文章编号： 1008-9357(2026)05-0421-14 DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20260715001

双酚 A-苯胺型苯并噁嗪的连续流动合成及其性能

陈智鹏， 张洪阳， 宋沈昊， 施 蕊， 王文亮， 周长路
（华东理工大学化工学院, 上海多相结构材料化学工程重点实验室, 上海 200237）

摘 要： 传统间歇合成体系的传质传热能力有限，制备双酚 A-苯胺型苯并噁嗪单体（BA-a）的副反应多，单体闭环率（η）提升困难。本文构建了连续流动微反应体系，实现了单体闭环率的可控调节。在反应温度 120 ℃、停留时间 15 min 的优化工况下，产物收率为 62.3%，闭环率达 96%，综合指标优于传统间歇式方法（78 ℃，反应 5 h，收率为 55.1%，η=94%）。机理分析表明，较低反应温度或较短停留时间会导致原料转化不完全，而当反应温度超过 130 ℃ 或停留时间大于 20 min 时，噁嗪环易发生开环副反应。通过反应温度与停留时间的协同调控，可在实现高效转化的同时有效抑制副反应。酚羟基的自催化效应使闭环率为 91% 的样品在 100～120 ℃ 的固化动力学速率加快。伴随闭环率的升高，材料的介电常数与介电损耗持续下降，最低分别达 2.92 和 0.012 8。在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 15 d 后，高闭环率（η=96%）样品的低频阻抗幅值依旧保持在 400 MΩ·cm^2 左右，表现出良好的介电特性与耐腐蚀性。

关键词： 苯并噁嗪；连续流动；闭环率；介电性能；耐腐蚀
中图分类号： TQ323 **文献标志码：** A

Continuous-Flow Synthesis and Its Properties of Bisphenol A-Aniline Benzoxazine

CHEN Zhipeng, ZHANG Hongyang, SONG Shenhao, SHI Rui, WANG Wenliang, ZHOU Changlu
（Shanghai Key Laboratory of Multiphase Materials Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China）

Abstract: The conventional batch synthesis system suffers from limited mass and heat transfer efficiency, leading to multiple side reactions during the preparation of bisphenol A-aniline-based benzoxazine monomer (BA-a) and making it difficult to improve the ring-closure ratio (η). To address this issue, a continuous-flow microreactor system was constructed, enabling controllable regulation of ring-closure ratios. Under the optimized conditions of 120 ℃ and a residence time of 15 min, a product yield of 62.3% and a ring-closure ratio of 96% were achieved, demonstrating superior overall performance compared with the traditional batch method (78 ℃, 5 h, yield of 55.1%, η= 94%). Mechanistic analysis indicates that lower temperatures or shorter residence times result in incomplete conversion of reactants, whereas temperatures above 130 ℃ and

收稿日期: 2026-07-15
基金项目: 国家自然科学基金 (22278139); 中央高校基本科研业务费
作者简介: 陈智鹏 (2003—), 男, 湖南人, 硕士生, 主要研究方向为材料科学与工程。E-mail: zhipeng0342@163.com
通信联系人: 周长路, E-mail: changluzhou@ecust.edu.cn
引用格式: 陈智鹏, 张洪阳, 宋沈昊, 施 蕊, 王文亮, 周长路. 双酚 A-苯胺型苯并噁嗪的连续流动合成及其性能 [J]. 功能高分子学报, 2026, 39(5): 421-434.
Citation: CHEN Zhipeng, ZHANG Hongyang, SONG Shenhao, SHI Rui, WANG Wenliang, ZHOU Changlu. Continuous-Flow Synthesis and Its Properties of Bisphenol A-Aniline Benzoxazine [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(5): 421-434.

residence times longer than 20 min promote ring-opening side reactions of the oxazine structure. Through the synergistic control of temperature and residence time, efficient conversion can be achieved while effectively suppressing side reactions. The self-catalytic effect of phenolic hydroxyl groups accelerates the curing kinetics of samples with a ring-closure ratio of 91% within the temperature range of 100—120 ℃. With increasing ring-closure ratio, both the dielectric constant and dielectric loss of the materials continuously decrease, reaching minimum values of 2.92 and 0.012 8, respectively. After immersion in 3.5% (mass fraction) NaCl solution for 15 d, sample with the high ring-closure ratio (η=96%) still maintains a low-frequency impedance magnitude of about 400 MΩ·cm^2, exhibiting excellent dielectric properties and corrosion resistance.

Key words: benzoxazine; continuous flow; ring-closure ratio; dielectric property; corrosion resistance

苯并噁嗪(Bz)树脂是一类重要的新型高性能热固性材料,自 20 世纪 40 年代被首次报道以来,在航空航天、电子封装及防腐涂层等领域受到广泛关注[1,2]。Bz 树脂以酚类、伯胺与甲醛为原料,经 Mannich 反应构筑含噁嗪环单体,随后通过热诱导开环聚合形成交联致密的聚苯并噁嗪(PBz)网络结构[3,4]。相较于环氧树脂和酚醛树脂,Bz 树脂在固化过程中无挥发副产物,体积收缩低,且兼具优异的耐热性、介电性能、本征阻燃性及耐腐蚀性,同时分子结构可设计性强。因此,Bz 树脂被视为“第 4 代热固性树脂”,在高性能防护涂层体系中展现出突出的应用潜力[5-7]。在众多 Bz 体系中,由双酚 A、苯胺和甲醛合成的双酚 A-苯胺型苯并噁嗪单体(BA-a)因原料易得、成本适中及固化工艺窗口宽,成为研究最深入且应用最广泛的代表体系之一,已在无卤阻燃覆铜板、高频印刷电路板、耐高温电子封装及防腐涂层等领域实现应用,围绕 BA-a 的可控制备与性能调控仍具有重要的理论意义与工程价值[8,9]。单体纯度及结构规整性被认为是影响其聚合行为及固化产物性能的关键因素[4]。其中,噁嗪环的闭环率(η)在很大程度上决定了交联网络的致密性与均一性[10-12]。在传统间歇法合成过程中,由于温度控制及混合均匀性精度有限,闭环率的提升变得困难;同时,体系中易发生羟甲基化、缩醛化等副反应,进一步引起产物纯度波动及批次间一致性较差,难以满足高端电子与防护涂层领域对材料结构与性能稳定性的严格要求[6,13,14]。连续流动化学作为有机合成的重要发展方向,为解决传统间歇法中传热传质受限及副反应问题提供了有效路径。相较于间歇反应器,连续流动微反应器具有高比表面积、优异的传热传质性能、精确的反应参数控制及较窄的停留时间分布,并具备良好的自动化与放大潜力,可显著提升反应选择性与产物纯度[15-17]。近年来,该技术已在多种高分子单体与预聚物的可控制备中得到应用,但针对 Bz 树脂的系统研究仍较为有限。BA-a 的连续流动合成中的工艺优化、RCR 调控及其对材料性能的影响机制仍缺乏深入研究。

本文以双酚 A、苯胺与甲醛为原料,构建连续流动微反应体系,系统考察反应温度与停留时间对闭环率的影响,优化合成工艺,并与间歇法进行对比分析。在此基础上,进一步研究不同闭环率单体的固化行为、介电性能及防腐性能,阐明闭环率与性能之间的构效关系,为高性能苯并噁嗪材料的可控制备提供理论依据与技术支撑。

1 实验部分

1.1 试剂

双酚 A、碳酸氢钠、氢氧化钠、氯化钠、无水硫酸钠、硝酸(质量分数 65%～68%):分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;苯胺:分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;甲苯、无水乙醇、丙酮、四氢呋喃、甲醛溶液(质量分数 37%～40%):分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 BA-a 的间歇法合成 BA-a 的间歇法合成参照文献 [11] 报道的方法,将双酚 A(6.85 g, 0.03 mol)与苯胺(5.59 g, 0.06 mol)溶于 100 mL 甲苯-乙醇混合溶剂(甲苯与乙醇的体积比为 1∶1)中,加热至 75 ℃ 后,缓慢滴加甲醛溶液(10.71 g, 0.132 mol),升温至 90 ℃ 回流反应 5 h。经 1 mol/L $NaHCO_3$ 溶液和去离子水洗涤、无水 Na_2SO_4 干燥,旋蒸除溶剂并真空干燥,获得白色固体产物,收率 55.1%。

1.2.2　BA-a 的连续流动合成　BA-a 的连续流动合成采用与间歇法相同的反应物浓度(0.3 mol/L)。为确保输液泵能够稳定输送, 将双酚 A 与苯胺的甲苯-乙醇溶液以及甲醛溶液分别由 2 台高压输液泵送入微反应器(图 1)。微反应器由串联不锈钢盘管构成, 产物流经冷却段降至室温, 并在 3 MPa 背压下运行。待系统达到稳态后, 弃去相当于 2 倍停留时间体积的初始流出物, 收集 40 mL 产物。经 $NaHCO_3$ 溶液与去离子水洗涤、无水 Na_2SO_4 干燥后, 旋蒸除溶剂并真空干燥, 得到产物, 收率 62.3%。

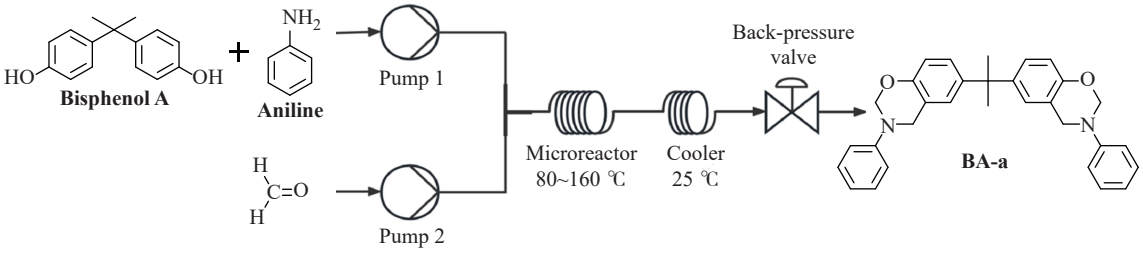


图 1　BA-a 的连续流动合成路线示意图

Fig. 1　Schematic illustration of the continuous-flow synthesis route of BA-a

1.2.3　BA-a 聚合物 (poly(BA-a)) 的制备　将 BA-a 溶解于二甲苯-正丁醇混合溶剂(二甲苯与正丁醇的质量比为 7∶3)中, 配制成单体与溶剂质量比为 1∶1 的 BA-a 溶液, 充分溶解后倒入模具, 经 50 ℃ 干燥除溶剂, 随后进行程序升温固化: 100、120、140、160、180 ℃ 各阶段均保温 1 h, 获得 poly(BA-a)。对应的 poly(BA-a) 涂层以铝合金(AA)板为基材制备, AA 板依次经超纯水、无水乙醇和丙酮超声清洗(各 15 min), 再经 NaOH 溶液(1 mol/L, 50 ℃, 3 min)与 HNO_3 溶液(体积分数 50%, 室温, 1 min)处理, 并以超纯水洗净后浸于丙酮中备用。采用自动辊涂机将 BA-a 溶液(配比同上)涂覆于处理后的基材表面, 涂覆温度为 30 ℃, 涂覆速率为 5 mm/s。经上述相同固化程序处理后, 得到厚度为(10±2) μm 的涂层, 由具有不同闭环率的 BA-a(BA-a-η)固化所得的聚合物样品标记为 poly(BA-a)-η。

1.3　表征与测试

1.3.1　氢核磁共振波谱(^{1}H-NMR)　采用德国 Bruker 公司 Avance Ⅲ 400 型核磁共振波谱仪, 以氘代氯仿($CDCl_3$)为溶剂、四甲基硅烷(TMS)为内标。按式(1)计算 η[10]:

$$\eta = \frac{A_{5.33}}{A_{4.58}} \times 100\% \tag{1}$$

其中 $A_{5.33}$、$A_{4.58}$ 分别为^{1}H-NMR 谱图中化学位移 5.33、4.58 处质子峰的积分面积。

1.3.2　傅里叶变换红外光谱(FT-IR)　采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司 Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片, 波数范围 4 000～500 cm^{-1}, 扫描 32 次, 分辨率为 4 cm^{-1}。

1.3.3　电喷雾电离质谱(ESI-MS)　采用 Waters Xevo G2 TOF 型高分辨飞行时间质谱仪, 电喷雾电离源, 正离子模式, 质荷比(m/z)扫描范围 20~10^6。

1.3.4　差示扫描量热法(DSC)　采用美国 TA DSC250 型差示扫描量热仪, 在氮气氛围(20 mL/min)下, 以 10 ℃/min 的升温速率对质量约 10 mg 的 BA-a 样品固化行为进行测试。

1.3.5　介电性能　采用德国 Novocontrol 公司 Concept 40 型宽频介电阻抗谱仪, 在室温(25±2) ℃ 下进行分析, 频率范围为 10^2～10^6 Hz。

1.3.6　防腐蚀性能　采用美国 Princeton Applied Research 公司 Versastat 3 型电化学工作站测试电化学阻抗谱(EIS), 频率范围为 10^5～10^{-2} Hz, 交流扰动振幅为 30 mV, 每数量级 10 个点。以涂层为工作电极(有效面积 14 cm^2)、Ag/AgCl(饱和 KCl 溶液)为参比电极、不锈钢圆筒为对电极, 质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液为腐蚀介质。

1.3.7　吸水率(Water absorption)　按照 ASTM D570—1988 标准进行测试, 样品(直径 22 mm, 厚 0.6 mm)经 60 ℃ 真空干燥 12 h 后称其质量, 于(23±2) ℃ 超纯水中浸泡 4 周, 按式(2)计算吸水率[16]。每组样品制备 3 个独立平行试样进行测试, 最终结果以平均值表示。

$$\text{Water absorption} = \frac{m_h - m_l}{m_l} \times 100\% \tag{2}$$

其中, m_l 和 m_h 分别代表样品吸水测试前和吸水测试后的质量。

1.3.8 水接触角(WCA) 采用德国 Dataphysics 公司 OCA20 型接触角测量仪, 室温座滴法, 液滴体积 2 μL、速率 3 μL/s, 每组样品选取 5 个不同位置测量, 结果以平均值±标准差表示。

1.3.9 凝胶含量(Gel content) 采用索氏抽提法, 以四氢呋喃为提取溶剂, 连续提取 24 h。提取前后样品均于 60 ℃ 真空干燥 3 h 并称其质量, 按式(3)计算凝胶含量[16], 每组样品均制备 3 个独立平行试样进行测试, 最终结果以平均值±标准差表示。

$$\text{Gel content} = \frac{m_d}{m_f} \times 100\% \tag{3}$$

其中, m_d 和 m_f 分别代表样品浸泡前和浸泡后的质量。

2 结果与讨论

2.1 间歇法合成的 BA-a 表征结果

间歇法合成的 BA-a 的 FT-IR 谱图如图 2 所示。946 cm^{-1} 处出现噁嗪环特征吸收峰, 1 030、1 230 cm^{-1} 处的吸收峰由 C—O—C 键的伸缩振动引起, 1 322 cm^{-1} 处为−CH_2 振动峰, 1 498、820 cm^{-1} 处为三取代苯环特征吸收峰, 3 412 cm^{-1} 处的吸收峰归因于未完全闭环产生的−OH 吸收峰。上述表征结果与文献[11,18]的报道一致, 表明成功合成了目标产物。

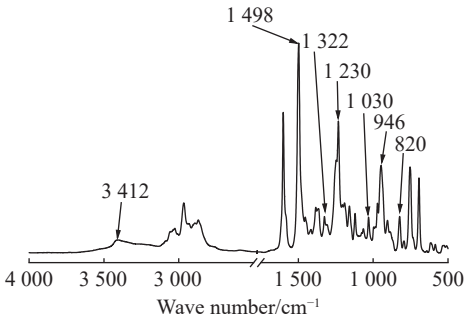


图 2 间歇法合成的 BA-a 的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of batch-synthesized BA-a

间歇法合成的 BA-a 的 ^{1}H- NMR 谱图如图 3(a) 所示, 化学位移 1.59 处为甲基质子信号, 6.62～6.95 处为芳环氢信号, 4.58 和 5.33 处分别归属于 Ar—CH_2—N和 O—CH_2—N 结构。^{13}C-NMR 谱图(图 3(b))显示, 化学位移 31.21 处的信号归属于双酚 A 结构中甲基碳原子, 41.93 处的信号归属于与甲基相连的季碳原子, 此外, 化学位移 50.84 和 79.26 处出现的特征峰分别对应噁嗪环中 Ar—C—N 和 O—C—N 结构单元的特征碳信号, 表明噁嗪环的成功构建[11,18]。通过 ^{1}H-NMR 谱图中各特征质子峰的积分面积分析并结合式(1)进行计算, 间歇合成所得 BA-a 单体的闭环率为 94%。

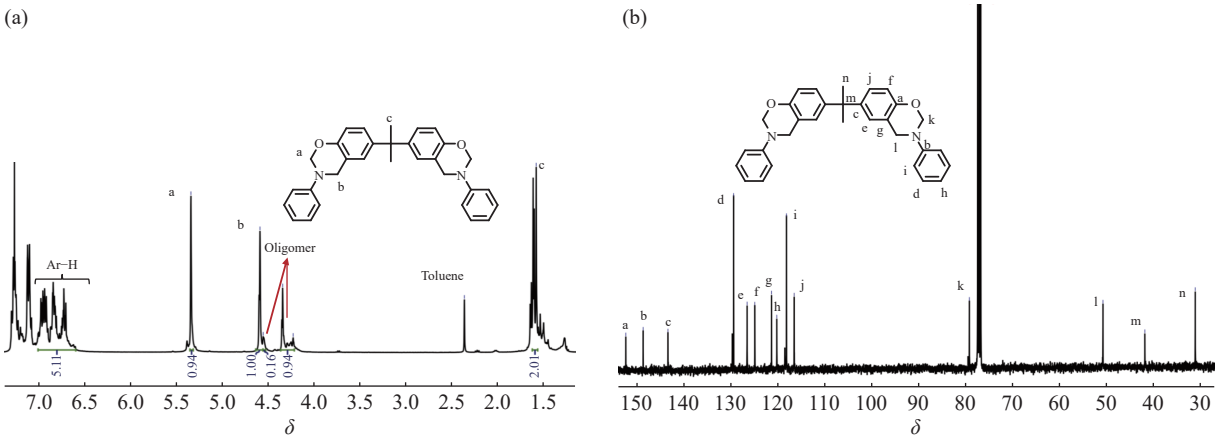


图 3 间歇法合成的 BA-a 的(a) ^{1}H-NMR 和(b) ^{13}C-NMR 谱图

Fig. 3 (a) ^{1}H-NMR and (b) ^{13}C-NMR spectra of batch-synthesized BA-a

2.2 连续流动合成 BA-a 的工艺优化及机理分析

连续流动法合成的 BA-a 的 FT-IR 和 NMR 谱图(附件图 1~2)表明, 所得产物与间歇法合成的 BA-a 对应的苯并噁嗪特征峰一致, 证实目标产物的成功合成。基于此, 进一步开展连续流动合成工艺的优化及结构-性能关系研究。为优化 BA-a 的连续流动合成工艺, 研究了反应温度与停留时间对产物闭环率的影响, 结果如

图 4 所示。当反应温度为 80～130 ℃ 时, 闭环率稳定维持在 96% 以上; 当反应温度升至 140 ℃ 时, 闭环率开始下降, 160 ℃ 时闭环率降至 91%。固定反应温度为 120 ℃, 当停留时间为 5～15 min 时, 闭环率稳定维持在 96% 以上, 停留时间超过 20 min 后, 闭环率明显下降。上述结果表明, 过高的反应温度(大于 140 ℃)或过长的停留时间(大于 20 min)均不利于维持单体的高闭环率, 该规律可通过分析 BA-a 的合成机理加以解释。如图 5 所示, BA-a 的生成涉及三嗪中间体的形成与解离两步竞争反应。首先, 甲醛与苯胺反应形成三嗪网络, 该步骤对应三嗪网络的形成速率(R_f); 随后, 双酚 A 进攻三嗪网络使其解离, 生成目标噁嗪环结构, 该步骤对应三嗪网络的解离速率(R_d)。已有研究表明, 三嗪中间体具有较高的结构稳定性, 其向噁嗪结构的转化通常表现为反应的关键动力学步骤, 因此可推测该解离过程需克服相对较高的能垒[19]。基于阿伦尼乌斯方程, 活化能较高的反应对温度变化更为敏感, 因此随着温度升高, 三嗪解离速率的提升幅度通常大于其形成速率, 从而有利于 BA-a 的生成。合成过程中伴有副反应: 当温度过高时, 体系中游离的酚羟基可进攻噁嗪环导致开环, 生成含 Mannich 桥结构的二聚体乃至更高阶低聚物。

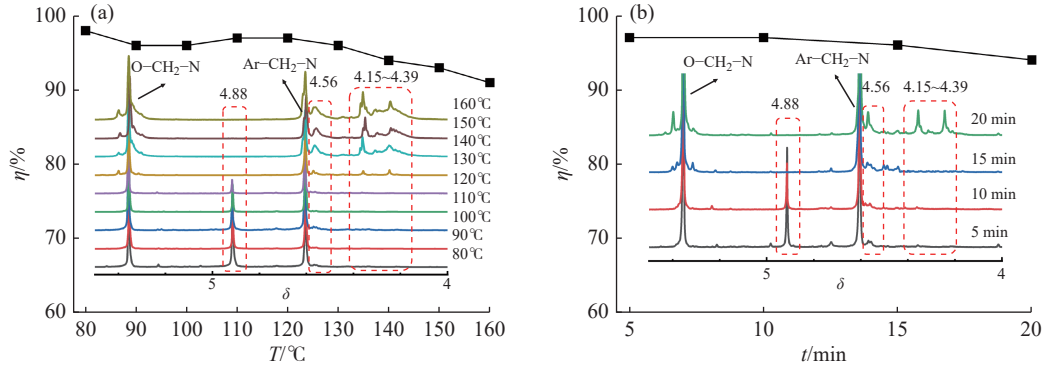


图 4　(a)反应温度对 BA-a 闭环率的影响及^{1}H-NMR 局部放大谱图(插图); (b)在 120 ℃ 条件下, 停留时间对 BA-a 单体闭环率的影响及^{1}H-NMR 局部放大谱图(插图)(所有谱图均以 δ=4.58 处的 Ar—CH_2—N 质子积分进行归一化)

Fig. 4　(a) Effect of reaction temperature on the η of BA-a and the corresponding enlarged ^{1}H-NMR spectra (inset); (b) Effect of residence time on the η of BA-a at 120 ℃ and the corresponding enlarged ^{1}H-NMR spectra (inset) (All spectra were normalized using the Ar—CH_2—N proton integral at δ=4.58)

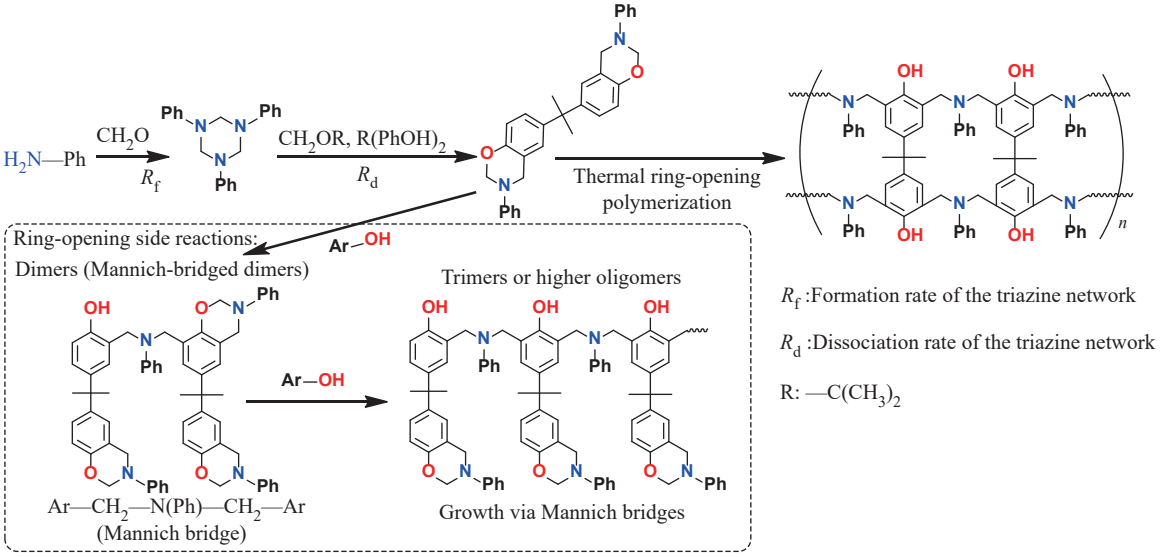


图 5　三嗪中间体的形成与解离及其向 PBz 及副产物转化的反应路径

Fig. 5　Reaction pathways for the formation and dissociation of triazine intermediates and their conversion to PBz and by-products

^{1}H-NMR 表征进一步验证了上述分析。不同反应温度和停留时间条件下 BA-a 产物的特征峰积分面积汇总于表 1, 各特征峰面积随反应条件变化呈现明显差异。由图 4(a)中的插图可以看出: 化学位移 4.88 处三嗪特征峰强度随温度升高逐渐减弱, 130 ℃ 以上完全消失; 化学位移 4.56 处二聚体峰及 4.15～4.39 处开环高阶低聚体峰在 80～120 ℃ 范围内微弱或未检出, 于 130 ℃ 以上显著增强。因此, 当温度低于 120 ℃ 时, 三嗪网

格虽未完全解离，但二聚体及高阶开环等副反应因活化能较高而受到抑制，闭环率维持在高水平（η>96%）；130 ℃ 以上时，三嗪网格虽可完全解离，但体系热能足以克服副反应能垒，二聚体及低聚体生成加剧，闭环率随之下降。由图 4(b)中的插图可以看出：三嗪峰在 5 min 时较强，10 min 时明显减弱，15 min 后消失；二聚体峰及开环高阶低聚体峰在 5～15 min 内微弱或未检出，20 min 时显著增强。故停留时间过短（小于 15 min）会导致三嗪转化不完全，限制目标产物生成；即使温度维持在 120 ℃ 及以下，过长的停留时间（大于 20 min）亦会延长体系热历程，诱发二聚化及高阶开环副反应，导致闭环率下降[18]。综合以上结果，反应温度 120 ℃、停留时间 15 min 为 BA-a 连续流动合成的最优工艺条件，可在三嗪充分解离的同时有效抑制副反应。根据表 1 中特征峰积分面积，并结合式(1)计算得到 BA-a 单体的闭环率为 96%。

表 1 不同反应条件下合成 BA-a 的^{1}H-NMR 谱中特征峰的积分面积

Table 1 Integral areas of characteristic signals in the ^{1}H-NMR spectra of BA-a obtained under different reaction conditions

Sample	Condition	Integral area					
		δ=4.58	δ=5.33	δ=4.88	δ=4.56	δ=4.15～4.39	δ=1.59
S1	80 ℃, 8 h	1.00	0.94	0	0.16	0.94	2.01
S2	80 ℃, 10 min	1.00	0.98	1.11	0	0	1.50
S3	90 ℃, 10 min	1.00	0.96	0.57	0	0	1.50
S4	100 ℃, 10 min	1.00	0.96	0.52	0	0	1.50
S5	110 ℃, 10 min	1.00	0.97	0.45	0	0	1.50
S6	120 ℃, 5 min	1.00	0.97	0.38	0	0	1.50
S7	120 ℃, 10 min	1.00	0.97	0.18	0.13	0	1.50
S8	120 ℃, 15 min	1.00	0.96	0	0.14	0	1.50
S9	120 ℃, 20 min	1.00	0.94	0	0.20	0.61	1.64
S10	130 ℃, 10 min	1.00	0.96	0	0.17	0.43	1.86
S11	140 ℃, 10 min	1.00	0.94	0	0.47	1.90	2.11
S12	150 ℃, 10 min	1.00	0.93	0	0.57	2.06	2.72
S13	160 ℃, 10 min	1.00	0.91	0	0.64	2.55	2.65

采用 ESI-MS 对上述合成机理进行进一步验证，选取 120 ℃, 10 min 和 160 ℃, 10 min 两个代表性条件下得到的样品 S7、S13 进行对比实验，结果如图 6 所示。由于多聚体在测试条件下易发生裂解，所检测到的信号主要为特征碎片离子峰：*m/z* 为 463.2 对应 BA-a 目标产物的分子离子峰，*m/z*=568.3 归属于二聚体裂解碎片，*m/z*=808.4 对应三聚体或更高阶低聚物碎片，与文献 [18] 报道一致。这两个样品均检测到 *m/z*=463.2 及 568.3 信号，证实 BA-a 成功合成且二聚体在两种条件下均有生成；而 *m/z*=808.4 的信号在样品 S13 中明显，在样品

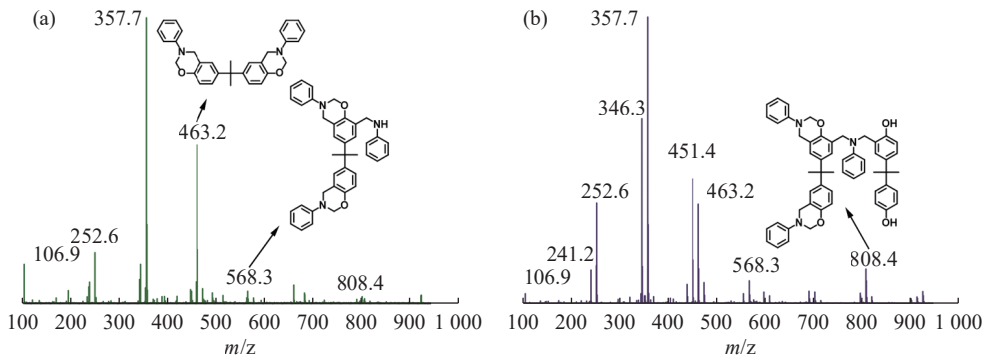


图 6 不同反应条件下 BA-a 样品的飞行时间质谱图：(a)120 ℃、10 min；(b)160 ℃、10 min

Fig. 6 Time-of-flight mass spectra of BA-a samples under different reaction conditions: (a) 120 ℃, 10 min; (b) 160 ℃, 10 min

S7 中该信号非常微弱。表明高于 130 ℃ 的高温条件促使噁嗪环进一步开环生成了更高阶低聚物。该结果与 ^{1}H-NMR 中 130 ℃ 以化学位移为 4.15～4.39 处开环副产物峰的出现相互印证, 进一步确认了高温促进副反应加剧的结论。

2.3　闭环率对 BA-a 固化行为及 poly(BA-a) 结构的影响

Bz 单体可通过热诱导开环聚合形成三维交联结构, 其固化过程及固化后聚合物的网络结构与单体中噁嗪环的闭环率密切相关。poly(BA-a) 固化过程中噁嗪环的开环程度直接影响交联网络的形成; 同时, 开环聚合后产生的酚羟基、叔胺等结构单元能够形成多种氢键类型。氢键类型会影响极性基团的受限状态、聚合物链段运动及交联网络与水分子相互作用行为等, 进而对材料的综合性能产生重要影响。因此, 深入研究闭环率对 poly(BA-a) 的氢键类型及交联网络的影响规律, 可为高性能苯并噁嗪树脂的结构设计与性能优化提供理论依据。为考察闭环率对 BA-a 固化行为的影响, 对 η 分别为 96%、94% 和 91% 的 BA-a 样品进行程序升温固化, 并通过 FT-IR 跟踪不同固化阶段, 结果如图 7 所示。以 2965 cm^{-1} 处甲基不对称伸缩振动峰为内标进行归一化处理, 基于 946 cm^{-1} 处噁嗪环特征吸收峰面积, 按式(4)[16] 计算固化各阶段的固化度(Curing degree), 结果列于表 2。

$$\text{Curing degree} = 1 - \frac{A_t(\text{Oxazine})/A_t(\text{Methylene})}{A_0(\text{Oxazine})/A_0(\text{Methylene})} \times 100\% \tag{4}$$

式中, A_t 和 A_0 分别表示给定聚合时间和初始时刻下特征吸收峰的积分面积。

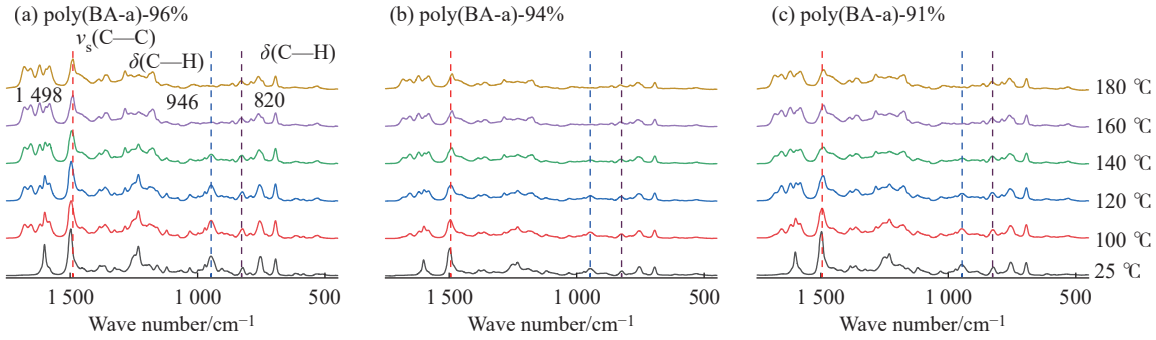


图 7　不同闭环率的 BA-a 固化所得样品的 FT-IR 谱图(以 2965 cm^{-1} 的甲基不对称伸缩振动峰为内标进行归一化)

Fig. 7　FT-IR spectra of samples obtained by curing BA-a with different ring-closure ratios (Normalized using the asymmetric stretching vibration peak of the methyl group at 2965 cm^{-1} as the internal standard)

表 2　不同闭环率的 BA-a 固化所得样品在相应固化阶段下的固化率

Table 2　Curing degree of samples obtained by curing BA-a with different ring-closure ratios at the corresponding curing stages

T/℃	Curing degree/%		
	poly(BA-a)-96%	poly(BA-a)-94%	poly(BA-a)-91%
0	0	0	0
100	14.56	22.21	27.80
120	26.01	40.49	49.96
140	63.24	67.54	68.04
160	93.67	94.58	97.02
180	100.00	100.00	100.00

由图 7 可知, 随着固化温度升高, poly(BA-a)-91%、poly(BA-a)-94%、poly(BA-a)-96% 这 3 组样品在 946 cm^{-1} 处的噁嗪环特征峰均逐渐减弱直至消失, 同时 1498 cm^{-1} 和 820 cm^{-1} 处三取代苯环 C—C 面内对称伸缩与 C—H 面外弯曲振动峰同步衰减, 表明噁嗪环逐步开环并参与聚合反应。然而, 不同闭环率样品的光谱演变存在明显差异: 样品 poly(BA-a)-91% 与 poly(BA-a)-94% 在 100～120 ℃ 即出现 946 cm^{-1} 峰的明显衰减,

而样品 poly(BA-a)-96% 在相同温度下的变化较小，表明较低闭环率样品在低温阶段具有更高的开环程度。表 2 的固化度进一步量化了这一差异：当温度为 100 ℃ 时，样品 poly(BA-a)-91% 的固化度已达 27.80%，分别为 poly(BA-a)-94%（固化度 22.21%）与 poly(BA-a)-96%（固化度 14.56%）的 1.25 倍与 1.91 倍；当温度为 120 ℃ 时，样品的固化度差异进一步扩大，poly(BA-a)-91%、poly(BA-a)-94%、poly(BA-a)-96% 的固化度分别为 49.96%、40.49% 和 26.01%。当温度升至 140 ℃ 以上时，各样品的固化度差异逐渐减小。当温度为 160 ℃ 时，这 3 组样品的固化度均达 93% 以上；当温度为 180 ℃ 时，样品完全固化。这一现象与低闭环率样品中残留开环结构及 Mannich 桥低聚物含量较高有关，这些结构可提供较多酚羟基，并通过自催化效应促进噁嗪环开环，从而降低开环聚合所需能垒[1,10]。在低温阶段，体系热能不足以完全克服噁嗪环的开环能垒，因此酚羟基引发的自催化作用对开环固化过程的促进作用更加显著；随着温度升高，热驱动作用逐渐增强并占据主导地位，各样品的自催化差异被掩盖，固化行为趋于一致[20]。

为进一步验证不同闭环率的 BA-a 在热诱导固化过程中的反应活性差异，采用 DSC 对其固化放热行为进行了分析，结果如图 8 所示。3 种 BA-a 样品均呈现单一熔融吸热峰，未观察到明显杂峰或异常热转变，表明所得 BA-a 具有较好的纯度和结构均一性。另外，3 种 BA-a 样品均表现出明显的熔融吸热峰和固化放热峰，表明其可发生典型的热诱导开环聚合反应。其中，BA-a-96%、BA-a-94%、BA-a-91% 的熔融峰温度（T_m）分别为 144、141、142 ℃，表明闭环率对单体熔融行为的影响较小。在固化放热阶段，随着闭环率降低，BA-a 的固化起始温度（T_{on}）和峰值温度（T_p）逐渐降低。BA-a-96%、BA-a-94%、BA-a-91% 的 T_{on} 分别为 231、230、228 ℃，T_p 分别为 237、235、234 ℃，说明低闭环率的 BA-a 具有更高的热反应活性，可在较低温度下发生噁嗪环开环聚合。该结果与 FT-IR 固化分析规律一致，主要归因于低闭环率的 BA-a 中存在较多残余开环结构及 Mannich 桥相关低聚结构，可提供更多活性基团并促进噁嗪环自催化开环。因此，DSC 结果进一步验证了闭环率对 BA-a 热诱导固化行为的调控作用。

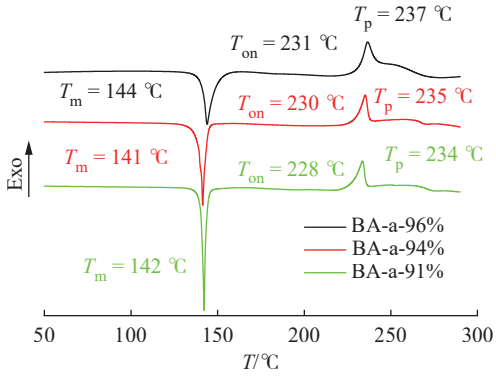


图 8 不同闭环率的 BA-a 在 10 ℃/min 升温速率下的 DSC 曲线

Fig. 8 DSC curves of BA-a monomers with different ring-closure ratios at a heating rate of 10 ℃/min

基于上述固化行为差异，进一步分析闭环率对 poly(BA-a) 氢键类型的影响。对羟基伸缩振动区（4000～2 000 cm^{-1}）的 FT-IR 光谱进行分峰拟合，结果如图 9 所示，相关氢键类型列于表 3。所有拟合结果的决定系数（R^2）均高于 0.999，表明分峰结果具有较好的可靠性。结果显示，poly(BA-a) 中主要存在 5 种氢键类型，分别为 intra-O^-...H^+N（约 2750 cm^{-1}）、intra-OH...N（约 3200 cm^{-1}）、intra-OH...OH（约 3300 cm^{-1}）、inter-OH...O（约 3420 cm^{-1}）以及 intra-OH...π（约 3550 cm^{-1}）。其中，分子内氢键主要形成于同一聚合物网络局部结构单元内部，可对酚羟基、叔胺及芳环附近的极性结构产生一定约束；而 inter-OH…O 属于分子间氢键，其电子离域程度较高，在受限交联网络中仍可能表现出较强的极化贡献[16]。如表 3 所示，当 η 由 91% 升高至 96%，poly(BA-a) 中分子内氢键的占比（文中以峰面积之比表示）逐步增大，而分子间氢键的占比由 6.8% 减小至 6.1%。该结果表明，提高闭环率有利于增大分子内氢键占比，并减小分子间氢键占比。结合固化分析可知，高闭环率样品中有更多完整的噁嗪环参与开环聚合，有助于形成结构更完整的交联网络；相反，低闭环率样品中残留开环结

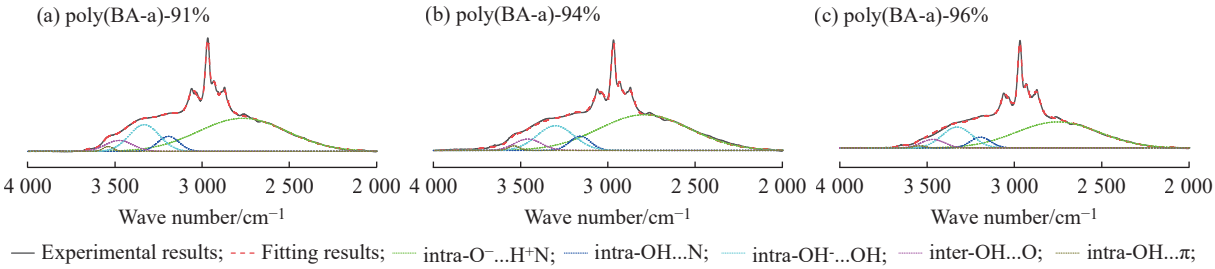


图 9 不同闭环率的 BA-a 固化所得样品的曲线拟合 FT-IR 谱图

Fig. 9 Curve-fitted FT-IR spectra of samples obtained by curing BA-a with different ring-closure ratios

构和 Mannich 桥低聚物较多, 固化后体系中可参与分子间氢键作用的酚羟基比例相对较高, 因此分子间氢键的占比更高。由于分子间氢键与体系极性及与水分子相互作用密切相关, 其占比降低将有利于后续介电性能和吸水行为的改善。此外, 采用索氏抽提法测定 poly(BA-a) 涂层的凝胶含量, 以进一步评价固化后交联网络的形成情况, 结果示于表 3。3 种涂层的凝胶含量均超过 99.3%, 说明 BA-a 经固化后发生了充分的开环聚合, 并在涂层中形成稳定的交联网络结构。这一结果与固化率分析相一致, 共同表明单体闭环率不同的 poly(BA-a) 均具有较高的固化程度。因此, 不同闭环率样品后续性能差异主要与闭环率引起的氢键类型变化及交联网络结构差异有关。

表 3　不同闭环率的 BA-a 固化所得样品的氢键构成及凝胶含量

Table 3　Hydrogen bonding composition and gel content of samples obtained by curing BA-a with different ring-closure ratios

Sample	Composition/%					Gel content/%
	intra-O^-…H^+N	intra-OH…N	intra-OH…OH	inter-OH…O	intra-OH…π	
poly(BA-a)-91%	66.6 ± 0.3	7.3 ± 0.1	18.2 ±0.2	6.8 ± 0.1	1.1 ± 0.1	99.3 ± 0.1
poly(BA-a)-94%	67.7 ± 0.2	6.1 ± 0.2	18.9 ±0.2	6.3 ± 0.2	1.0 ± 0.1	99.5 ± 0.2
poly(BA-a)-96%	66.8 ± 0.2	6.8 ± 0.1	19.4 ±0.2	6.1 ±0.1	0.8 ±0.1	99.5 ± 0.1

2.4　闭环率对 poly(BA-a) 性能的影响

优异的介电性能是 PBz 树脂的特征优势之一, 其在较宽频率范围内通常表现出低且稳定的介电常数(D_k)与介电损耗(D_f), 在电子封装、高频通信及防腐涂层等领域具有重要的应用价值。为考察闭环率对 poly(BA-a) 介电性能的影响, 在 10^2～10^6 Hz 范围内测定了不同闭环率样品的 D_k 和 D_f, 结果如图 10 和表 4 所示。由图 10 可知, poly(BA-a) 的 D_k 随频率升高而降低, 而 D_f 随频率升高呈上升趋势; 当频率为 10^6 Hz 时, 随着 η 从 91% 升高至 96%, D_k 由 3.06 降至 2.92, D_f 由 0.015 7 降至 0.012 8, 说明提高闭环率可进一步降低 poly(BA-a) 的介电常数和介电损耗。poly(BA-a) 的低介电特性可由 Clausius-Mossotti 方程(式(5))加以解释[21-23]。

$$D_k = \frac{1+2P/V}{1-P/V} \tag{5}$$

式中, P 为摩尔极化率, V 为摩尔体积。

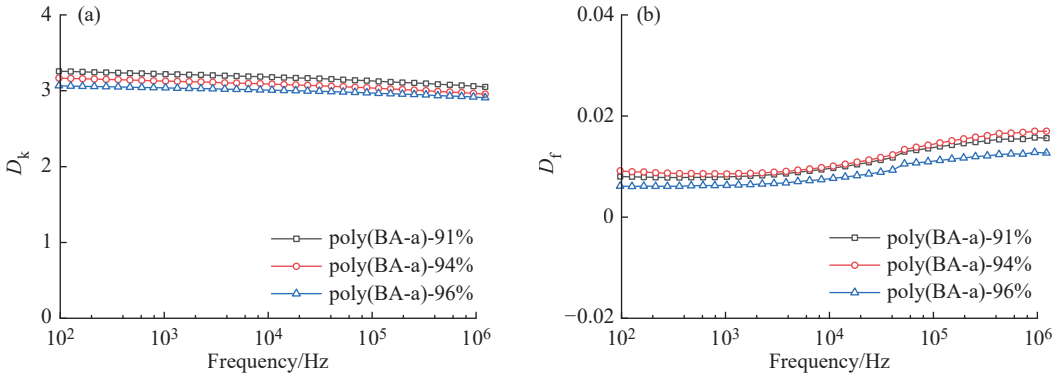


图 10　不同闭环率的 BA-a 固化所得样品的(a)介电常数和(b)介电损耗

Fig. 10　(a)Dielectric constant and (b)dielectric loss of samples obtained by curing BA-a with different ring-closure ratios

双酚 A 桥基具有较低的摩尔极化率和较大的摩尔体积, 有利于降低体系介电常数; 同时, 苯环刚性结构可限制链段运动, 分子内氢键则能够对极性基团产生约束作用, 从而抑制偶极取向极化, 使 poly(BA-a) 表现出较低的介电常数[1,23,24]。在此基础上, 闭环率主要通过影响固化后交联网络结构及氢键类型进一步调控介电性能。当闭环率较低时, 体系中残留开环结构及 Mannich 桥低聚物较多, 固化后网络结构相对松散, 偶极子取向极化能力增强; 同时, 游离酚羟基浓度较高, 也会提高体系极化率; 随闭环率升高, 更多完整噁嗪环参与开环聚合, 形成更致密的交联网络, 有效限制链段运动并降低极性基团对介电响应的贡献, 从而抑制取向极化[24,25]。

上述介电机理可进一步由氢键类型分析加以佐证。随闭环率升高, poly(BA-a) 中分子内氢键占比增大,

而 inter-OH…O 占比减小。在 PBz 刚性交联网络的空间约束下，分子内氢键中的偶极取向和电子云重排受到限制，对体系极化的贡献较小；相比之下，inter-OH…O 由于电子离域程度较高，即使在受限网络中仍具有较强的本征极化能力，是该体系取向极化的重要来源[26,27]。因此，闭环率升高后，分子内氢键占比增加可进一步增强网络对极性结构的约束作用，而 inter-OH…O 占比降低则直接削弱主要极化来源，两者共同促使 poly(BA-a) 获得更低的 D_k 和 D_f。闭环率对 poly(BA-a) 表面润湿性和吸水行为的影响如表 4 所示。随着 η 由 91% 升至 96%，静态水接触角由 94.3°增至 98.1°，28 d 吸水率由 0.39% 降至 0.35%。该变化与氢键组成及交联网络结构密切相关。高闭环率样品中 inter-OH…O 占比较低，表明可与水分子形成强相互作用的亲水性位点减少。同时，更致密的交联网络可抑制水分子在涂层内部的扩散渗透[28]。鉴于水的介电常数极高（约 78.5，25 ℃），较低的吸水率有助于维持材料在潮湿环境中介电性能的长期稳定性。

表 4 不同闭环率的 BA-a 固化所得样品在 1 MHz 下的介电性能、28 d 吸水率及水接触角

Table 4 Dielectric properties at 1 MHz, water absorption after 28 d of immersion, and water contact angle of samples obtained by curing BA-a with different ring-closure ratios

Sample	D_k	D_f	Water absorption/%					WCA/(°)
			1 d	7 d	14 d	21 d	28 d	
poly(BA-a)-91%	3.06	0.0157	0.22	0.33	0.36	0.38	0.39	94.3 ± 3.3
poly(BA-a)-94%	2.97	0.0170	0.18	0.30	0.33	0.37	0.36	97.7 ± 3.5
poly(BA-a)-96%	2.92	0.0128	0.19	0.28	0.32	0.34	0.35	98.1 ± 2.7

涂层对金属基体的长效防腐蚀能力是评价其作为结构防护材料服役可靠性的关键指标。金属腐蚀本质上是电化学过程，其进程取决于腐蚀介质（H_2O、溶解 O_2、Cl^-等）向涂层/金属界面的传质速率以及该界面处的电荷转移过程[29]。因此，高性能防腐蚀涂层须同时具备优异的介质阻隔能力与电绝缘特性[16,30]。采用 EIS 对铝合金表面 poly(BA-a) 涂层的耐腐蚀性能进行了系统评价。图 11（a）为空白铝合金的 Nyquist 图；图 11（b～d）分别为 poly(BA-a) 涂层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 1 d 后的 Nyquist 图、Bode 幅值图和 Bode 相位角图，其中 Z'、Z''分别为阻抗实部、虚部，$|Z|$为阻抗幅值，$|\varphi|$为相位角绝对值。从 Nyquist 图可见，poly(BA-a)-96% 涂层呈现出直径更大的容抗弧，表明其具有更高的阻抗幅值和更优异的耐腐蚀性能。Bode 图进一步证实了这一结果：poly(BA-a)-96% 涂层在低频区（0.01 Hz）的阻抗幅值（$|Z|_{0.01}$）超过 1.1 GΩ·cm^2，且在 0.10 Hz 至 80 kHz 的宽频率范围内 $|\varphi|$大于 80°。相比之下，单体闭环率较低的 poly(BA-a)-91% 涂层的 $|Z|_{0.01}$ 约为 0.75 GΩ·cm^2，其 $|\varphi|$超过 80°的频率范围局限于 0.40 Hz 至 80 kHz。较高的低频阻抗幅值和更宽的高相位角绝对值平台表明，高闭环率涂层在浸泡初期能够更有效地阻碍腐蚀介质的渗透，并保持较完整的屏蔽结构。

为更好地分析样品的电化学阻抗谱行为，采用等效电路模型对涂层与腐蚀介质之间的界面状态进行模拟（图 12），其中 R_s 表示溶液电阻，R_{po} 和 R_{ct} 分别表示孔隙和电荷转移的面积归一化电阻，C_{dl}、C_c 分别表示涂层比电容、双电层电容，并以恒相位元件替代理想电容来表征非理想响应。根据谱形特征可区分两种状态：单一时间常数表明介质尚未渗透至基体（图 12（a））；出现双时间常数则说明电解质已到达界面并诱发腐蚀（图 12（b））。

为评估闭环率对涂层长期防护性能的影响，进一步考察了 poly(BA-a) 涂层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 15 d 的 EIS 响应演变，结果如图 13 所示。通常，$|Z|_{0.01}$ 高于 1 MΩ·cm^2 即表明涂层结构具有良好的完整性。3 种涂层在浸泡 15 d 后 $|Z|_{0.01}$ 均保持在 100 MΩ·cm^2 以上，说明其均具有良好的防腐蚀能力。然而，随着时间延长，不同涂层的差异逐渐显现。poly(BA-a)-96% 在整个浸泡周期内始终维持约 400 MΩ·cm^2 的低频阻抗幅值，且在 0.32～8.00×10^{4}Hz 范围内相位角绝对值保持大于 80°；而 poly(BA-a)-91% 的低频阻抗幅值降至约 280 MΩ·cm^2，相位角绝对值超过 80°的频率范围收窄至 1.58～8.00×10^4 Hz，poly(BA-a)-94% 则介于两者之间。这表明提高闭环率有助于延缓腐蚀介质在涂层中的渗透过程，并提升涂层在长期浸泡条件下的屏蔽稳定性。通过等效电路拟合获得的 R_{ct} 和 C_{dl} 值随浸泡时间的变化关系（图 14）更直观地反映了涂层的防腐能力，其结果与 EIS 分析一致，高闭环率单体制备的涂层表现出更优且更稳定的抗腐蚀能力。其中，poly(BA-a)-96% 在 15 d 浸泡过程中，R_{ct} 始终高于 0.37 GΩ·cm^2、C_{dl} 低于 2.90 nF/cm^2，表明其界面腐蚀反应受到有效抑制，进一

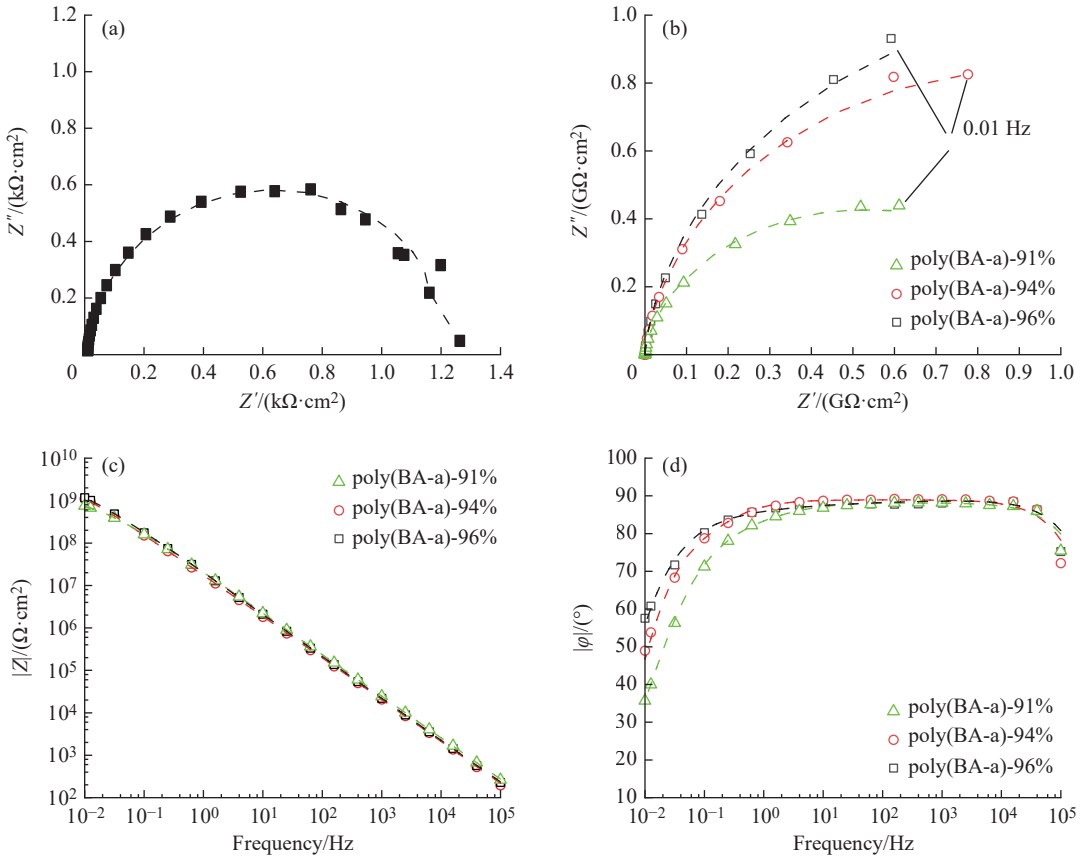


图 11　(a)空白铝合金的 Nyquist 图; poly(BA-a) 涂层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 1 d 后的(b)Nyquist 图、(c, d) Bode 图(每 10 倍频程仅保留 2 个数据点(隐藏 8 个)以提高清晰度)

Fig. 11　(a) Nyquist plot of bare aluminum alloy; (b)Nyquist, (c, d) Bode plots of poly(BA-a) coatings after 1 d immersion in 3.5% (mass fraction) NaCl solution (Two points per decade are retained (eight omitted) for clarity)

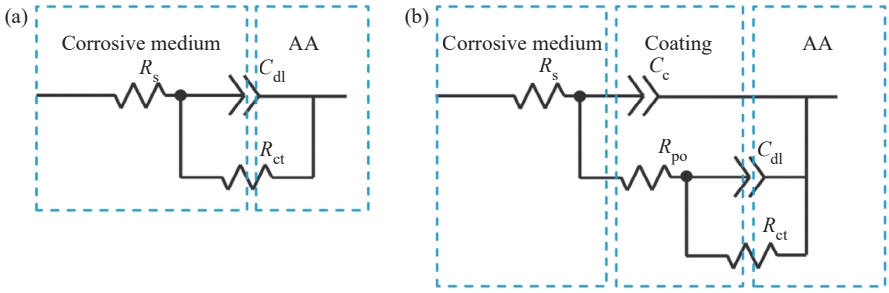


图 12　等效电路模型图

Fig. 12　Equivalent circuit model diagram

步验证了其优异且稳定的长期防护性能。

结合图 15 所示防腐蚀机制可知, 不同闭环率的 poly(BA-a) 涂层的防腐蚀性能差异主要来源于其交联网络结构、氢键类型及介电性能的协同作用。低闭环率的单体体系中, 残留开环结构及 Mannich 桥低聚物含量较高, 固化后网络结构相对疏松, 自由体积大; 同时, 较高占比的分子间氢键增加了亲水性极性位点, 使涂层更容易与水分子发生相互作用。在长期浸泡过程中, 腐蚀介质(H_2O、溶解 O_2、Cl^-等)易沿缺陷通道渗入, 引发网络溶胀和局部松弛, 削弱屏蔽作用, 导致阻抗响应衰减。相比之下, 高闭环率涂层中更多完整的噁嗪环参与开环聚合, 有利于形成更加致密和连续的交联网络, 从而增强涂层对腐蚀介质的阻隔作用; 同时, 较低的分子间氢键占比减少了亲水性极性位点, 与其较高的 WCA 和较低的吸水率相一致, 可有效降低水性电解质对涂层的浸润和渗透。此外, poly(BA-a)-96% 较低的介电常数与介电损耗表明其具有更弱的极化响应, 反映出涂层具有更优异的电绝缘特性, 有助于降低腐蚀过程中涂层内的电荷迁移与界面电化学反应活性, 从而进一步抑制电化学腐蚀反应。因此, poly(BA-a)-96% 涂层在浸泡开始和长期浸泡过程中均表现出最高的阻抗幅

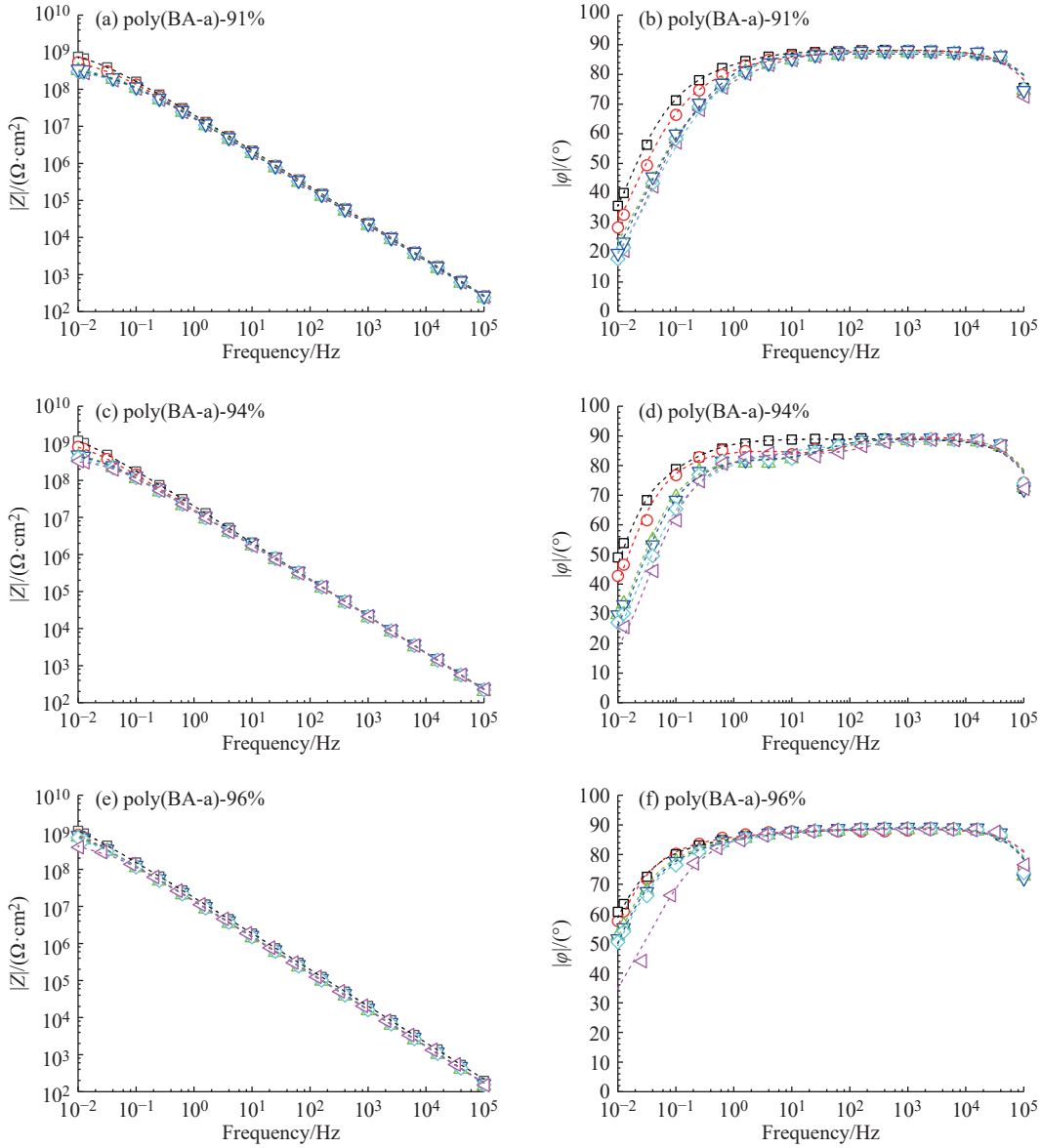


图 13 poly(BA-a) 涂层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡不同时间的 Bode 图

Fig. 13 Bode plots of poly(BA-a) coatings after prolonged immersion in 3.5% (mass fraction) NaCl solution for different durations

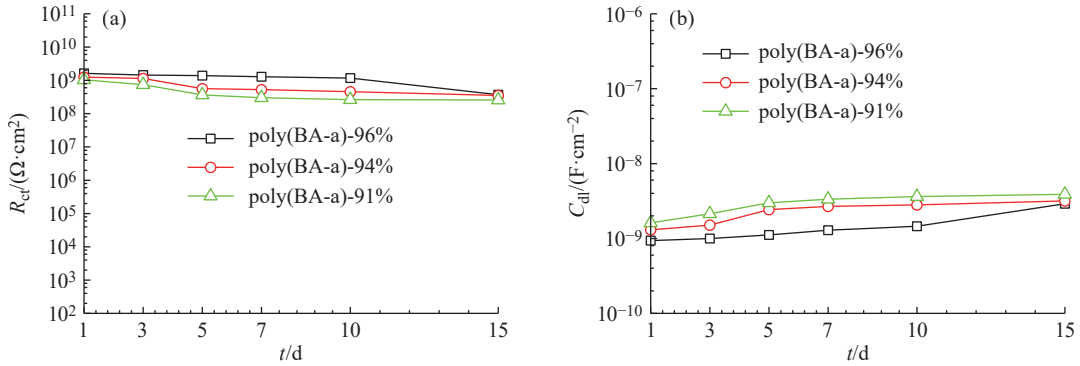


图 14 poly(BA-a) 涂层在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中(a) R_{ct} 与(b)C_{dl} 随浸泡时间的变化曲线

Fig. 14 Variation of (a) R_{ct} and (b) C_{dl} of poly(BA-a) coatings as a function of immersion time in 3.5% (mass fraction) NaCl solution

值、最稳定的相位角响应以及最强的电荷转移抑制能力, 展现出最优异的综合防腐蚀性能。

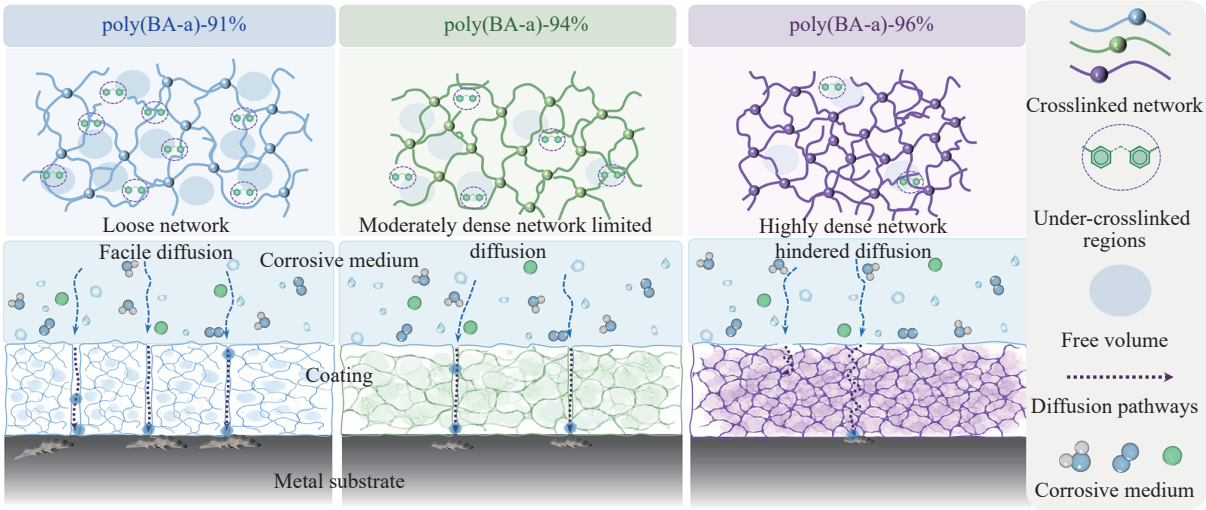


图 15　poly(BA-a) 涂层的防腐蚀机制示意图

Fig. 15　Schematic illustration of the anticorrosion mechanism of poly(BA-a) coatings

3　结　论

(1)连续流动合成 BA-a 的最优工艺条件为反应温度 120 ℃、停留时间 15 min。在该条件下, 产物收率为 62.3%, 闭环率达 96%, 综合指标优于传统间歇式方法。当温度低于 120 ℃ 或停留时间少于 15 min 时, 三嗪中间体转化不完全; 当温度高于 130 ℃ 或停留时间超过 20 min 时, 易诱导噁嗪环开环等副反应。连续流动法可实现三嗪中间体的高效解离与副反应抑制的协同调控。

(2)闭环率为 91% 的 BA-a 具有较多的酚羟基, 在低温阶段(100～120 ℃)表现出更强的自催化开环效应, 固化速率更快; 但高温下(180 ℃)所有样品均可完全固化, 固化行为趋于一致。高闭环率 (η=96%) 样品固化后形成更致密的交联网络, 分子内氢键占比较大, 分子间氢键占比较小, 赋予 poly(BA-a) 更低的介电常数(2.92)与介电损耗(0.0128)以及更优异的防腐蚀性能, 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 15 d 后, 低频阻抗幅值约 400 MΩ·cm^2。

(3)闭环率对 poly(BA-a) 性能的影响主要源于交联网络结构、氢键类型及介电性能的协同作用。高闭环率涂层具有更高的静态水接触角(98.1°)和更低的吸水率(0.35%), 能有效抑制腐蚀介质渗透, 综合防腐蚀性能更优。

参考文献:

[1] ISHIDA H, AGAG T. Handbook of Benzoxazine Resins [M]. Amsterdam: Elsevier, 2011.

[2] 谢琳, 陆寅, 姚振豪, 盛维琛, 张侃. 苯并噁嗪树脂的高性能化、绿色化与功能化研究进展 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(4): 294-308.
XIE L, LU Y, YAO Z H, SHENG W C, ZHANG K. Research progress on high performance, sustainable and functional properties of benzoxazine resins [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(4): 294-308.

[3] BURKE W J, SMITH R P, WEATHERBEE C. *N, N*-Bis-(hydroxybenzyl)-amines: Synthesis from phenols, formaldehyde and primary amines1 [J]. Journal of the American Chemical Society, 1952, 74(3): 602-605.

[4] 裴顶峰, 顾宜, 李在兰, 蔡兴贤. 以双酚 A 为基础的双苯并噁嗪中间体的开环固化反应动力学研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(3): 41-44.
PEI D F, GU Y, LI Z L, CAI X X. Ring-opening polymerization kinetics of dibenzoxazine precursors based on bisphenol A [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 1997, 13(3): 41-44.

[5] ZHOU C L, LU X, XIN Z, LIU J. Corrosion resistance of novel silane-functional polybenzoxazine coating on steel [J]. Corrosion Science, 2013, 70: 145-151.

[6] 陈辰, 陆馨, 赵玉棣, 王立通, 辛忠. 3-甲基邻苯二酚/糠胺型聚苯并噁嗪的制备与性能 [J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(12):

3757-3764.
CHEN C, LU X, ZHAO Y D, WANG L T, XIN Z. Preparation and properties of 3-methylcatechol/furfurylamine based polybenzoxazine [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2021, 42(12): 3757-3764.
[7] MALEKKHOUYAN R, OLIVIER M G. A review on the application of benzoxazine as coatings and corrosion inhibitors for corrosion protection of metallic substrates [J]. Materials Today Chemistry, 2025(45): 102614.
[8] ESCOBAR J, POORTEMAN M, DUMAS L, BONNAUD L, DUBOIS P, OLIVIER M G. Thermal curing study of bisphenol A benzoxazine for barrier coating applications on 1050 aluminum alloy [J]. Progress in Organic Coatings, 2015(79): 53-61.
[9] ISHIDA H, ALLEN D J. Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1996, 34(6): 1019-1030.
[10] ZHOU C L, LIN S T, WANG Y Q, ZHAO T X, TIAN Y H, GUI X H. Impact of ring-closed ratio on properties of benzoxazine via solvent-free continuous flow synthesis [J]. Chemical Engineering & Technology, 2025, 48(4): e70002.
[11] 陈凤, 朱蓉琪, 凌红, 顾宜. 反应介质对合成双酚 A-苯胺型苯并噁嗪的影响 [J]. 石油化工, 2013, 42(8): 907-911.
CHEN F, ZHU R Q, LING H, GU Y. Influence of reaction media on synthesis of bisphenol-A-aniline based benzoxazine [J]. Petrochemical Technology, 2013, 42(8): 907-911.
[12] YANG Y, LU Y, CHEN L, JING Y C, ZHANG K. Recyclable, highly thermally stable and intrinsically flame retardant bio-based polybenzoxazine vitrimers enabled by dual dynamic covalent bonds [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2026, 65(13): e8806571.
[13] HUANG T, XU H G, JIAO K X, ZHU L P, BROWN H R, WANG H L. A novel hydrogel with high mechanical strength: A macromolecular microsphere composite hydrogel [J]. Advanced Materials, 2007, 19(12): 1622-1626.
[14] JING Y, LU Y, ZHANG K. Preparation of daidzein-based bio-benzoxazine/novolac thermosetting blends with low curing temperature and high thermal stability [J]. Polymer Bulletin, 2025, 82(12): 6613-6628.
[15] RABY-BUCK S E, DEVLIN J, GUPTA P, BATTILOCCHIO C, BAUMANN M, POLYZOS A, SLATER A G, BROWNE D L. Continuous flow chemistry for molecular synthesis [J]. Nature Reviews Methods Primers, 2025, 5(1): 44.
[16] ZHANG H Y, SONG S H, WANG W L, WAN H T, XIN Z, ZHOU C L. Continuous flow technology-enabled control of molecular weight and distribution for main-chain benzoxazine precursor BPA-hda and enhanced dielectric/corrosion resistance of its polymer [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2026, 65(11): 6044-6056.
[17] ZHOU Z, SI Q, WAN L, KUO S W, ZHOU C L, XIN Z. Curing kinetics of main-chain benzoxazine polymers synthesized in continuous flow [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(7): 2947-2954.
[18] SIROTIN I S, SARYCHEV I A, VOROBYEVA V V, KUZMICH A A, BORNOSUZ N V, ONUCHIN D V, GORBUNOVA I Y, KIREEV V V. Synthesis of phosphazene-containing, bisphenol A-based benzoxazines and properties of corresponding polybenzoxazines [J]. Polymers, 2020, 12(6): 1225.
[19] LIN C H, CHANG S L, SHEN T Y, SHIH Y S, LIN H T, WANG C F. Flexible polybenzoxazine thermosets with high glass transition temperatures and low surface free energies [J]. Polymer Chemistry, 2012, 3(4): 935-945.
[20] LOCHAB B, MONISHA M, AMARNATH N, SHARMA P, MUKHERJEE S, ISHIDA H. Review on the accelerated and low-temperature polymerization of benzoxazine resins: Addition polymerizable sustainable polymers [J]. Polymers, 2021, 13(8): 1260.
[21] ZENG M, LUO H Y, FENG Z J, HE N N, TANG C X Z, CHEN J B, ZENG D L, ZHOU Y, SHEN Y F. Structural design and polymerization of high-frequency low dielectric benzoxazine resins [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6(11): 6614-6626.
[22] AHMAD Z. Polymer Dielectric Materials [M/OL]. Intech, 2012. http://dx.doi.org/10.5772/50638.
[23] HOUGHAM G, TESORO G, VIEHBECK A, CHAPPLE-SOKOL J D. Polarization effects of fluorine on the relative permittivity in polyimides [J]. Macromolecules, 1994, 27(21): 5964-5971.
[24] FAN Z X, LI B, REN D X, XU M Z. Recent progress of low dielectric and high-performance polybenzoxazine-based composites [J]. Polymers, 2023, 15(19): 3933.
[25] WANG S, MAO J L, ZHANG L, ZHENG Y T, CHENG Y H. Development of adamantane-containing polybenzoxazines for dielectric interlayers applications [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2020, 27(3): 714-721.
[26] KIM H D, ISHIDA H. A study on hydrogen-bonded network structure of polybenzoxazines [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2002, 106(14): 3271-3280.
[27] YUAN M L, LU X, ZHAO Y D, KUO S W, XIN Z. Study of two novel siloxane-containing polybenzoxazines with intrinsic low dielectric constant [J]. Polymer, 2022, 245: 124572.
[28] LI C P, ZHOU Z, LIN S T, MENG X, LIU J, ZHOU C L. Studying how changes in the structure caused by hydrogen bonding affect the corrosion resistance of polybenzoxazine-based coatings using molecular dynamics simulations [J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 192: 108475.
[29] REVIE R W, UHLIG H H. Corrosion and Corrosion Control [M]. 5th ed. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, 2008.
[30] ZHANG Y T, LIU X Y, ZHAN G Z, ZHUANG Q X, ZHANG R H, QIAN J. Study on the synergistic anticorrosion property of a fully bio-based polybenzoxazine copolymer resin [J]. European Polymer Journal, 2019, 119: 477-486.

（责任编辑：刘亚萍）