北京林业大学学报
JOURNAL OF BEIJING FORESTRY UNIVERSITY

超支化聚酰胺功能化石墨烯协同增强增韧酚醛树脂

李炯炯 袁希名 柯晶滢 李晓娜 吕焱 李建章

Phenolic resins synergistically strengthened and toughened by hyperbranched polyamide-modified graphene

Li Jiongjiong, Yuan Ximing, Ke Jingying, Li Xiaona, L ü Yan, Li Jianzhang

引用本文:
李炯炯, 袁希名, 柯晶滢, 李晓娜, 吕焱, 李建章. 超支化聚酰胺功能化石墨烯协同增强增韧酚醛树脂[J]. 北京林业大学学报, 2025, 47(10):160–170. doi: 10.12171/j.1000–1522.20250261
Li Jiongjiong, Yuan Ximing, Ke Jingying, Li Xiaona, L ü Yan, Li Jianzhang. Phenolic resins synergistically strengthened and toughened by hyperbranched polyamide–modified graphene[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2025, 47(10):160–170. doi: 10.12171/j.1000–1522.20250261

在线阅读 View online: https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20250261

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

深共晶溶剂（DES）预处理协同聚乙烯醇（PVA）浸渍处理增强增韧竹材

Deep eutectic solvent (DES) pretreatment combined with polyvinyl alcohol (PVA) impregnation to enhance and toughen bamboo

北京林业大学学报, 2025, 47(8): 162–172. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20250146

基于纤维拔出研究木材胶合界面的断裂行为

Fracture behavior of wood bonding interface based on fiber pull–out test

北京林业大学学报, 2023, 45(6): 117–126. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20230054

蒙脱土/聚乙二醇/超支化聚丙烯酸酯乳液改性木材的力学性能

Mechanical properties of wood modified by montmorillonite/poly(ethyl glycol)/hyperbranched polyacrylate emulsion

北京林业大学学报, 2020, 42(12): 135–141. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20200311

高含水率重组单元辊压树脂浸渍法制备重组木及其性能

Wood scrimber preparation and its performance by roller–pressing resin impregnation method for recombinant units with high–moisture content

北京林业大学学报, 2025, 47(7): 167–176. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20250032

碱木质素与超支化聚丙烯酸酯乳液复配改性速生青杨的尺寸稳定性研究

Dimensional stability of fast–growing *Populus cathayana* modified with the compound of alkali lignin and hyperbranched polyacrylate emulsion

北京林业大学学报, 2021, 43(11): 118–127. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20210268

环氧树脂掺杂对地质聚合物木材胶黏剂性能的影响

Effects of epoxy resin doping on properties of geopolymer wood adhesive

北京林业大学学报, 2024, 46(8): 15–24. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20240079

DOI:10.12171/j.1000−1522.20250261

超支化聚酰胺功能化石墨烯协同增强增韧酚醛树脂

李炯炯[1]　袁希名[1]　柯晶滢[1]　李晓娜[1]　吕　焱[2]　李建章[3]
（1. 南京林业大学材料科学与工程学院，江苏 南京 210037；2. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所，
江苏 南京 210042；3. 北京林业大学材料科学与技术学院，北京 100083）

摘要:【目的】针对传统酚醛树脂（PF）抗冲击韧性不足，强度与韧性难以协同提升的瓶颈，本研究受牡蛎生物矿化黏合剂启发，提出以超支化聚酰胺修饰石墨烯纳米片（HGNP）为增韧单元，在 PF 基体中构建有机−无机杂化网络，系统探究 HGNP 对树脂胶接性能与韧性的作用机制。**【方法】**首先通过将超支化聚酰胺共价接枝到石墨烯纳米片（GNP）骨架中制备 HGNP，然后通过在纯酚醛树脂中引入超支化聚酰胺修饰石墨烯纳米片，制备 HGNP 改性酚醛树脂。结合凝胶时间、胶合强度、脱黏功以及树脂断面形貌等表征，分析不同 HGNP 含量对树脂性能的影响规律，并阐明其增强增韧的作用机制。**【结果】**HGNP 改性酚醛树脂的胶层韧性显著提升，当 HGNP 添加量为 0.15% 时，改性树脂的脱黏功分别是纯酚醛树脂和 GNP 改性 PF 的 1.72 倍和 2.06 倍，耐沸水胶合强度从纯 PF 的 1.15 MPa 提升至 1.65 MPa。这一优异性能主要归因于超支化聚酰胺的修饰促进了 GNP 在树脂基体中的均匀分散，并形成了具有多重界面相互作用的有机−无机杂化结构，有效促进了应变过程中载荷能量的传递和耗散，抑制微裂纹扩展，实现同步增强增韧。**【结论】**本研究突破了传统 PF 树脂韧性与强度异步调控的科学挑战，为高强韧人造板用 PF 树脂的工业化应用提供了简单、高效、可扩展的新途径。未来可进一步调控超支化拓扑结构，拓展至其他脆性热固性树脂体系。

关键词：酚醛树脂（PF）；石墨烯纳米片（GNP）；超支化聚酰胺；有机−无机杂化；韧性；胶合强度
中图分类号：TQ323.1；TQ327.3　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1000−1522(2025)10−0160−11
引文格式：李炯炯，袁希名，柯晶滢，等. 超支化聚酰胺功能化石墨烯协同增强增韧酚醛树脂［J］. 北京林业大学学报，2025，47(10)：160−170. Li Jiongjiong, Yuan Ximing, Ke Jingying, et al. Phenolic resins synergistically strengthened and toughened by hyperbranched polyamide-modified graphene［J］. Journal of Beijing Forestry University, 2025, 47(10): 160−170.

Phenolic resins synergistically strengthened and toughened by hyperbranched polyamide-modified graphene

Li Jiongjiong[1]　Yuan Ximing[1]　Ke Jingying[1]　Li Xiaona[1]　Lü Yan[2]　Li Jianzhang[3]
(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University,
Nanjing 210037, Jiangsu, China;
2. Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, Jiangsu, China;
3. School of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract:［**Objective**］Conventional phenol-formaldehyde (PF) resins suffer from poor impact toughness and a limited ability of strengthening and toughening simultaneously. Inspired by the adhesive proteins of mussels, we introduced hyperbranched polyamide-modified graphene nanoplatelets (HGNP) as a toughening unit and constructed an organic-inorganic hybrid network within the PF matrix. The goal was to clarify the

收稿日期: 2025−04−30　**修回日期:** 2025−09−28
基金项目: 国家自然科学基金项目（32471978、22408392、32371792），江苏省自然科学基金青年项目（BK20240293），中国科协青年科技人才托举工程。

第一作者: 李炯炯。主要研究方向：木材胶黏剂。Email：lijj@njfu.edu.cn　地址：210037 江苏省南京市玄武区龙蟠路 159 号南京林业大学材料科学与工程学院。
责任作者: 吕焱，助理研究员。主要研究方向：木材化学。Email：lyuyan@icifp.cn　地址：210042 江苏省南京市玄武区锁金五村 16 号中国林业科学研究院林产化学工业研究所。李建章，教授。主要研究方向：木质复合材料与胶黏剂。Email：lijianzhang@126.com　地址：100083 北京市海淀区清华东路 35 号北京林业大学材料科学与技术学院。

本刊网址: http://j.bjfu.edu.cn；http://journal.bjfu.edu.cn

mechanism of HGNP on the bonding performance and toughness of the resin. [**Method**] Hyperbranched polyamide was covalently grafted onto graphene nanoplatelets (GNP) to obtain HGNP. Then, the resulting HGNP was then dispersed in neat phenol-formaldehyde resin to produce the modified adhesive. Gel time, bond strength, debonding work, and fracture surface morphology were used to quantify the effects of HGNP loading on resin performance and to elucidate the underlying toughening and strengthening mechanisms. [**Result**] The HGNP-modified phenolic resin exhibited a marked increase in bond-line toughness. With only 0.15% HGNP, the fracture work of the modified adhesive was 1.72 times of neat PF and 2.06 times of GNP-filled PF, while boil-proof shear strength rose from 1.15 MPa to 1.65 MPa. This gain stems from the hyperbranched coating that disperses the platelets uniformly and builds multiple interfacial links, enabling efficient energy transfer/dissipation and micro-crack arrest, thereby delivering simultaneous strengthening and toughening. [**Conclusion**] This work overcomes the long-standing trade-off between strength and toughness in PF resins, offering a simple, efficient and readily scalable route to high-performance adhesives for plywood and particle-board production. The hyperbranched topology can be further tailored and the strategy extends to other brittle thermosets.

Key words: phenolic resins (PF); graphene nanosheets (GNP); hyperbranched polyamide; organic-inorganic hybridization; toughness; bonding strength

酚醛树脂具有高强度、高尺寸稳定性和优异的耐热性，被广泛应用于木材工业、建筑和航空航天等领域。然而，酚醛树脂的抗冲击韧性较差，限制了其广泛应用[1]。常见的增韧材料，包括干性油、聚氨酯弹性体以及聚乙烯醇缩丁醛等[2]，能够通过引入柔性组分来改变酚醛树脂的能量耗散特性，从而增强其韧性，然而这种做法往往会导致树脂的强度和模量下降[3]。通过添加丁腈橡胶进行增韧改性，在树脂固化过程中，丁腈橡胶与树脂形成了特殊的“海岛”状分布结构，这种独特的微观形态有助于应力的均匀分布和能量的有效吸收，进而提升酚醛树脂的韧性[4]。通过添加天然纤维材料，能够提升树脂基体的储能模量，并具备优异的冲击载荷传递性能[3]。然而，由于天然纤维与树脂基体间的界面相容性不理想，往往需要对纤维表面进行多步骤的改性处理。蒙脱土、金属氧化物[5]和碳纳米填料[6]等通过尺寸效应导致应力集中，阻止裂纹产生与扩展，从而提高酚醛树脂的强度和韧性，但其增韧效果通常低于有机聚合物。因此，制备增强增韧的酚醛树脂仍具有挑战性。

天然生物为开发高强韧复合材料提供了新思路。以牡蛎为例，其分泌的生物矿化黏合剂使其能够稳固地黏附于岩石表面。这种黏合剂独特的有机−无机杂化结构显著增强基体的强度和韧性[7]。其核心作用机制体现在：有机蛋白基体中均匀分散的无机纳米颗粒（如碳酸钙）有效限制了蛋白质链的移动，从而显著提高了蛋白基质的机械强度；同时，在有机基质与无机颗粒之间形成的强界面相互作用，确保了应力能够从柔性有机相向刚性无机相高效传递；此外，无机纳米颗粒能通过裂纹偏转和钉扎效应显著延缓黏合剂中裂纹的扩展进程[8]。受此启发，研究人员在树脂中构建有机−无机杂化网络，从而提高了其韧性和强度[9]。石墨烯纳米片（graphene nanoplates，GNP）具有二维纳米结构和高强度等特性，是构建有机−无机杂化网络的理想原料。He 等[10]采用氧化石墨烯协同氧化锆改性酚醛树脂，石墨烯独特的结构特性能增强其与基体间的黏附和机械互锁作用，使改性树脂抗弯强度和韧性分别提高 73.6% 和 52.3%。然而，石墨烯的广泛应用仍面临挑战：石墨烯中强的层间相互作用抑制了功能化石墨烯的大规模生产；石墨烯易在基体中聚集，从而削弱界面相互作用，并为应力集中提供场所。

超支化聚合物作为优异的材料增韧剂逐渐受到关注。这类聚合物具有大量功能末端基，能显著增强其与基体间的界面相容性。其独特的分子内空穴结构可以增大基体自由体积分数，同时可以通过其分子自身的形变以及孔穴化效应吸收能量[11]。此外，其支化结构还能通过诱导应力支化[12]，阻碍裂纹扩展[13]等途径来提高基体韧性。Chen 等[14]研究发现，超支化离子液基于空穴化效应诱导的基体变形和分子链节运动使改性苯并噁嗪树脂的抗冲击韧性提高了 279.3%。超支化聚合物结构独特，可显著改善石墨烯与基体的界面相容性，从而同步提升树脂的强度与韧性。

本研究针对酚醛树脂抗冲击韧性不足的问题，受牡蛎黏合剂有机−无机杂化特性的启发，将酚醛树脂与超支化聚酰胺修饰石墨烯纳米片（hyperbranched polyamide-modified graphene nanoplates，HGNP）相结合，构建一种高强韧酚醛树脂木材胶黏剂。超支

化聚酰胺兼具超支化聚合物特有的增韧功能，其分子末端的氨基可与酚醛树脂链形成强化学键合，从而显著提升 HGNP 与树脂基体之间的界面结合力。通过使用改性酚醛树脂制备胶合板，并对胶合板胶接强度、胶层韧性和树脂断裂形貌进行表征，分析 HGNP 对酚醛树脂的增强增韧机制，以期为高性能酚醛树脂的广泛应用提供理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材 料

二乙烯三胺（99%）和琥珀酸酐（98%）购自阿拉丁化学有限公司。苯酚（99%）、甲醛水溶液（37%）和氢氧化钠（98%）购自北京化学试剂有限公司。氧化石墨烯纳米片（3 ~ 5 层）购自苏州碳丰石墨烯科技有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 超支化聚酰胺（hyperbranched polyamide，HBP）的合成

将 82.4 g 二乙烯三胺加入 500 mL 四颈烧瓶中，随后缓慢加入 100 g 琥珀酸酐。将混合液在 50 ℃ 下加热 2 h，然后升温至 140 ℃ 并保持 4 h。最后，将混合物迅速冷却至室温，得到超支化聚酰胺。

1.2.2 HGNP 的制备

在 GNP 结构中，存在丰富的羟基、羧基以及环氧基团。据此特性，通过 HBP 对 GNP 进行表面修饰，从而制备 HGNP。将 1 g GNP 分散于 250 mL 蒸馏水中，超声处理 60 min。随后，使用氢氧化钠溶液将 pH 值调节至 9.0。将 5 g HBP 溶解于 300 mL 蒸馏水中。在剧烈搅拌条件下，于 30 min 内将 HBP 水溶液逐滴加入 GNP 分散液中。将混合溶液在 80℃ 下加热 60 min，随后迅速冷却至 30 ℃。将所得产物用蒸馏水反复清洗 3 ~ 5 遍，以彻底去除未反应物质，随后进行冷冻干燥处理，最终制得 HGNP 成品。

1.2.3 酚醛树脂的制备

将 50 g 苯酚、40 g 蒸馏水和 25 g 氢氧化钠溶液（40%）加入烧瓶中。缓慢加入 75 g 甲醛溶液，将混合物在 93 ℃ 加热 50 min。随后，加入 22 g 甲醛溶液和 5 g 氢氧化钠溶液（40%），继续在 93 ℃ 加热 30 ~ 40 min。当树脂黏度达到 100 ~ 150 mPa·s 时，迅速将树脂冷却至 40 ℃，得到纯酚醛树脂（phenol formaldehyde resin，PF）。

将 HGNP 和 GNP 分别分散于酚醛树脂中，磁力搅拌 1 h 后，制得 HGNP 改性酚醛树脂（*x*-HGPF）和 GNP 改性酚醛树脂（*x*-GPF），其中 *x*（0.05%、0.10%、0.15% 和 0.20%）表示 HGNP 或 GNP 与酚醛树脂的质量比。

1.2.4 胶合板的制备

采用杨木单板制备尺寸为 400 mm × 400 mm × 4.5 mm 的三层胶合板。首先，在中间单板的两侧分别涂覆 125 ~ 150 g/m^2 的酚醛树脂。其次，在 130 ℃ 和 1.0 MPa 下热压胶合板 5 min。最后，将制备好的胶合板在室温下存放 24 h。

1.3 HGNP 性能表征

1.3.1 化学结构

使用 Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪（Nicolet 仪器，美国）研究 HBP、GNP 和 HGNP 的化学结构，扫描范围是 500 ~ 4 000 cm^{-1}，采集次数是 32 次，分辨率为 4 cm^{-1}。

利用 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪（Thermo Fisher Scientific，英国）表征 GNP 和 HGNP 的表面官能团。在实验过程中，采用 Al-Kα 射线作为激发源，设置通能为 50 eV，分辨率为 0.2 eV。所得光谱数据以 C1s 峰在 284.8 eV 处为基准进行结合能校正。

1.3.2 结晶结构、缺陷程度和热稳定性

将 HBP、GNP 和 HGNP 冻干后研磨成 200 目粉末，使用 D8 Advance X 射线衍射仪（Bruker，美国）对样品进行分析，采集范围为 5° ~ 60°，扫描速率为 5 (°)/min。

采用 HORIBA 公司（日本）生产的 LABRAM HR EVOLUTION 型拉曼光谱仪，对 HBP、GNP 和 HGNP 的缺陷程度进行表征。取 3 ~ 5 mg 样品置于石英载玻片上进行压实处理，随后在 473 nm 激发波长下，对 500 ~ 2 000 cm^{-1} 波数范围内的拉曼光谱进行检测分析。

使用 Q50 热重分析仪（TA 仪器，美国）对 HBP、GNP 和 HGNP 的热稳定性能进行表征，加热速率为 10 ℃/min，温度范围为 30 ~ 600 ℃。通过 GNP、HBP 和 HGNP 在 110 ~ 600 ℃ 区间内的热重数据计算得到 HBP 在 HGNP 中的接枝率。

1.4 酚醛树脂性能表征

1.4.1 微观结构

在酚醛树脂体系中采用 HGNP 构筑牡蛎黏合剂启示的有机–无机杂化结构时，HGNP 在酚醛树脂中的良好分散性至关重要。采用液体酚醛树脂的 TEM 和 AFM 评估 HGNP 在树脂中的分散性。通过 FEI Tecnai G2 F30 透射电子显微镜（FEI，美国）对 GNP、HGNP 和改性树脂的微观形貌进行表征。将样品均匀分散于去离子水中，调节溶液浓度至呈现半透明状态，随后使用毛细管吸取并多次涂覆于微栅表面，待其自然干燥后，采用透射电镜在工作电压 300 kV 下进行观察分析。

采用 DI Multimode V 扫描探针原子力显微镜（Veeco，美国）对液体酚醛树脂的微观结构进行表征。将液体酚醛树脂均匀分散在去离子水中，调节溶液浓度至 1 mg/mL，随后用吸管吸取样品滴在云母片上，待其自然干燥后，采用原子力显微镜进行观察分析。采用 Gwyddion 软件对得到的原子力显微镜图片进行分析处理，计算样品的平均粗糙度。

为进一步评估 HGNP 在树脂中的分散性，将 HGNP 分散在蒸馏水和 8% 的酚醛树脂溶液中。观察分散液静置 2 个月前后，HGNP 在蒸馏水和酚醛树脂溶液中的分散稳定性。

1.4.2　树脂断裂面形貌

通过 Quanta FEG 650 扫描电子显微镜（FEI，美国）对酚醛树脂断裂面形貌进行表征。固化树脂断裂面的 SEM 图用于研究 HGNP 对树脂基体的增韧效果。将酚醛树脂断裂样品粘贴在导电胶带上，脆断面朝上，采用离子溅射仪进行 45 s 的喷金处理，随后使用扫描电镜进行观察，工作电压设定为 10.0 kV。

1.4.3　凝胶时间与黏度

凝胶时间是树脂从液态转变为凝胶态所需的时间，常被用于评估树脂的固化速率和反应活性。酚醛树脂的凝胶时间依据中国标准 GB/T 14074—2017《木材工业用胶黏剂及其树脂检验方法》进行测定。取 5.0 g 液体胶黏剂置于试管中，将试管底部浸入 130 ℃ 的油浴锅内，同时使用金属线上下搅拌，记录胶黏剂从放入油浴锅至产生拉丝状态的时间，即为凝胶时间。

使用 DV-II 旋转黏度仪（Middleboro，美国）在 25 ℃ 下测试酚醛树脂的黏度，剪切速率范围 0 ~ 100 s^{-1}，每种胶黏剂重复测量 3 次取平均值。

1.5　胶合板的制备与性能测试

依据 GB/T 17657—2022《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》，胶合板先被裁成规定尺寸，再依次测定耐沸水胶合强度与甲醛释放量；木破率按附录 C 的目视法，对剪切破坏后胶层界面处木材纤维被撕裂的面积占比进行评定，并取平均值。脱黏功是由胶合板拉伸过程中的力—位移曲线的积分面积求得，研究表明脱黏功跟胶黏剂韧性呈正相关[15]，因此本研究采用脱黏功分析改性树脂的韧性变化情况。

2　结果与讨论

2.1　HGNP 结构分析

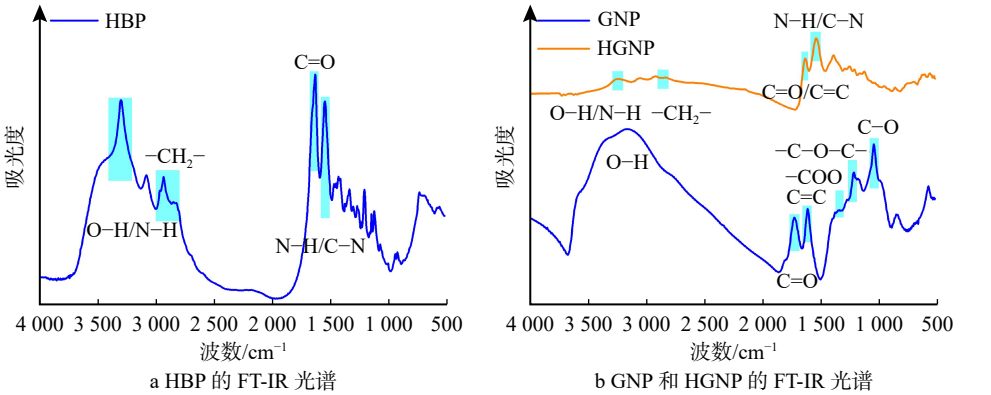
HBP 在 3 301 cm^{-1} 附近的吸收峰对应于 O—H 和 N—H 基团，2 935 和 2 850 cm^{-1} 处的吸收峰分别与—CH_2—的不对称和对称伸缩振动有关[16]，1 634 和 1 551 cm^{-1} 处峰的出现证实了 HBP 中存在酰胺键[17]（图 1a）。GNP 在 3 169、1 734、1 618、1 380、1 221 和 1 050 cm^{-1} 处的峰分别归属于 O—H、C═O、C═C、—COO、—C—O—C—和 C—O 基团的伸缩振动[18]（图 1b）。对于 HGNP，3 248 cm^{-1} 左右的峰代表 O—H 或 N—H 基团的振动，1 546 cm^{-1} 的峰代表仲酰胺 N—H 弯曲和 C—N 伸缩振动[18]。GNP 功能化后，HGNP 中—C—O—C—基团的强度降低。这些现象表明 HBP 中的氨基与 GNP 中的环氧基团通过环氧开环反应形成了 C—N 键。

GNP 在 10.1°处显示出 1 个宽阔的反射峰，表明其层间距约为 0.84 nm[19]。然而，HGNP 在 10.1°处观察不到反射峰。此外，HGNP 在 20° ~ 24°的反射峰也出现在 HBP 中，表明 HGNP 的成功制备（图 1c）。GNP 在 1 602 cm^{-1}（G 峰）和 1 345 cm^{-1}（D 峰）附近出现了峰（图 1d），分别对应于具有 E_{2g} 对称性的 sp^2 杂化碳原子的石墨面内振动和缺陷[20]。D 峰与 G 峰的强度比（I_D/I_G）是衡量 sp^2 域无序程度和平均尺寸的指标。I_D/I_G 比值越高，碳晶格的无序程度越高[21]。在对 GNP 进行功能化后，HGNP 的 I_D/I_G 比值从 1.27 升高到 1.42，这表明 HBP 成功接枝到 GNP 表面，且未对碳结构造成明显破坏。

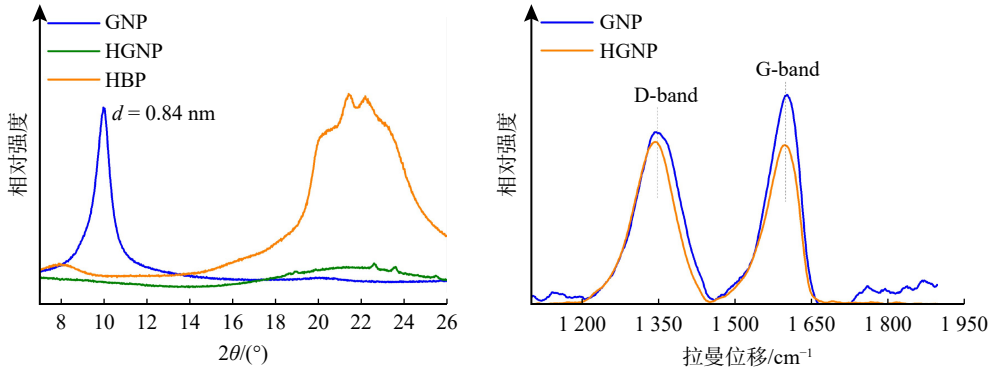
GNP 的 C、N、O 元素比为 76.9∶1.3∶21.7，而 HGNP 的 C、N、O 元素比为 73.7∶8.8∶17.4。与 GNP 相比，HGNP 中 N 含量显著增加，O 含量相应减少，这一变化表明 HBP 已成功接枝到 GNP 表面。GNP 的 C1s XPS 光谱（图 2a）在 284.5、285.4、286.4、287.1 和 288.6 eV 处分别对应 C—C、C—OH、C—O—C、C═O 和 O—C═O 基团[22]。在共价接枝后，C—C 和 C—OH 基团对应的峰明显增强。此外，HGNP 的 C1s XPS 光谱中，C—O—C 基团消失（图 2b）。HGNP 的 N1s XPS 光谱（图 2c）呈现出 3 个不同的化学峰：—NH_2（399.0 eV）、N—C（O）（399.6 eV）和 NH_3^+—C（400.7 eV）[23]。这些现象进一步证实 HBP 通过开环反应成功接枝到 GNP 表面。

GNP 的热重曲线（图 2d）显示：在 120 ~ 600 ℃ 温度区间内的质量损失为 50%，这归因于 GNP 表面易含氧官能团的热解。对于 HGNP，120 ~ 200 ℃ 的质量损失可归因于 HGNP 上剩余含氧官能团的分解[24]，而 200 ~ 400 ℃ 的质量损失则对应于接枝 HBP 的分解[25]。通过分析 GNP、HBP 以及 HGNP 在 110 ~ 600 ℃ 区间内的热重数据，计算得出 HBP 在 HGNP 中的接枝率约为 29.3%。

GNP 呈现出多层氧化石墨烯薄片结构，表面相对光滑（图 3a）。相比之下，HGNP 的表面略显粗糙（图 3d），这进一步表明 HBP 已成功接枝到 GNP 表面。



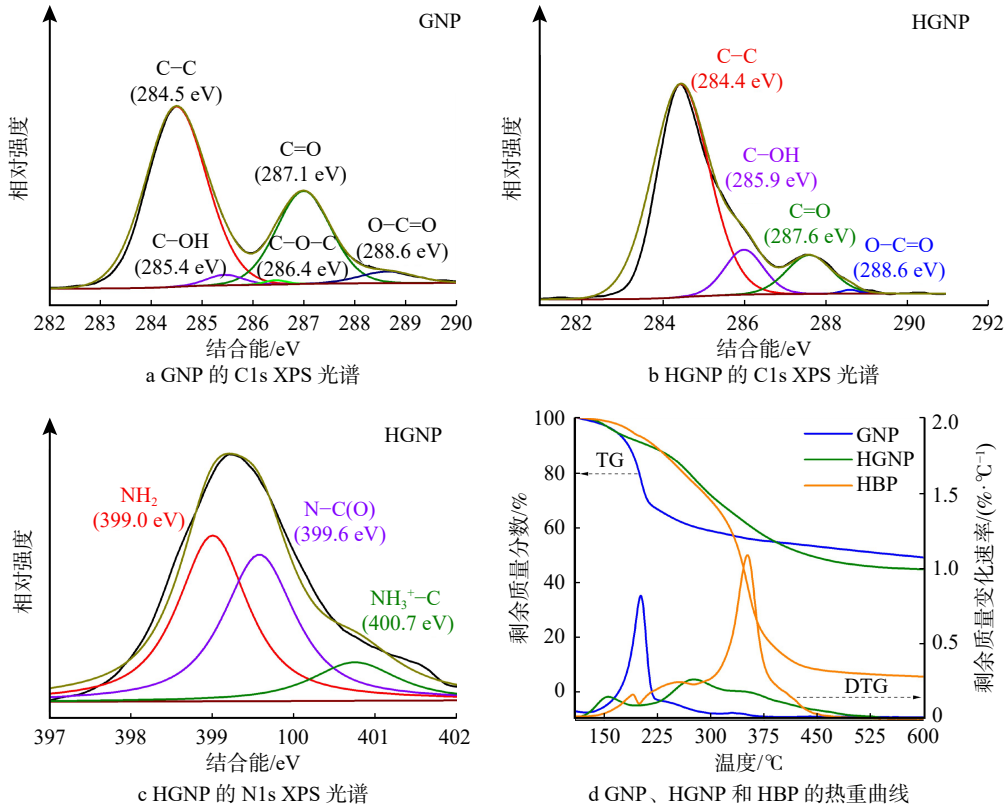
a HBP 的 FT-IR 光谱　　b GNP 和 HGNP 的 FT-IR 光谱



c GNP、HGNP 和 HBP 的 XRD 谱图　　d GNP 和 HGNP 的拉曼光谱

图 1　HBP、GNP 和 HGNP 的化学结构与晶型表征

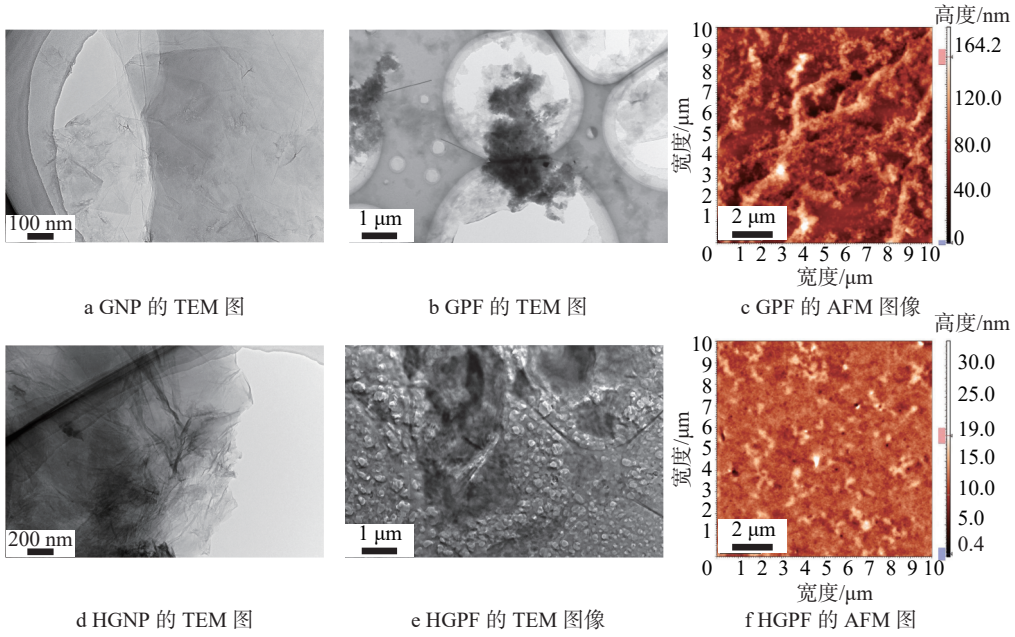
Fig. 1　Chemical structures and crystal form characterization of HBP, GNP and HGNP



c HGNP 的 N1s XPS 光谱　　d GNP、HGNP 和 HBP 的热重曲线

图 2　GNP 和 HGNP 的表面化学状态及热稳定性表征

Fig. 2　Characteristics of surface chemical state and thermal stability of GNP and HGNP



a GNP 的 TEM 图　　b GPF 的 TEM 图　　c GPF 的 AFM 图像

d HGNP 的 TEM 图　　e HGPF 的 TEM 图像　　f HGPF 的 AFM 图

图 3　GNP、HGNP 和 GPF 的微观形貌表征

Fig. 3　Microscopic morphology characterization of GNP, HGNP and GPF

2.2　HGNP 在酚醛树脂中的分散性

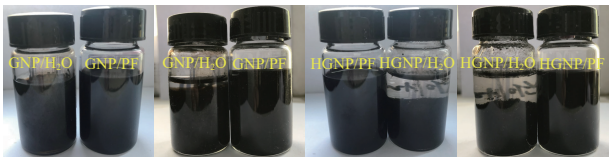
GNP 在酚醛树脂基体中具有明显的聚集现象（图 3b），这是由于 GNP 片层间强的范德华力所致[26]。相反，HGNP 中带有氨基的 HBP 可与酚醛树脂发生反应，提高其分散性，从而使 HGNP 在树脂中具有高的透明度和松散结构（图 3e）。这说明 HGNP 在酚醛树脂体系中具有好的分散性。

在 GNP 改性酚醛树脂的 AFM 图中，可以观察到表面粗糙且凹凸不平（图 3c），这可能是由于 GNP 在树脂基体中发生聚集所致。所得表面的平均粗糙度约为 17.9 nm。将 HGNP 加入酚醛树脂后，所得表面的平均粗糙度下降至约 1.1 nm（图 3f），这一结果进一步证实了 HGNP 与酚醛树脂体系之间具有良好的界面相容性，为在树脂基体中构建有机–无机杂化网络奠定了基础[27]。这种增强的界面相容性主要源于两个方面：一是 HBP 中的氨基与酚醛树脂具有较好的相容性，二是 HBP 的修饰削弱了 GNP 片层间的范德华力。

GNP 在蒸馏水和酚醛树脂中均表现出良好的分散性。HGNP 在酚醛树脂中分散良好，但在蒸馏水中分散性较差。将分散液放置两个月后，GNP 在酚醛树脂中仍保持良好的分散性，但在蒸馏水中出现轻微沉淀。HGNP 在蒸馏水中的分散性依然较差，但在酚醛树脂中的分散性良好，未出现分层现象（图 4）。

2.3　HGNP 改性酚醛树脂性能

随着 GNP 的加入，0.15%-GPF 树脂的凝胶时间从 PF 的 535 s 延长至 652 s（图 5a）。这可能是由于 GNP 的团聚阻碍了酚醛树脂的聚合反应[28]。与 GPF 树脂相比，HGPF 树脂的凝胶时间随着 HGNP 加入量的增加而缩短。0.20%-HGPF 树脂的凝胶时间缩短至 464 s。这一结果可归因于两个主要因素：首先，HGNP 在酚醛树脂基质中表现出更好的分散性和更松散的结构，从而降低了树脂聚合过程中的传质阻力；其次，HBP 中的氨基与酚醛树脂具有较高的反应活性[29]，可以参与酚醛树脂的共聚反应。



a GNP 未静置　　b GNP 静置2个月　　c HGNP 未静置　　d HGNP 静置2个月

图 4　GNP 与 HGNP 在水或 PF 树脂中静置前后的分散稳定性对比

Fig. 4　Comparison of the dispersion stability of GNP and HGNP in water and PF resin before and after standing

PF 树脂的黏度测定为 362 mPa·s，而添加 0.15% 的 GNP 后，其黏度上升至 393 mPa·s（图 5b），这一变化归因于 GNP 与树脂基体间的界面效应。进一步研究表明，HGNP 改性树脂的黏度显著高于 PF 和 0.15%-GNP 体系，且呈现出随 HGNP 含量增加而递增的趋势。具体而言，0.05%、0.10%、0.15% 和 0.20% HGNP 添加量的树脂体系黏度依次达到 530、558、590 和 612 mPa·s，这充分证实了 HGNP 与树脂基质间形成了致密的界面网络结构[9]。

所有酚醛树脂的甲醛释放量均低于 0.50 mg/L（图 6a），达到了 E0 级标准要求[30]。同时，胶合板的胶合强度均在 0.70 MPa 以上，符合 I 类胶合板的要

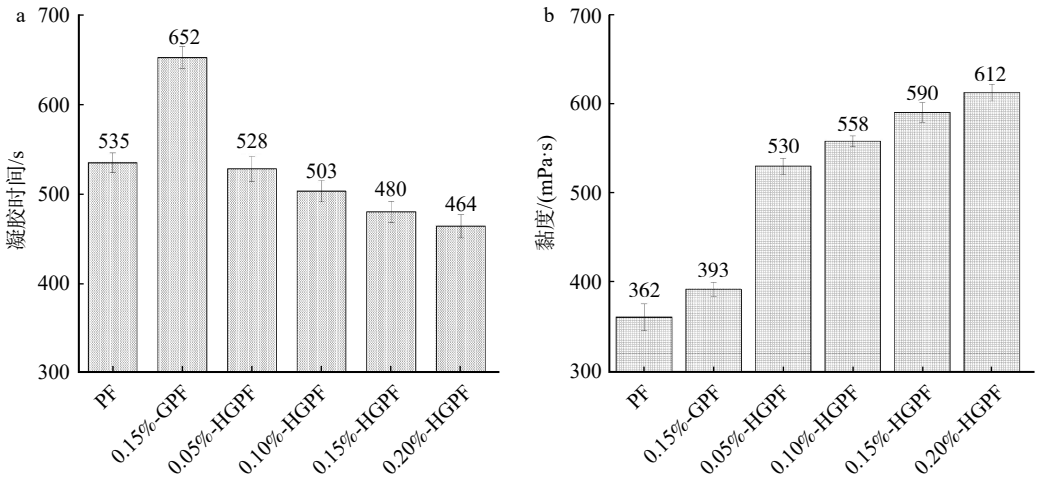
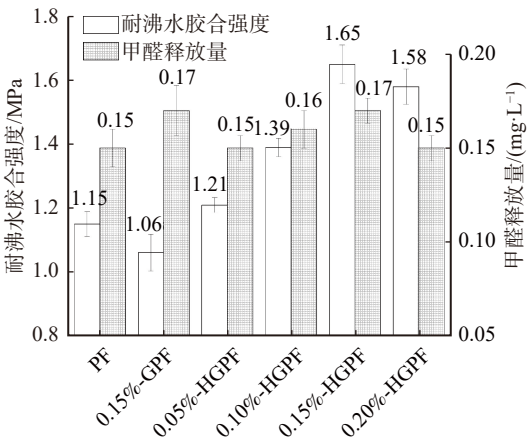


图 5 HGNP 改性酚醛树脂的凝胶时间(a)和黏度(b)

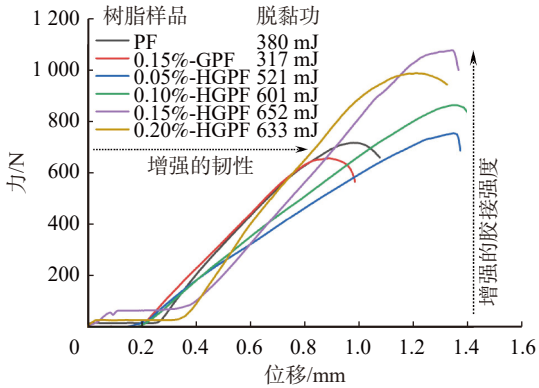
Fig. 5 Gel time (a) and viscosity (b) of HGNP modified phenolic resins

求。PF 树脂的胶合强度为 1.15 MPa。随着 HGNP 添加量的增加，树脂胶合强度呈先上升后下降趋势。其中，0.15%-HGPF 树脂的胶合强度最高，为 1.65MPa，比 PF 树脂高出 43.5%。当 HGNP 添加量超过 0.15% 时，树脂胶合强度下降，这可能是由于 HGNP 在酚醛树脂基体中的聚集所致。当 GNP 添加量为 0.15% 时，树脂胶合强度仅为 1.06 MPa，低于纯 PF 树脂的 1.15 MPa(图 6a)。

木破率是表征胶接性能的重要参数之一。PF 树脂和 0.15%-GPF 树脂的木破率分别约为 60% 和 40%。添加 HGNP 后，木破率显著提高，其中 0.15%-HGPF 树脂的木破率达到约 90%(图 6b)。HGPF 树脂胶接性能的提高主要归因于以下 3 个因素：HGNP 的化学修饰保持了其优异的机械性能，HGNP 的官能化使其在酚醛树脂基体中具有良好的分散性和相容性，HBP 中的氨基能够与酚醛树脂链中的羟甲基



a 不同改性酚醛树脂的耐沸水胶合强度和甲醛释放量



c 不同酚醛树脂的力−位移曲线和脱黏功



b 改性酚醛树脂胶合板耐沸水胶合强度测试后的照片

图 6 HGNP 改性酚醛树脂胶合性能综合评价

Fig. 6 Comprehensive evaluation on adhesive properties of HGNP modified phenolic resins

发生共价交联反应[9]，从而在酚醛树脂体系中构筑有机–无机杂化交联网络。

0.15%-GPF 树脂的脱黏功为 317 mJ，低于纯 PF 树脂（380 mJ）。这可能是由于 GNP 在树脂中团聚，导致改性树脂的韧性降低[31]。随着 HGNP 添加量的增加，HGPF 树脂的脱黏功先增大后降低。0.15%-HGPF 树脂的脱黏功（652 mJ）最大，分别为 PF 和 0.15%-GPF 树脂的 1.72 和 2.06 倍（图 6c）。这表明 HGNP 的加入显著提高了酚醛树脂的韧性。

将本研究制备的 0.15%-HGPF 树脂的耐沸水胶合强度和热压温度与已报道的酚醛树脂（BGTPF[32]、DTPF-3[33]、DTPF-PEI[34]、PRUF7[35]、PF4[36]、30TPF[37]、PLG + 5%epoxy[38]、PF[39]和 PUF[35]），进行对比，发现 0.15%-HGPF 树脂具有最高的耐沸水胶合强度（图 7），同时其固化温度低于大多数已报道的酚醛树脂。另外，0.15%-HGPF 树脂具有增强的胶层韧性，有效解决了传统增韧方法造成酚醛树脂胶接强度降低等问题。0.15%-HGPF 树脂的估算成本约为 0.246 万元/t（表 1）。这表明采用 HGNP 改性酚醛树脂对其成本影响较小。

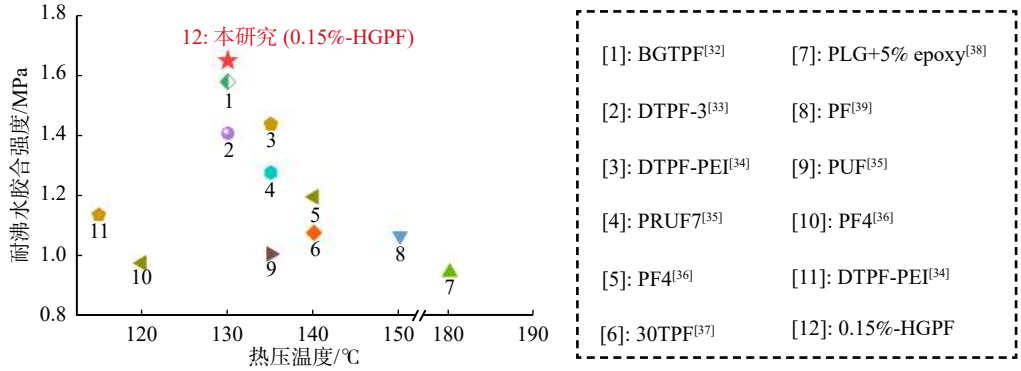


图 7　0.15%-HGPF 树脂与其他酚醛树脂在耐沸水胶合强度和热压温度方面的对比

Fig. 7　Comparison of 0.15%-HGPF resin with the previously reported phenolic resins in terms of boiling water bonding strength and hot-pressing temperatures

表 1　不同树脂的成本估算

Tab. 1　Cost estimation of different kinds of resin

万元/t

原材料和产品	价格
苯酚	0.72
37%甲醛溶液	0.12
工业用水	0.000 4
氢氧化钠	0.3
PF树脂	0.237
二乙烯三胺	2.6
琥珀酸酐	0.91
HBP	1.673
GNP	30
HGNP	6.395
0.15%-HGPF树脂	0.246

注：PF树脂、HBP、HGNP和0.15%-HGPF树脂的价格是基于1.2 ~ 1.4部分中描述的原材料消耗量进行估算的。

2.4　HGNP 改性酚醛树脂增强增韧机制分析

纯 PF 树脂的断裂表面非常光滑（图 8a ~ c），表现出脆性断裂特征[40]。在 0.15%-GPF 树脂的 SEM 图像中（图 8d ~ f），观察到许多鱼鳞状的驼峰，这表明 GNP 在树脂基体中存在团聚现象[41]。相比之下，0.15%-HGPF 树脂的断裂面呈现出“菌丝”状形貌（图 8g ~ i），表现出韧性断裂特征。在断裂面上无法清晰地观察到 HGNP，这表明 HGNP 在酚醛树脂中分散良好。相反，在高倍 SEM 图像下，可以清楚地观察到 GNP 和酚醛树脂基体之间的间隙。值得注意的是，0.15%-GPF 树脂断裂面上的鱼鳞状驼峰明显，而 0.15%-HGPF 树脂断裂面上的“菌丝”状形貌显著。这些现象表明，HBP 的修饰改善了 HGNP 在酚醛树脂中的分散性，并增强了其与酚醛树脂之间的界面相互作用[14]。

基于上述分析，本文提出了 HGNP 改性酚醛树脂的增强增韧机制（图 9）。HGNP 在酚醛树脂体系中具有良好的相容性和分散性。在树脂固化过程中，HGNP 能够与酚醛树脂中的羟甲基发生共价交联，同时与树脂基体形成密集的非共价键相互作用[9]，从而在酚醛树脂中构建了致密的有机–无机杂化交联网络。与线性聚合物相比，超支化聚合物的独特分子内空腔可通过诱导基体的剪切屈服来耗散载荷能量，其支化结构也可通过诱导应力分支和阻止裂纹扩展来提高基体的韧性[14]。HGNP 与树脂基体间的强界面相互作用增强了树脂的内聚强度，而无机 GNP 进一步提升了黏附力。因此，所制备的 HGNP 改性酚醛树脂具有更高的内聚强度和更坚固的树脂–木材界面相互作用。在外部载荷作用下，分子间动

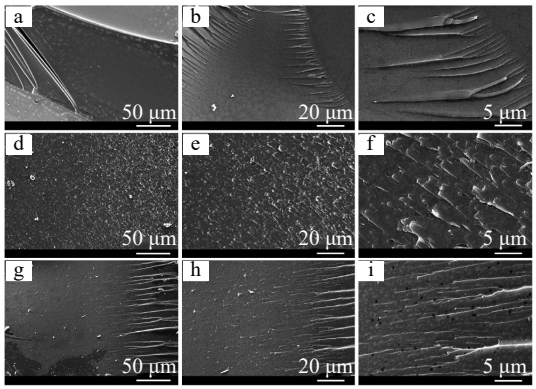


图 8 PF(a～c)、0.15%-GPF(d～f)和 0.15%-HGPF 树脂(g～i)断裂表面的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of fracture surfaces of PF (a–c), 0.15%-GPF (d–f), and 0.15%-HGPF resin (g–i)

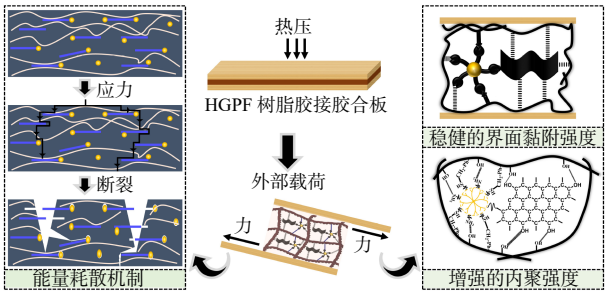


图 9 本文提出的 HGNP 改性酚醛树脂的增强增韧机制

Fig. 9 Strengthening and toughening mechanism of HGNP modified phenolic resins proposed in this paper

态非共价键断裂，外部载荷能量通过 HBP 的空化效应以及 HGNP 的裂纹偏转、桥接和钉扎效应[26]等被有效地转移和耗散。这种机制延缓了微裂纹的萌生和扩展，导致 HGNP 改性酚醛树脂形成致密且粗糙的断裂表面。因此，HGNP 改性酚醛树脂的胶接性能和胶层韧性得到了显著提升。

3 结 论

受牡蛎生物矿化黏合剂启发，本研究将超支化聚酰胺修饰石墨烯纳米片(HGNP)引入酚醛树脂，构筑有机−无机杂化网络，实现了强度与韧性的协同提升；系统表征证实该策略解决了传统酚醛树脂强度与韧性难以同步增强的难题，为高强韧人造板用酚醛树脂的研发与应用提供了新途径。研究得出以下主要结论。

(1)通过化学接枝实现了超支化聚酰胺与石墨烯纳米片的复合，显著提升了 HGNP 在树脂基质中的分散性和界面相容性。其作用机理在于超支化聚酰胺与树脂具有良好的亲和性与反应活性，同时可有效降低石墨烯片层间的相互作用。

(2)HGPF 树脂的脱黏功显著高于纯酚醛树脂(PF)和石墨烯纳米片改性酚醛树脂(0.15%-GPF)，分别达到后者的 1.72 倍和 2.06 倍。这主要归因于超支化聚酰胺促进了 HGNP 在树脂基体中的均匀分散，并构建了多级有机−无机杂化界面，从而有效促进了应力传递，提升了树脂的能量耗散效率。

(3)HGPF 树脂的胶合强度达到 1.65 MPa，较 PF 树脂(1.15 MPa)和 0.15%-GPF 树脂(1.06 MPa)有了明显提高。HGNP 与 PF 链之间形成了包含共价键和氢键的高强度相互作用。这些强分子间相互作用增强了树脂内聚强度，同时配合石墨烯纳米片，使树脂获得优异的界面黏附强度。

本研究采用 HGNP 改性酚醛树脂木材胶黏剂，有效提高了酚醛树脂的胶层韧性和胶接强度，为高强韧酚醛树脂的开发与应用提供了理论依据。改性树脂有望应用于家具制造和建筑工程等领域。

参 考 文 献

[1] Tang K, Zhang A, Ge T, et al. Research progress on modification of phenolic resin[J]. Materials Today Communications, 2021, 26: 101879.

[2] 许国娟, 贾晨辉, 刘晶, 等. 酚醛树脂增韧改性研究进展及应用现状概述 [J]. 复合材料科学与工程, 2021(9): 118−128.
Xu G J, Jia C H, Liu J, et al. Toughing modification dopment and the application status of phenolic resin[J]. Composites Science and Engineering, 2021(9): 118−128.

[3] 张红颖, 夏绍灵, 刘聪, 等. 酚醛树脂增韧改性研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2023, 51(6): 151−156.
Zhang H Y, Xia S L, Liu C, et al. Research progress on toughening modification of phenolic resin[J]. Engineering Plastic Application, 2023, 51(6): 151−156.

[4] 李锰, 张挺, 顾继友, 等. 热固性酚醛树脂增韧及低温快速固化改性研究 [J]. 木材科学与技术, 2021, 35(3): 65−70.
Li M, Zhang T, Gu J Y, et al. Toughening and low temperature rapid curing modification of phenol formaldehyde resin[J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2021, 35(3): 65−70.

[5] 王伟伟. 酚醛树脂增韧增强改性的研究 [D]. 天津: 天津工业大学, 2019.
Wang W W. Research on reinforcement and toughening of phenolic resin[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2019.

[6] 赵晓芳. 功能化氧化石墨烯改性酚醛树脂复合材料的制备及性能研究 [J]. 塑料科技, 2025, 53(1): 88−90.
Zhao X F. Preparation and performance study of functionalized graphene oxide modified phenolic resin composites[J]. Plastics Science and Technology, 2025, 53(1): 88−90.

[7] Bai S, Zhang X, Lü X, et al. Bioinspired mineral-organic bone adhesives for stable fracture fixation and accelerated bone regeneration[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(5): 1908381.

[8] Li A, Jia Y, Sun S, et al. Mineral-enhanced polyacrylic acid hydrogel as an oyster-inspired organic-inorganic hybrid adhesive[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2018, 10(12): 10471−10479.

[9] Li J, Zhu Y, Bian R, et al. Construction of a boron nitride nanosheet hybrid for tough, strong, and flame-retardant phenolic resins[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 471: 144463.

[10] He Y, Duan R, Zhang Q, et al. Reinforce the mechanical toughness, heat resistance, and friction and wear resistance of phenolic resin via constructing self-assembled hybrid particles of graphite oxide and zirconia as nano-fillers[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2021, 4(2): 317−323.

[11] Teng N, Dai J, Wang S, et al. Hyperbranched flame retardant for epoxy resin modification: simultaneously improved flame retardancy, toughness and strength as well as glass transition temperature[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 131226.

[12] 费小马. 功能型支化大分子的设计合成及其改性环氧树脂研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2017.
Fei X M. Synthesis of functional hyperbranched macromolecule and its application as modifier of epoxy thermoset[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017.

[13] Zhang Y, Yan H, Feng G, et al. Non-aromatic Si, P, N-containing hyperbranched flame retardant on reducing fire hazards of epoxy resin with desirable mechanical properties and lower curing temperature[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 222: 109043.

[14] Chen S Y, Zhang J H, Zhou J L, et al. Dramatic toughness enhancement of benzoxazine/epoxy thermosets with a novel hyperbranched polymeric ionic liquid[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1371−1382.

[15] Lyu Y, Zhan Y, Li J, et al. A tough, strong, and fast-curing phenolic resin enabled by dopamine-grafted chitosan and polyethyleneimine-functionalized graphene[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 279: 135472.

[16] Sandhya P K, Sreekala M S, Padmanabhan M, et al. Effect of starch reduced graphene oxide on thermal and mechanical properties of phenol formaldehyde resin nanocomposites[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 167: 83−92.

[17] Zhang Y, Zhang M, Chen M, et al. Preparation and characterization of a soy protein-based high-performance adhesive with a hyperbranched cross-linked structure[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 354: 1032−1041.

[18] Zhang F, Shi C, Li H, et al. Strengthen and toughen bio-based adhesive by the synergy of hierarchical structure and dynamic covalent network[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 513: 163110.

[19] Huang J, Yan H, Ma M, et al. Hydroxylated graphene porous membrane-based biosensor for exosome isolation and detection[J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5(5): 6115−6124.

[20] Qin C, Deng H, Ao S, et al. High-quality graphene derivative: Hydroxylated graphene prepared by modification of aromatic ring[J]. Carbon, 2021, 176: 290−295.

[21] Zhou X, Huang H, Zhu R, et al. Green modification of graphene oxide with phytic acid and its application in anticorrosive water-borne epoxy coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 143: 105601.

[22] Xu J, Zhao X, Liu F, et al. Preparation of graphene via wet ball milling and in situ reversible modification with the Diels-Alder reaction[J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(4): 1236−1244.

[23] Zeng G, Zhou Y, Wang T, et al. A bio-based adhesive reinforced with functionalized nanomaterials to build multiple strong and weak cross-linked networks with high strength and excellent mold resistance[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 453: 139761.

[24] Li J, Chen Y, Zhang F, et al. Spider silk-inspired high-performance soybean meal-based adhesive reinforced by greenly produced chitosan-functionalized boron nitride nanosheets[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 438: 135442.

[25] Wang Y, Huang X, Zhang X, Ultrarobust, tough and highly stretchable self-healing materials based on cartilage-inspired noncovalent assembly nanostructure[J]. Natural Communications, 2021, 12(1): 1291.

[26] 孙刚. 石墨烯氨基化及其增强大豆蛋白胶黏剂研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2020.
Sun G. Study on the amination of graphene and its effect on soybean protein adhesive [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2020.

[27] Li K, Jin S, Jiang S, et al. Bioinspired mineral-organic strategy for fabricating a high-strength, antibacterial, flame-retardant soy protein bioplastic via internal boron–nitrogen coordination[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 132616.

[28] Fang Q, Cui H, Du G. Montmorillonite reinforced phenol formaldehyde resin: preparation, characterization, and application in wood bonding[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2014, 49: 33−37.

[29] 王宇翔, 廖翔宇, 张春辉. 聚酰胺改性酚醛树脂的固化历程及性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2025, 41(3): 87−98.
Wang Y X, Liao X Y, Zhang C H. Curing process and properties of polyamide modified phenolic resin[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2025, 41(3): 87−98.

[30] 赵金钰, 夏蕾, 张扬. 环氧树脂掺杂对地质聚合物木材胶黏剂性能的影响 [J]. 北京林业大学学报, 2024, 46(8): 15−24.
Zhao J Y, Xia L, Zhang Y. Effects of epoxy resin doping on properties of geopolymer wood adhesive[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(8): 15−24.

[31] Narayanan A, Menefee J R, Liu Q, et al. Lower critical solution temperature-driven self-coacervation of nonionic polyester

underwater adhesives[J]. ACS Nano, 2020, 14(7): 8359−8367.

[32] Li J, Lyu Y, Li C, et al. Development of strong, tough and flame-retardant phenolic resins by using *Acacia mangium* tannin-functionalized graphene nanoplatelets[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 227: 1191−1202.

[33] Liu J, Wang L L, Li J J, et al. Degradation mechanism of *Acacia mangium* tannin in NaOH/urea aqueous solution and application of degradation products in phenolic adhesives[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2020, 98: 102556.

[34] Li J J, Zhu W J, Zhang S F, et al. Depolymerization and characterization of *Acacia mangium* tannin for the preparation of mussel-inspired fast-curing tannin-based phenolic resins[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370: 420−431.

[35] Pang B, Li M K, Yang S, et al. Eco-friendly phenol-urea-formaldehyde co-condensed resin adhesives accelerated by resorcinol for plywood manufacturing[J]. ACS Omega, 2018, 3(8): 8521−8528.

[36] Zhang R, Jin X, Wen X, et al. Alumina nanoparticle modified phenol-formaldehyde resin as a wood adhesive[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2018, 81: 79−82.

[37] Hafiz N L M, Tahir P M, Hua L S, et al. Curing and thermal properties of co-polymerized tannin phenol-formaldehyde resin for bonding wood veneers[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(4): 6994−7001.

[38] Younesi-Kordkheili H, Pizzi A. Improving the properties of urea-lignin-glyoxal resin as a wood adhesive by small addition of epoxy[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2020, 102: 102681.

[39] Lin W, Lee W. Influence of curing temperature on the bonding strength of heat-treated plywood made with melamine-urea-formaldehyde and phenol-formaldehyde resins[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2018, 76(1): 297−303.

[40] 李振瑞, 李芸琪, 林兰英, 等. 基于纤维拔出研究木材胶合界面的断裂行为 [J]. 北京林业大学学报, 2023, 45(6): 117−126.
Li Z R, Li Y Q, Lin L Y, et al. Fracture behavior of wood bonding interface based on fiber pull-out test[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2023, 45(6): 117−126.

[41] Wang X, Li N, Wang J, et al. Hyperbranched polyether epoxy grafted graphene oxide for benzoxazine composites: enhancement of mechanical and thermal properties[J]. Composites Science and Technology, 2018, 155: 11−21.

（责任编辑 吴 娟
责任编委 许 凤）