3收缩率最小、体积较大(从图10a中可以得到证实),使其兼具低密度($0.43\ \text{g}/\text{cm}^3$)和较低的室温热导率 [$0.0312\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]。

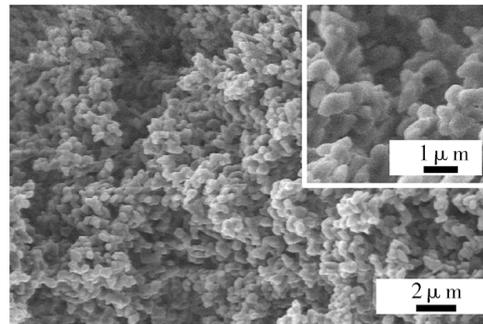


图10 PA实物图

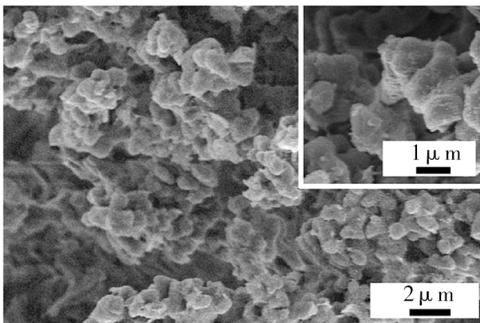
Fig. 10 Figures of PA



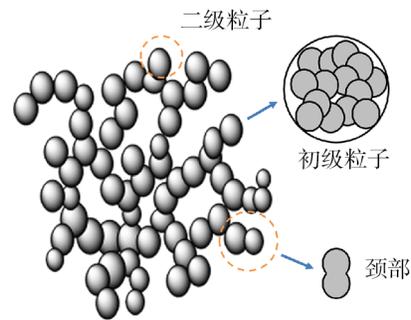
(a) FA3



(b) FB3



(c) FC3



(d) PA网络结构

图11 PA的微观形貌

Fig. 11 Micromorphology of PA

表 2 PA 的各项性能
Tab. 2 PA sample formula and number

PA 编号	平均粒径 / μm	收缩率 /%	密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	室温热导率 / $10^{-2}\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$
FA3	0.31	25.25	0.44	3.29
FB3	0.52	27.85	0.45	3.31
FC3	1.03	22.05	0.43	3.12

2.4 pH 对 PA 高温烧蚀中隔热性能的影响

FA3、FB3、FC3 烧蚀测试中样品背面温度变化如图 12 所示,酒精灯外焰温度为 (630 ± 20) °C,在烧蚀过程中,PA 表面有少量白烟现象,这是由于气凝胶中有机小分子发生燃烧,随后,出现少量黑烟现象,这是由于温度较高,气凝胶热解生成了少量碳以及其他小分子,烧蚀 2 min 后移开火焰,FA3、FB3、FC3 出现阴燃现象,在高温烧蚀过程中,PA 结构稳定,FA3、FB3、FC3 保持原有形状未坍塌,展示了一定的耐烧蚀性能,同时,FA3 背部温度稳定在 219 °C,FB3、FC3 背部温度分别稳定在 100、84 °C,溶液 pH 越高,PA 的高温隔热性能越好,这是由于 FB3、FC3 的粒径颈部连接处较稳定,网状骨架无限延长热传导路径,导致热量难以在气-固界面传导^[25]。

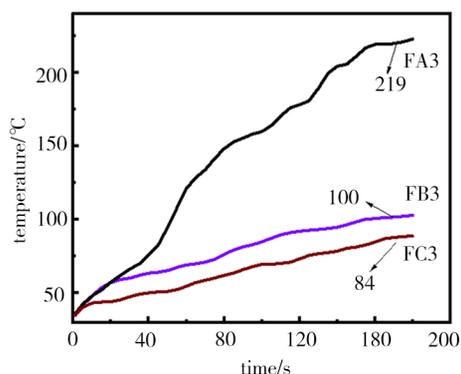


图 12 烧蚀温度-时间曲线

Fig. 12 Ablation temperature-time curve

2.5 pH 对 PA 的热稳定性影响

为进一步探究酚醛气凝胶的热稳定性,对 PA 进行了 TG 测试,结果如图 13 所示,相比于 FA3,FB3、FC3 最大热分解速率所对应的温度 T_{max} 和残余率均有大幅度提高,FA3 在 150 °C 时开始失重,FB3、FC3 在 200 °C 时开始失重,这是因为有机侧链的深度氧化,释放出小分子量的气体 (H_2O 、 CO_2),从而导致质量损失。FA3 的 T_{max} 显示在 263 °C 处,残余率为 17.47%,FB3 在 267 °C 处有一个明显的失重过程,FC3 的 T_{max} 增加到 320 °C 左右,残余率增加至 33.75%,FB3、FC3 热分解产物释放速率受到了抑制,DTG 曲线由尖锐变得宽泛化,这可能是由于 pH 增大后粒径增加,颈部区间连接紧密,有效抑制了酚醛骨

架的分解,同时提高了残余率,据此可以推断,FA3 交联网络中亚甲基和亚甲基醚键较少,在高温下网络结构易被破坏,随着催化剂碱性越强,亚甲基和亚甲基醚键的数量增多(图 8 红外光谱可证实),酚醛颗粒连接更加紧密,可以有效地提高 PA 的热稳定性。

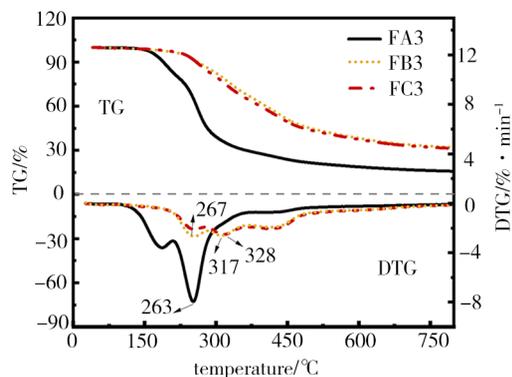


图 13 FA3、FB3、FC3 样品 TG 分析

Fig. 13 TG analysis of FA3、FB3、FC3

3 结论

(1) 探究了酚醛前驱液配比对 PA 成型的影响,随着甲醛含量的增加,PA 的颜色逐渐变浅,在 $n_{\text{R}}:n_{\text{F}}=1:4$ 时,PA 表面光滑、密度 ($0.32\text{g}/\text{cm}^3$) 和室温热导率 ($0.0318\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) 最低。

(2) 在 $n_{\text{R}}:n_{\text{F}}=1:4$ 时,变化不同碱性的催化剂制备 PA,结果表明,催化剂碱性越强,溶液 pH 越高,亚甲基和亚甲基醚键越多,凝胶粒径越大,颈部连接越紧密,以氨水作催化剂时制备的 PA 收缩率最小,密度最低,隔热性能和热稳定性较好。

参考文献

- [1] SCHWAN M, NAIKADE M, RAABE D, et al. From hard to rubber-like: mechanical properties of resorcinol-formaldehyde aerogels [J]. Journal of Materials Science, 2015, 50:5482-5493.
- [2] ABDEALI G, BAHRAMIAN A R. Novolac aerogel thermal diffusion and efficiency enhancement using paraffin wax core/polyurethane shell phase-change material nano capsules [J]. International Journal of Energy Research, 2022, 46 (2) : 1962-1977.
- [3] 柳凤琦,王鲁凯,门静,等. 气凝胶隔热材料制备及航天热防护应用研究进展 [J]. 宇航材料工艺, 2022, 52 (2) : 26-47.
- [4] LIU F Q, WANG L K, MEN J, et al. Progress on the preparation of aerogel thermal insulations and their applications in aerospace thermal protection system [J]. Aerospace Materials & Technology, 2022, 52 (2) : 26-47.
- [4] WU K D, DONG W, PAN Y K, et al. Lightweight and flexible phenolic aerogels with three-dimensional foam reinforcement for acoustic and thermal insulation [J]. Engineering Chemistry Research, 2021, 60: 1241-1249.

[5] WU C, CHEB Z F, WANG F, et al. Preparation and characterization of ultralight glass fiber wool/phenolic resin aerogels with a spring-like structure[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 179: 125–133.

[6] ALEX A S, BHUVANESWARI S, SREENIVAS N, et al. Short silica fibre-reinforced polymethylsilsesquioxane-phenolic interpenetrating networks: exploration for use as ablative thermal protection system in aerospace [J]. *Polymer Bulletin*, 2019, 76:3941–3956.

[7] ZUBYK H, MYKHAILIV O, PAPATHANASSIOU A, et al. Phenol-formaldehyde polymeric network to generate organic aerogels: synthesis, physicochemical characteristics and potential applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6:845–852.

[8] PEKALA R W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde[J]. *Journal of Materials Science*, 1989, 24(9): 3221–3227.

[9] YUN G, PAN S J, WANG T Y, et al. Synthesis of Metal nanoparticles in metal-phenolic networks: catalytic and antimicrobial applications of coated textiles [J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2018, 7(5): 1700934.

[10] XU X G, HONG C Q, GENG J, et al. Facile synthesis, mechanical toughening, low thermal conductivity and fire-retardant of lightweight quartz fiber reinforced polymer nanocomposites[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 211(28):108836.

[11] 师建军, 李弘瑜, 张凌东, 等. 烧蚀型防隔热/隐身多功能复合材料制备与性能[J]. *宇航材料工艺*, 2021, 51(6): 59–64.

SHI J J, LI H Y, ZHANG L D, et al. Preparation and properties of multi-functional composite integrated with heat-shielding, insulating and radar-absorbing [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2021, 51(6):59–64.

[12] AGHABARARPOUR M, MOHSENPOUR M, MOTAHARI S, et al. Mechanical and thermal insulation properties of isocyanate crosslinked resorcinol formaldehyde aerogel: Effect of isocyanate structure [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(46):48196.

[13] HASEGAWA G, SHIMIZU T, KANAMORI K, et al. Highly flexible hybrid polymer aerogels and xerogels based on resorcinol-formaldehyde (RF) with enhanced elastic stiffness and recoverability: insights into the origin of their mechanical properties [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(5): 2122–2134.

[14] YU Z L, YANG N, APOSTALOPOULOU-KALKAVOURA V, et al. Fire-retardant and thermally insulating phenolic-silica aerogels [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 130(17):4628–4632.

[15] YUN S, LUO H J, GAO Y F. Ambient-pressure drying synthesis of large resorcinol-formaldehyde-reinforced silica aerogels with enhanced mechanical strength and superhydrophobicity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2:14542–14549.

[16] LEONARD A, BLACHERI S, CRINE M, et al. Evolution of mechanical properties and final textural properties of resorcinol-formaldehyde xerogels during ambient air drying [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 354: 831–838.

[17] LONG D H, ZHANG J, YANG J H, et al. Preparation and microstructure control of carbon aerogels produced using m-cresol mediated sol-gel polymerization of phenol and furfural [J]. *New Carbon Materials*, 2008, 23(2): 165–170.

[18] 师建军, 严蛟, 孔磊, 等. 基于普通酚醛树脂有机气凝胶的高效制备与研究 [J]. *高分子学报*, 2016(2): 179–186.

SHI J J, YAN J, KONG L, et al. Facile preparation and study of the organic aerogel based on conventional phenolic resins [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2016(2):179–186.

[19] SHAHZAMANI M, BAGHERI R, BAHRAMIAN R A, et al. Preparation and characterization of hybrid aerogels from novolac and hydroxyl-terminated polybutadiene [J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51:7861–7873.

[20] LI S, HAN Y, CHEN F H, et al. The effect of structure on thermal stability and anti-oxidation mechanism of silicone modified phenolic resin [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 124:68–76.

[21] ALBER D F, GREG R, ANDREWS G R, et al. Supercritical methanol drying as a convenient route to phenolic-furfural aerogels [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 296:1–2.

[22] SCHWAN M, RATKE L. Flexibilisation of resorcinol-formaldehyde aerogels [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(43):13462–13468.

[23] SERAJI M M, AREFAZAR A. Microstructural properties, thermal insulation and thermal degradation behavior of boron containing monolithic novolac xerogels [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 138(15): 50217.

[24] WANG C, JIN X, CHENG H, et al. Organic aerogel-impregnated low-density carbon/carbon composites: Preparation, properties and response under simulated atmospheric re-entry conditions [J]. *Materials & Design*, 2017, 131:177–185.

[25] LIU X H, ZHANG X H, ZHANG M T, et al. Hierarchically superhydrophobic stereo-complex poly (lactic acid) aerogel for daytime radiative cooling [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(46):2207414.