

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.04.004

基于分子本征结构调控空间位阻的高性能聚苯并噁嗪防腐涂层

夏忠祥, 张立栋, 陈俸君, 王阿应, 王智

(中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘要:针对海洋大气及湿热循环等严苛环境下金属材料的腐蚀防护需求,本文深入研究了分子链段的空间位阻效应对涂层紧密堆积及防腐能力的影响规律,旨在开发具备长期耐腐蚀潜力的高性能有机防护涂层。聚苯并噁嗪(PBZ)因高度灵活的分子设计性、良好的尺寸稳定性及热稳定性、强附着力、优异的力学性能、低吸水率、低表面自由能等优良特性,被认为是极具潜力的防护涂层基体。本文以双酚A为酚源,通过引入 β -苯乙胺与3,4-二甲氧基苯乙胺设计合成了两种具有不同空间位阻特征的双官能度苯并噁嗪单(BA-PEA与BA-DMPEA)。研究表明,更低的空间位阻可以显著促进分子链段的紧密堆积,从而提升交联密度与涂层的耐腐蚀能力。实验测试显示,P(BA-PEA)的交联密度达 $3.16 \times 10^3 \text{ mol/cm}^3$,较P(BA-DMPEA)提高了30%。P(BA-PEA)阻抗模量达到 $3.95 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$,较P(BA-DMPEA)提高两个数量级,展现出良好的耐腐蚀防护能力,并优于多数已报道的聚苯并噁嗪耐腐蚀涂层体系。解释了本征结构调控空间位阻效应对涂层性能的关键性作用,为有机涂层在海洋大气环境中更广泛的使用提供了新机遇。

关键词: 苯并噁嗪; 分子设计; 涂层; 耐腐蚀

中图分类号: TQ322.4+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)04-0031-11

High-performance polybenzoxazine anti-corrosion coatings based on steric hindrance modulated with intrinsic molecular structure

XIA Zhongxiang, ZHANG Lidong, CHEN Fengjun, WANG Aying, WANG Zhi

(School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: To address the requirements for corrosion protection of metallic materials in harsh environments, such as marine atmospheres and hygrothermal cycling, the influence rule of steric hindrance effect within molecular segments on dense packing and anti-corrosion performance of coatings was investigated in this study. The objective is to develop high-performance organic protective coatings with long-term corrosion resistance potential. Polybenzoxazine (PBZ) is regarded as a highly promising matrix for protective coatings due to its highly versatile molecular design, excellent dimensional stability, strong adhesion, high thermal stability, superior mechanical properties, and low water absorption and surface free energy. In this study, bisphenol A was used as the phenol source, and two bifunctional benzoxazine monomers with different steric hindrance characteristics (BA-PEA and BA-DMPEA) were designed and synthesized by introducing β -phenethylamine and 3, 4-dimethoxyphenethylamine, respectively. The results demonstrate that lower steric hindrance significantly promotes the dense packing of molecular segments, thereby enhancing both the crosslinking density and corrosion resistance of coating. Experimental tests reveal that the crosslinking density of P(BA-PEA) reaches $3.16 \times 10^3 \text{ mol/cm}^3$, which is 30% higher than that of P(BA-DMPEA). Furthermore, the impedance modulus of P(BA-PEA) reaches $3.95 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, which is two orders of magnitude higher than that of P(BA-DMPEA) and superior to most reported polybenzoxazine-based anti-corrosion coating systems, demonstrating excellent corrosion resistance and protection capabilities. This study elucidates the critical role of steric hindrance effect regulated by intrinsic structure in determining coating performance, providing new prospects for the broader application of organic coatings in marine environments.

Keywords: benzoxazine ; molecular design ; coating ; corrosion protection

通信作者: 王智, 教授, 研究方向为高性能树脂及复合材料

收稿日期: 2026-01-26

引用格式: 夏忠祥, 张立栋, 陈俸君, 等. 基于分子本征结构调控空间位阻的高性能聚苯并噁嗪防腐涂层[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(4): 31-41.

XIA Zhongxiang, ZHANG Lidong, CHEN Fengjun, et al. High-performance polybenzoxazine anti-corrosion coatings based on steric hindrance modulated with intrinsic molecular structure[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(4): 31-41.

随着海上贸易与航运的高速发展,金属材料在海洋大气、湿热循环等环境中的腐蚀被认为是全球范围内严重的问题^[1-2]。材料被腐蚀不仅会导致结构失效和维护成本攀升,更会引发安全灾难与环境危险^[3-5]。因此,开发能在海洋等环境下长期抑制水、氧与氯离子等腐蚀介质迁移的高效防护涂层,一直是材料领域的重要研究方向。

聚苯并噁嗪树脂是一类新型热固性树脂,其具有高度灵活的分子设计性^[6]、良好尺寸稳定性^[7]、强附着力^[8-9]、高热稳定性^[10-11]、优异的力学性能^[12]、低吸水率^[13]、低表面自由能^[14]等众多优异特性。聚苯并噁嗪作为防腐蚀涂层屏障时,形成高疏水性^[15]和强附着力的致密、坚固的交联网络,且涂层与金属基底能保持持久连接,隔离水和其他腐蚀介质,提供持久的耐腐蚀保护。因此,聚苯并噁嗪涂层被普遍认为是防止金属腐蚀的有效解决方案。一些工作已经证实了聚苯并噁嗪涂层是高效防止金属腐蚀的正确选择。Zhou等^[16]报道了一系列含硅烷官能团聚苯并噁嗪和二氧化硅纳米粒子组成的纳米复合涂层,但其耐腐蚀性能提升很有限,阻抗模量($|Z|$)最高仅达 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Chen等^[17]利用 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 对苯并噁嗪体系进行改性,其涂层阻抗模量分别达到了 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,但仍无法满足长期耐腐蚀防护的要求。尽管取得了一些进展,然而,填料及金属盐复合改性聚苯并噁嗪涂层却常受团聚与界面相容性不足等限制,难以获得均匀、低缺陷的致密固化膜,导致体系缺陷的增加并提升工艺复杂度,使涂层性能对分散状态与界面相容性更加敏感。

有机涂层的长期耐蚀性主要取决于电解质/水/离子的传输与渗透动力学,以及孔隙和局部非均一性导致的离子导通通道形成与界面失效演化,而非仅由涂层的平均化学组成所决定^[18-19]。因此,开发一种能够从分子本源上解决涂层长久耐腐蚀性能的材料十分迫切。当前,一些苯并噁嗪分子结构设计被证明对提高耐腐蚀性有关键帮助:(1)引入疏水基团,减少或屏蔽亲水基团。例如Pan等^[20]合成了含氟和硅的主链型苯并噁嗪,对比不含C—F键的主链型苯并噁嗪其吸水率降低了15.68%,但并未就耐腐蚀性能做出进一步研究。Ameen等^[21]基于一种带有咪唑基团和烯丙基的酚醛前驱体合成了一系列不含亲水基团的苯并噁嗪,虽然其聚苯并噁嗪涂

层的疏水性得到提升,但阻抗模量仅达到 $5.9 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$,还有进一步提升空间。(2)在主链或侧链上引入芳环、联苯等刚性结构,抑制链段运动能力,增加扩散路径的曲折性,降低渗透率。Panneerselvan等^[22]通过设计一系列双咪唑为核心的双酚化合物,在苯并噁嗪中引入了苯偶酰、对苯二胺等刚性结构,但这一设计提高了苯并噁嗪的脆性,无法直接涂覆在基材上,还需与其它树脂进行共混。

本工作从分子本源出发提出一种多尺度协同的设计方案。以双酚A为酚源分别和 β -苯乙胺、3,4-二甲氧基苯乙胺合成了双官能度苯并噁嗪2,2-双[3-(2-苯基乙基)-3,4-二氢-2H-1,3-苯并噁嗪-6-基]丙烷(BA-PEA)及其对照分子2,2-双{3-[2-(3,4-二甲氧基苯基)乙基]-3,4-二氢-2H-1,3-苯并噁嗪-6-基}丙烷(BA-DMPEA)。从分子构效关系分析, β -苯乙胺属于芳香族伯胺类化合物,具有无取代基的苯环,结构紧凑,而3,4-二甲氧基苯乙胺在苯环3,4位引入两个甲氧基。因此,BA-PEA相对BA-DMPEA具有更小的空间位阻,更有利于分子链在固化过程中的排布规整性与致密堆积,赋予BA-PEA分子更高的玻璃化转变温度(T_g)以及更强的物理屏障效应,不同于防腐涂层设计中仅增加功能基团的常规思路,通过系统对比 β -苯乙胺和3,4-二甲氧基苯乙胺在苯并噁嗪网络构建中的差异,科学地验证了空间位阻及分子交联密度在提升涂层物理屏障性能中的主导地位。结果表明,聚合BA-PEA[简称P(BA-PEA)]的交联密度达到 $3.16 \times 10^3 \text{ mol/cm}^3$,对比聚合BA-DMPEA[简称P(BA-DMPEA)] $2.43 \times 10^3 \text{ mol/cm}^3$ 的交联密度提高了30%。此外,本研究在无填料辅助的条件下,仅通过单体结构优化使P(BA-PEA)涂层的 $|Z|$ 相较于P(BA-DMPEA)提高了两个数量级,达到 $3.95 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$,且远高于其它纯聚苯并噁嗪涂层的耐腐蚀性能,为设计新一代高性能耐腐蚀材料提供了核心理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原料

多聚甲醛:纯度97%,阿法埃莎(中国)化学有限公司;

双酚A:色谱级,上海阿拉丁生化科技有限公司;

3,4-二甲氧基苯乙胺:纯度97%,上海阿拉丁生化科技有限公司;

β -苯乙胺:纯度98%,上海泰坦科技股份有限公司;

二氯甲烷:分析纯,天津大茂化学试剂厂;

氯仿、丙酮:纯度99%,天津大茂化学试剂厂;

氢氧化钠:纯度98%,上海阿拉丁生化科技有限公司;

氯化钠:纯度99.8%,上海阿拉丁生化科技有限公司;

马口铁片:广东弘鸿实业有限公司,用无水乙醇和丙酮依次洗涤6 min,干燥后使用。

1.2 主要设备及仪器

油浴锅:DF-101S,巩义予华仪器有限公司;

真空干燥烘箱:DZF-6030A,上海一恒科学仪器有限公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:TD-65536,德国Bruker公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet IS 50,美国Thermo Fischer公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Mettler Toledo DSC 3,瑞士Mettler Toledo公司;

热重(TG)分析仪:Mettler Toledo TGA 2,瑞士Mettler Toledo公司;

动态热机械分析(DMA)仪:DMA Q800,美国TA仪器公司;

接触角(WCA)测试仪:SDC-350,东莞市晟鼎精密仪器有限公司;

涂层测厚仪:JITAI661,北京吉泰科仪检测设备有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM):JSM-7900F,日本Hitachi公司;

原子力显微镜(AFM):MFP-3D,英国Oxford Instruments公司;

精密阻抗分析仪:Agilent 4294A,美国Agilent Technologies公司。

1.3 试样制备

1.3.1 2,2-双[3-(2-苯基乙基)-3,4-二氢-2H-1,3-苯并噁嗪-6-基]丙烷(BA-PEA)的合成

图1为苯并噁嗪BA-PEA的合成示意图。如图1所示,将多聚甲醛(6.3 g, 0.21 mol)加入120 mL三氯甲烷溶剂中,搅拌1 h至溶液变灰白且无颗粒感,升温至40 °C后加入(11.4 g, 0.05 mol)的双酚A,反应20 min后再加入(12.118 g, 0.1 mol)的胺源2-苯乙胺

(PEA),升温至70 °C并保持恒定,通入Ar气搅拌8 h,分离出有机溶剂后得初产物。反复多次碱洗、水洗,随后旋转蒸发除去溶剂,再进行真空干燥得浅黄色固体(BA-PEA),产率为85%。

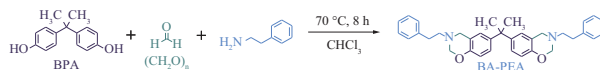


图1 苯并噁嗪BA-PEA的合成示意图

Fig. 1 Synthesis schematic diagram of benzoxazine BA-PEA

1.3.2 2,2-双{3-[2-(3,4-二甲氧基苯基)乙基]-3,4-二氢-2H-1,3-苯并噁嗪-6-基}丙烷(BA-DMPEA)的合成

图2为苯并噁嗪BA-DMPEA的合成示意图。如图2所示,将多聚甲醛(6.3 g, 0.21 mol)加入145 mL三氯甲烷溶剂中,搅拌1 h至溶液变灰白且无颗粒感,升温至40 °C后加入(11.4 g, 0.05 mol)的双酚A,反应20 min后再加入(18.123 g, 0.1 mol)的胺源3,4-二甲氧基苯乙胺(DMPEA),升温至70 °C并保持恒定,通入Ar搅拌8 h,分离出有机溶剂后得初产物。反复多次碱洗、水洗,随后旋转蒸发除去溶剂再进行真空干燥得浅黄色固体(BA-DMPEA),产率为76%。

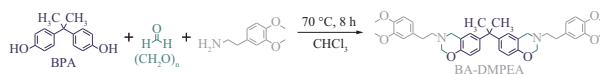


图2 苯并噁嗪BA-DMPEA的合成示意图

Fig. 2 Synthesis schematic diagram of benzoxazine BA-DMPEA

1.3.3 聚苯并噁嗪固化物的制备

将10 g的BA-PEA在100 °C真空脱泡1 h,然后将液体浇铸到已在120 °C预热1 h的聚四氟乙烯模具中,按照120 °C/1 h+140 °C/2 h+160 °C/2 h+180 °C/2 h+200 °C/2 h的工艺固化,固化产物编号为P(BA-PEA)。P(BA-DMPEA)浇铸体制作方法同上,固化工艺按照120 °C/1 h+140 °C/2 h+160 °C/2 h+180 °C/2 h+200 °C/2 h+220 °C/2 h进行。

1.3.4 聚苯并噁嗪涂层的制备

首先用320目砂纸打磨马口铁片(120 mm×50 mm×3 mm)去除氧化层,再用乙醇超声洗涤并擦干备用。再将0.6 g的BA-PEA溶于3.6 mL丙酮,用喷枪将溶液均匀喷涂于马口铁片表面。常温静置150 min后,放入鼓风烘箱中按120 °C/1 h+140 °C/2 h+160 °C/2 h+180 °C/2 h+200 °C/2 h进行固化,完成后冷却至室温,得到P(BA-PEA)的涂层。P(BA-DMPEA)涂层制备方法同上,固化工艺按照120 °C/1 h+140 °C/2 h+160 °C/2 h+180 °C/2 h+200 °C/2 h+

220 °C/2 h进行。

1.4 性能测试与结构表征

核磁共振氢谱(^1H NMR)表征:按照 ASTM E2977-15 (2023),采用NMR仪测试,使用氘代氯仿(CDCl_3)作为溶剂。

FTIR 表征:按照 ASTM E1252-98 (2021),采用 FTIR 光谱仪在衰减全反射(ATR)模式中以 4 000~500 cm^{-1} 的范围记录,扫描 64 次,分辨率为 4 cm^{-1} 。

DSC 测试:按照 ASTM D3418-21,采用 DSC 仪在 50~350 °C、加热速率为 10 °C/min、 N_2 流速为 50 mL/min 的条件下测试。

TG 测试:按照 ASTM E1131-25,采用 TG 分析仪在 50~800 °C 区间进行测试,加热速率为 10 °C/min, N_2 流速为 50 mL/min。

DMA 分析:按照 ASTM D5023-23,采用 DMA 仪对样品热力学性能进行了测试。试样尺寸为 30 mm×10 mm×3 mm,在 0~250 °C 的三点弯曲模式下,升温速率为 5 °C/min,频率为 1 Hz。

介电性能测试:按照 ASTM D5568-22a,采用精密阻抗分析仪在 8.2~12.4 GHz 范围内测试介电常数和损耗。

厚度测试:按照 ASTM D7091-22,采用涂层测厚仪对涂层厚度进行测试。

附着力测试:按照 ASTM D3359-23,用百格刀在涂层表面划出压痕,并确保划透涂层至马口铁片。划格结束后,用毛刷清除脱落层,再用胶带粘压,并 180° 从表面撕下,按照标准以涂层的剥落量评估附着力。重复三次实验,结果取平均值。

FESEM 表征:根据 ASTM E986-04(2024),采用 FESEM 对涂层的表面微观结构进行了分析,并对样品进行了金喷涂,然后在 5 kV 电压下进行加速扫描分析。

AFM 表征:分别按照 ISO 21920-2:2021、ISO 25178-2:2021、ISO 21222:2020、ISO 18115-2:2021 标准,采用 AFM 仪对涂层表面微观结构和模量进行分析,所用探针型号为 AC160。

硬度测试:根据 ASTM D3363-22,用不同硬度的铅笔(从 6 B 到 6 H)刮拭涂层。刮拭时,以固定角(45°)将铅笔固定在铅笔硬度计上,然后水平推动。以铅笔不能从涂层上刮掉的最小硬度作为涂层的最终硬度。

WCA 测试:按照 ASTM D7334-08 (2022),采用

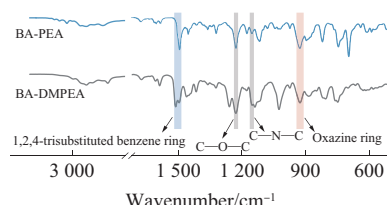
接触角测试仪对固化物的疏水性能进行测试,液滴体积为 2 μL 。

防腐性能测试:按照 ISO 16773-2:2016,采用电化学工作站测试涂层的电化学性能。工作电极为面积 1 cm^2 的涂层样品,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),电解液为 3.5% NaCl 溶液,扫描速率为 2 mV/s,扫描范围为 -100~+100 mV,扫描频率为 10^{-2} ~ 10^6 Hz,扫描幅度为 0.05 V。

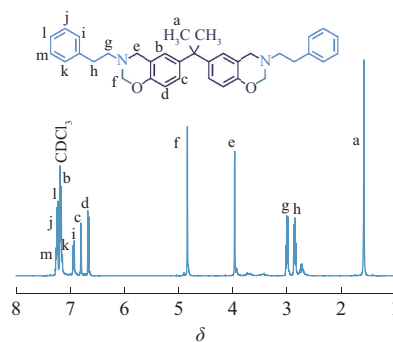
2 结果与讨论

2.1 BA-PEA 和 BA-DMPEA 的合成与表征

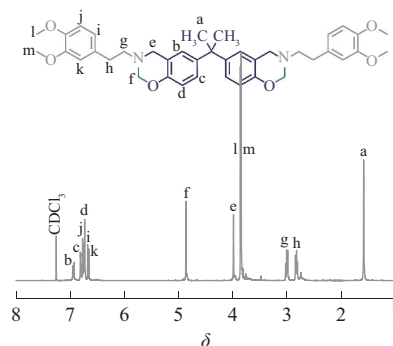
两种苯并噁嗪单体 BA-PEA 和 BA-DMPEA 的化学结构通过 FTIR 和 ^1H NMR 进行了表征,如图 3 所示。图 3a 是 BA-PEA 和 BA-DMPEA 的 FTIR 谱图,两个苯并噁嗪单体均在 928 cm^{-1} 附近表现出噁嗪环骨架的特征振动峰,在 1 152 cm^{-1} 和 1 228 cm^{-1} 处的信号峰分别为噁嗪环中 C—O—C 键和 C—N—



(a) FTIR spectra of BA-PEA and BA-DMPEA



(b) ^1H NMR spectrum of BA-PEA



(c) ^1H NMR spectrum of BA-DMPEA

图3 苯并噁嗪单体的 FTIR 谱图和 ^1H NMR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra and ^1H NMR spectra of benzoxazine monomers

C键的伸缩振动峰。在 $2\ 885\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 955\text{ cm}^{-1}$ 附近分别是甲基上C—H键的对称伸缩振动和反对称伸缩振动,在 $2\ 855\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 928\text{ cm}^{-1}$ 附近是亚甲基的对称伸缩振和反对称伸缩振动, $1\ 495\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的信号峰对应于1,2,4-三取代苯环的骨架振动,另外,BA-DMPEA在 $1\ 510\text{ cm}^{-1}$ 附近的信号峰同样对应于1,2,4-三取代苯环的骨架振动但归属于桥接甲氧基的苯环。

BA-PEA的 ^1H NMR谱图如图3b所示,噁嗪环的两个特征信号位于化学位移 δ 为4.90和3.92处。此外, δ 为2.98和2.80处的信号对应亚胺基团上的氢原子, δ 为1.64代表甲基氢信号,6.65至7.32区间内的信号则归属于苯环上的氢原子。BA-DMPEA的 ^1H NMR谱图如图3c所示,噁嗪环的特征信号出现在 δ 为4.90和 δ 为3.97处。此外, δ 为3.82和3.83处的信号对应甲氧基中的氢原子,而亚甲基氢信号出现在 δ 为3.01和2.79处。 δ 为6.5~7.0区域信号对应苯环上氢原子。 ^1H NMR和FTIR的表征结果表明BA-PEA和BA-DMPEA合成成功。

2.2 苯并噁嗪单体的固化行为

通过DSC法在氮气气氛下研究了两种苯并噁嗪单体的固化行为,如图4a和图4b所示,两种单体均表现出苯并噁嗪类树脂典型的热行为特征,即在较低温度区间出现吸热熔融合峰,随后在高温区间出现宽且强的放热固化峰。BA-PEA的DSC曲线如图4a所示,吸热熔融合峰峰值(T_m)位于约 $175\text{ }^\circ\text{C}$,初始固化温度(T_i)为 $210\text{ }^\circ\text{C}$,峰值固化温度(T_p)为 $234\text{ }^\circ\text{C}$ 。BA-DMPEA的DSC曲线如图4b所示,初始固化温度(T_i)为 $190\text{ }^\circ\text{C}$,峰值固化温度(T_p)为 $228\text{ }^\circ\text{C}$,且呈现出更尖锐的峰形。对比两者可知,BA-PEA的峰值固化温度较BA-DMPEA提高了 $6\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,这可解释为邻近基团参与噁嗪环的开环聚合^[23],柔性的乙基链允许侧链苯环上的甲氧基在空间上折叠,使富电子的氧原子靠近正在形成的碳正离子中心^[24],BA-DMPEA上的甲氧基表现出较大的电子-供体效应($\sigma_{\text{para}}=-0.268$, σ_{para} 为Hammet取代基常数),更有利于质子催化的开环过程^[25]。

为进一步探究BA-PEA和BA-DMPEA的固化机制,进行了梯度红外光谱测试,结果分别如图4c和图4d所示。BA-PEA和BA-DMPEA噁嗪环上的特征吸收峰[包括 928 cm^{-1} (噁嗪环骨架)、 $1\ 152\text{ cm}^{-1}$

(Ar—CH₂—N)、 $1\ 228\text{ cm}^{-1}$ (Ar—O—C)]随温度升高逐渐减弱直至消失,证实了噁嗪环结构的完全打开。此外,图中标记的三取代苯环的骨架伸缩振动峰($1\ 495\text{ cm}^{-1}$)和C—H键面外弯曲振动吸收峰(820 cm^{-1}),随着固化反应的进行逐渐消失并转化为四取代苯环的特征峰信号($1\ 475\text{ cm}^{-1}$)。这表明苯环上的氢原子被取代,且反应位点主要发生在酚羟基的邻位。综上所述,当固化温度从 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,BA-PEA体系发生噁嗪开环聚合反应,其聚合机理如图4e所示。当固化温度从 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 时,BA-DMPEA体系发生完整的噁嗪开环聚合反应,其聚合机理如图4f所示。

2.3 聚苯并噁嗪的热稳定性

在氮气环境下采用热重分析法评估了三种聚苯并噁嗪的热稳定性,结果见图5a和表1,P(BA-PEA)和P(BA-DMPEA)的失重5%时的温度(T_{d5})分别为 $276\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $274\text{ }^\circ\text{C}$ 。图5b是这两种聚苯并噁嗪的DTG曲线。P(BA-PEA)的 T_{d5} 高于P(BA-DMPEA)是因为在受热初期($270\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$)聚苯并噁嗪交联结构中C—N键、C—C键以及桥接基团断裂,而O—C键的解离能低于芳香族C—H或C—C键,甲氧基上的甲基容易发生均裂或通过重排脱离,这导致了P(BA-DMPEA)比P(BA-PEA)更早出现微量的质量损失,但P(BA-DMPEA)在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的残炭率 Y_c 为26.8%,高于P(BA-PEA)的21.3%残炭率(21.3%),这被解释为在高温($>350\text{ }^\circ\text{C}$)和氮气环境下,甲氧基易于断裂,发生了脱甲基化反应,转化为高活性的酚羟基(Ar—OH)^[26-27]。新生成的酚羟基是极其有效的交联位点,能迅速与聚合物网络中热解产生的自由基、亚甲基桥或未反应的苯环发生氧化偶合或亲电取代反应,促进了类石墨或多环芳烃(PAH)结构的形成,带来了更致密的炭层^[28-30],因此P(BA-DMPEA)在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的 Y_c 高于P(BA-PEA)。

2.4 聚苯并噁嗪的动态热力学性能

为进一步探究聚苯并噁嗪的结构与性能关系,采用DMA仪对两种聚苯并噁嗪的热力学性能进行了研究,数据如图6a和图6b所示。损耗因子($\tan\delta$)的峰值温度被认为是聚合物材料的玻璃化转变温度(T_g)。从图6a中可以观察到P(BA-PEA)和P(BA-DMPEA)的 T_g 分别为 $159.9\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $136.0\text{ }^\circ\text{C}$ 。P(BA-PEA)更高的 T_g 归因于其比P(BA-DMPEA)高的交联

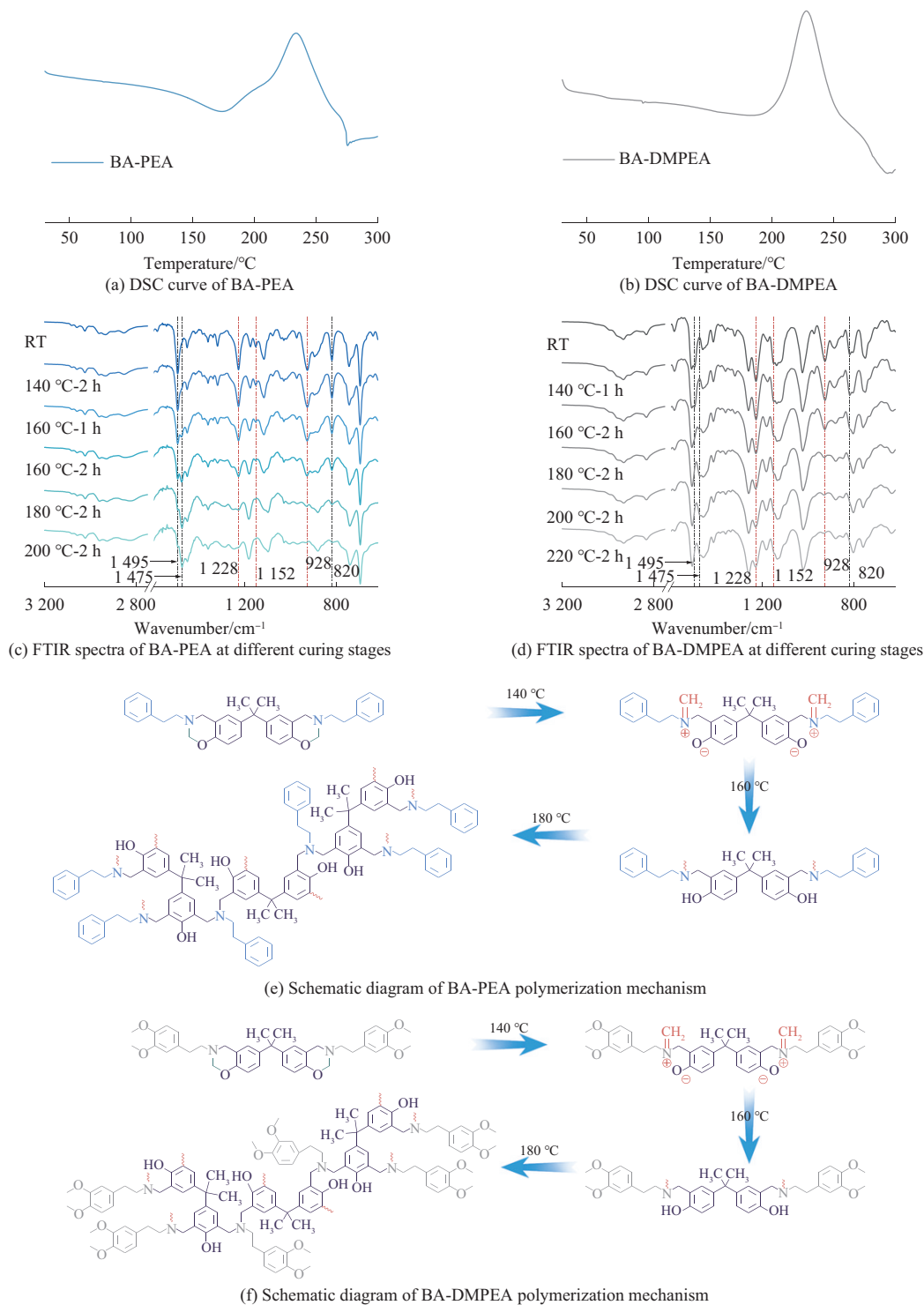


图4 苯并噁嗪单体的DSC谱图、梯度红外谱图和聚合机理图

Fig. 4 DSC thermogram, gradient FTIR spectra, and polymerization mechanism diagram of benzoxazine monomers

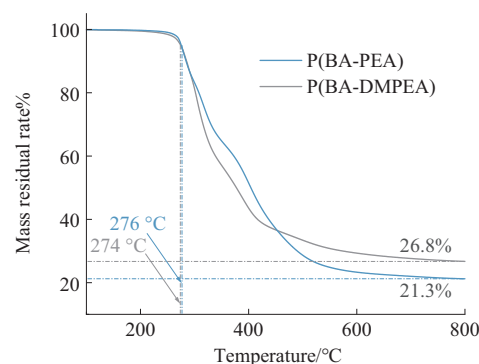
密度。

聚苯并噁嗪的交联密度可以使用上述数据通过公式(1)定量计算^[31]。

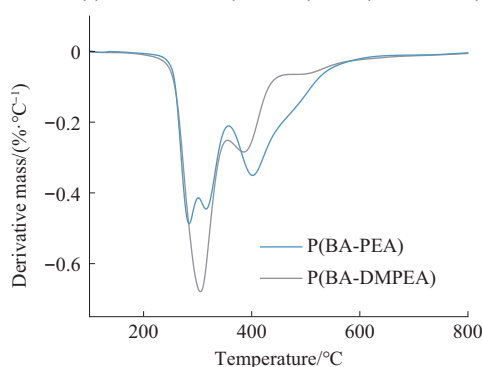
$$\lg\left(\frac{E'_c}{3}\right) = 7.0 + 293(\rho_x) \quad (1)$$

根据式(1),用聚苯并噁嗪在 $(T_g+15)^\circ\text{C}$ 下的储能

模量(E'_c)分别计算出两种聚苯并噁嗪的交联密度(ρ_x),结果见表2,P(BA-PEA)的交联密度为 $3.16 \times 10^3 \text{ mol/cm}^3$,P(BA-DMPEA)的交联密度为 $2.43 \times 10^3 \text{ mol/cm}^3$ 。P(BA-PEA)的交联密度远高于P(BA-DMPEA),这是因为P(BA-PEA)所含的苯乙胺基团



(a) TG curves of P(BA-PEA) and P(BA-DMPEA)



(b) DTG curves of P(BA-PEA) and P(BA-DMPEA)

图5 聚苯并噁嗪的TG和DTG曲线

Fig. 5 TG and DTG curves of polybenzoxazine

表1 聚苯并噁嗪的TG数据

Tab. 1 TG data of polybenzoxazines

Samples	$T_{d5}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d10}/^{\circ}\text{C}$	$Y_c/\%$
P(BA-PEA)	276	285	21.3
P(BA-DMPEA)	274	285	26.8

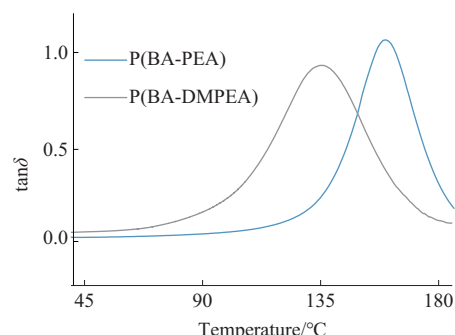
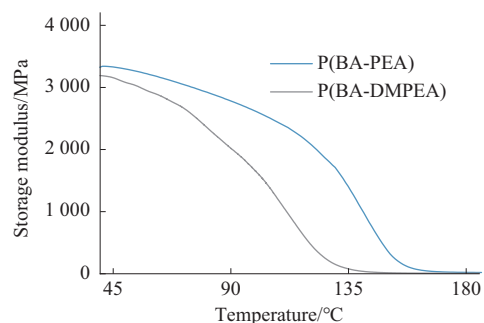
Notes: T_{d5} is 5% decomposition temperature; T_{d10} is 10% decomposition temperature; Y_c is residual carbon at 800 °C.

具有一定柔性,使得分子在交联时可以进行局部调整以提高分子链的紧密堆砌,而P(BA-DMPEA)的二甲氧基苯乙胺基团自由体积较大,在固化交联时其分子链在三维空间中的排布受到限制,增加链间距离,这种空间位阻效应使P(BA-DMPEA)难以形成致密的堆积结构,导致最终的聚合物网络交联密度下降^[32]。

如图6b所示,P(BA-PEA)和P(BA-DMPEA)的储能模量值(E')在50 °C时分别为3 325 MPa和3 196 MPa。P(BA-PEA)表现出更高的储能模量也再次印证了其更高的交联密度和刚性^[33]。

2.5 聚苯并噁嗪的涂层性能

通过制作相应的涂层来评估改性体系的力学性能及表面特征。表3为两种涂覆聚苯并噁嗪的金属样品的厚度。由表3可知,P(BA-PEA)和P(BA-DMPEA)涂层在金属试样上的平均厚度均为38.16

(a) $\tan\delta$ curves of P(BA-PEA) and P(BA-DMPEA)

(b) Storage modulus of P(BA-PEA) and P(BA-DMPEA)

图6 聚苯并噁嗪的动态热力学性能

Fig. 6 Dynamic thermal mechanical properties of polybenzoxazine

表2 聚苯并噁嗪的DMA数据和交联密度

Tab. 2 DMA data and crosslink density of polybenzoxazine

Samples	E'/MPa	E''/MPa	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$\rho_x/[\times 10^3 (\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3})]$
P(BA-PEA)	3 325	25.31	159.9	3.16
P(BA-DMPEA)	3 196	15.43	136.0	2.43

Notes: E' is storage modulus at 50 °C; E'' is storage modulus at ($T_g + 15$)°C; T_g is glass transition temperature; ρ_x is crosslinking density.

表3 两种涂覆聚苯并噁嗪的金属样品的厚度

Tab. 3 The thickness of two metal samples coated with polybenzoxazine

Samples	Coating thickness/ μm					Average thickness/ μm
P(BA-PEA)	37.8	38.1	37.9	38.6	38.4	38.16
P(BA-DMPEA)	38.1	38.7	37.8	38.6	37.6	38.16

μm ,涂层厚度保持一致的水平,本实验的结果可比性成立。

采用SEM表征了涂层的表面形貌,P(BA-PEA)涂层的SEM形貌如图7a所示,表面相对平整,仅观察到一些微小的凹坑和不规则的纹理,可能源于固化过程中的溶剂挥发或局部应力收缩。整体呈现出一种较为致密的均相结构。P(BA-DMPEA)涂层SEM形貌如图7d所示,表面明显更加粗糙,出现了许多微米级的凸起。AFM图像进一步定量揭示了聚苯并噁嗪涂层二维表面粗糙度及三维微纳米结

构的分布。P(BA-PEA)的二维(图 7b)和三维(图 7c) AFM 图像中,涂层表面以细密线状纹理为主,说明其在纳米尺度较为平整,测得的表面粗糙度(R_a)仅为 3.883 nm,反映出其分子链堆积紧密且均匀。然而,P(BA-DMPEA)(图 7e,图 7f)表现出更为显著的表面波纹理,整体高度起伏范围扩大,其 R_a 高达 15.724 nm,显著高于 P(BA-PEA)。除了表面形貌,涂层的物理力学性能对于其实际应用至关重要,硬度测试结果如图 7g 所示,P(BA-PEA)与 P(BA-DMPEA)硬度均为 5 H,表明了苯并噁嗪树脂形成了足够刚硬的热固性网络,聚苯并噁嗪高交联密度的刚性骨架在维持材料硬度方面起主导作用^[32]。对聚苯并噁嗪涂层金属试样进行了水接触角测试,结果

如图 7h 所示,P(BA-PEA)涂层 93.4°的水接触角显著高于 P(BA-DMPEA)涂层 85.1°的水接触角。该差异主要由表面化学组成主导,并受粗糙度放大效应影响。P(BA-DMPEA)体系中甲氧基的引入则增大了分子整体的极性^[5],P(BA-PEA)极性更低且表面更平整($R_a=3.883$ nm),因此表现出更高的接触角。根据 ASTM D3359-23 标准采用网格法评估了涂层的附着力,如图 7i 所示,P(BA-PEA)和 P(BA-DMPEA)的固化树脂涂层的附着力等级均为 4B(表示 0%~5%材料剥离),表现出优异的基底附着力,这是因为聚苯并噁嗪固化后生成的极性基团(如酚羟基)与金属表面的强相互作用^[34-35]。

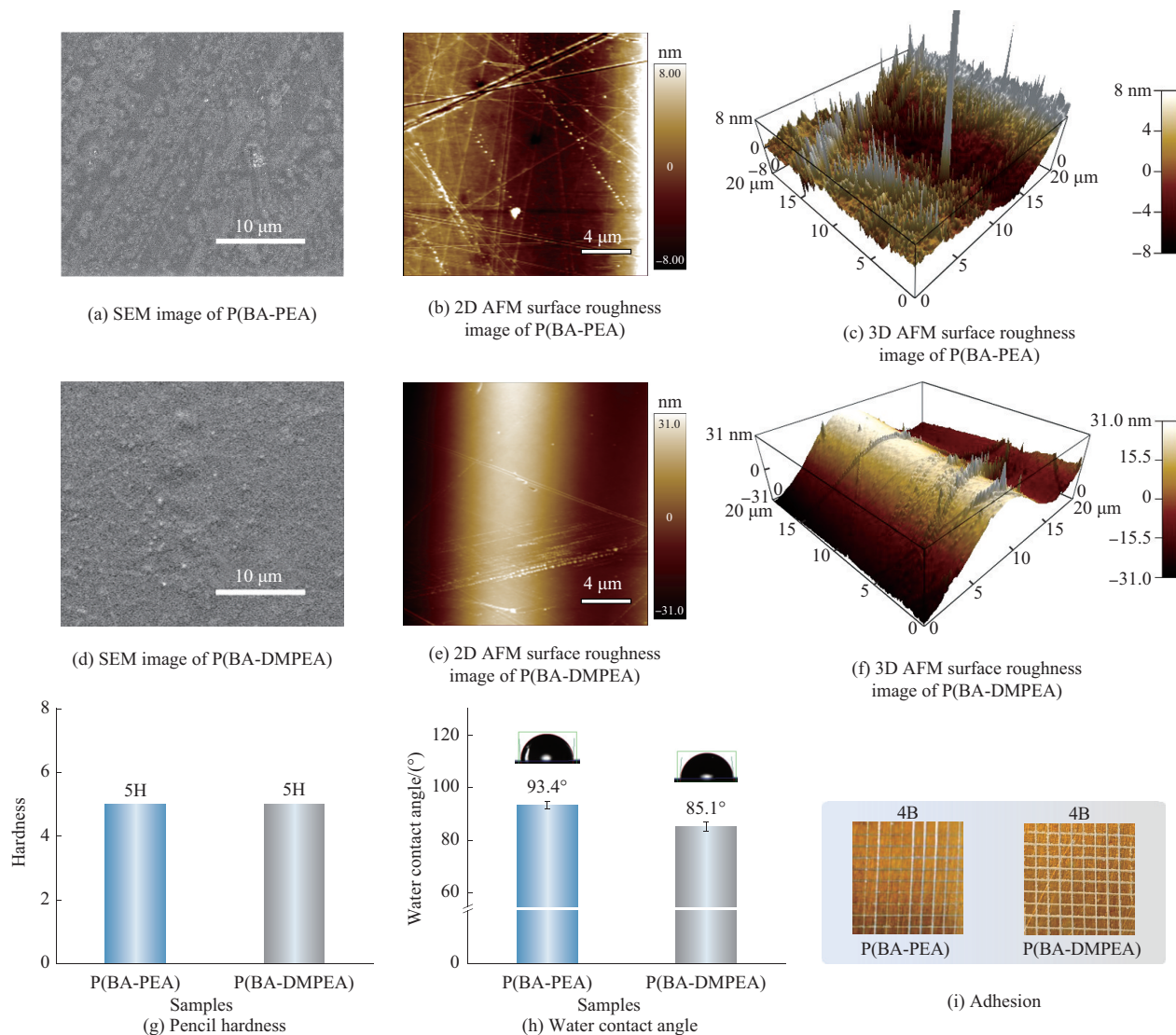
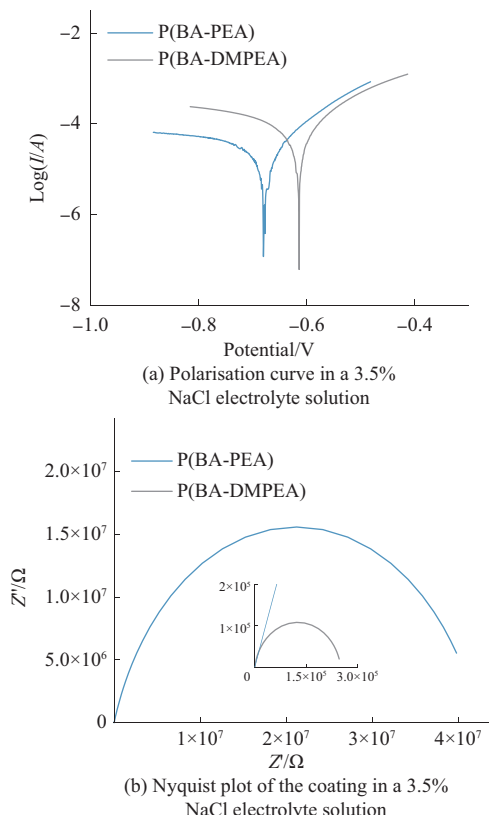


图7 聚苯并噁嗪涂层的SEM、AFM、铅笔硬度、水接触角和附着力图

Fig. 7 SEM, AFM, pencil hardness, water contact angle and adhesion images of polybenzoxazine coating

2.6 聚苯并噁嗪涂料的防腐应用

采用动电位极化(PDP)法评估了不同涂层在3.5% NaCl溶液中腐蚀性能。图8为聚苯并噁嗪的电化学性能及防腐机理示意图。如图8a的Tafel极化曲线所示,P(BA-PEA)的腐蚀电位(E_{corr})为-0.68 V,P(BA-DMPEA)涂层的腐蚀电位为-0.61 V,P(BA-PEA)相比P(BA-DMPEA)的腐蚀电位发生轻微



Notes: Z' and Z'' are the real and imaginary part of impedance, respectively.

负移。二者相应的腐蚀电流(I_{corr})分别为: 3.27×10^{-5} A/cm²和 2.09×10^{-4} A/cm²,可以看出P(BA-PEA)的腐蚀电流远低于P(BA-DMPEA),且在同一腐蚀介质与测试条件下,更低的 I_{corr} 意味着更低的腐蚀速率^[36]。为了进一步研究腐蚀电位机制,采用了电化学阻抗谱方法。如图8b所示,Nyquist图中的电容环直径(电荷转移电阻)越大,代表着腐蚀速率越低^[37],涂层阻抗越高^[38]。模拟等效电路图如图8c所示,其中 R_1 表示溶液电阻, R_2 表示电荷转移电阻^[39],CPE表示涂层的恒相元件^[40]。阻抗数据汇总于表4, R_2 值越高,耐腐蚀性越好^[41]。P(BA-PEA)涂层的Nyquist电容环直径最大, $|Z|$ 达到 $3.95 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$,而P(BA-DMPEA)仅为 $2.51 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,相差两个数量级,说明P(BA-PEA)对电解质渗透更不敏感,展现出更强的屏蔽能力。防腐机理如图8d所示,这主要归因于P(BA-PEA)相较于P(BA-DMPEA)拥有更低的粗糙度且更疏水,能更好阻挡水、氧与氯离子的扩散与渗透,更疏水的表面也能降低水的进入与润湿驱动力,从而延缓电解质在涂层中形成连续导电通道,维持较高的阻抗^[42-44]。综合来说,P(BA-PEA)的各种特性赋予了涂层卓越的耐腐蚀性能,最终增强了基材的防护效能。

表4 聚苯并噁嗪涂层电化学性能相关的参数

Tab. 4 Parameters related to electrochemical properties of polybenzoxazine coatings

Samples	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_2/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
P(BA-PEA)	-0.68	3.27×10^{-5}	3.95×10^7
P(BA-DMPEA)	-0.61	2.09×10^{-4}	2.51×10^5

Notes: E_{corr} is corrosion potential; I_{corr} is corrosion current; R_2 is charge transfer resistance.

3 结论

(1)本研究以双酚A为酚源,分别引入 β -苯乙胺与3,4-二甲氧基苯乙胺合成了两种双官能度苯并噁嗪单体BA-PEA与BA-DMPEA,并制备了相应的聚苯并噁嗪涂层,系统分析了其固化行为、热力学性能、表面形貌及耐腐蚀防护表现。

(2) FTIR与¹H NMR证实了苯并噁嗪结构的成功合成;结合DSC与FTIR曲线,可见两种单体均发生典型的热诱导开环聚合并形成交联网络。TG/DTG与DMA结果表明,固化后的PBZ具有稳定的热性能与黏弹特征,符合苯并噁嗪热固性网络的一般规律。更关键的是,胺源结构差异显著影响了涂层的微观形貌与电化学屏蔽能力。AFM显示P(BA-PEA)表面更为平整($R_a=3.883$ nm),而P(BA-

图8 聚苯并噁嗪的电化学性能及防腐机理示意图

Fig. 8 Schematic diagram of electrochemical properties and corrosion inhibition mechanism of polybenzoxazine

DMPEA)粗糙度较高($R_a=15.724\text{ nm}$)。P(BA-PEA)的水接触角也达到了 93.4° ,对比P(BA-DMPEA)的水接触角 85.1° 提高了 8.3° ,从亲水涂层跨越到疏水涂层。在3.5% NaCl溶液中,P(BA-PEA)表现出更强的耐蚀防护能力,其阻抗模量 $|Z|$ 达到 $3.95 \times 10^7\ \Omega \cdot \text{cm}^2$,较P(BA-DMPEA)提高两个数量级,有效抑制了腐蚀介质的渗透并增强聚苯并噁嗪涂层的耐腐蚀能力。

(3)通过单体分子层面的结构调控即可在不引入额外填料、避免体系复杂化的前提下显著提升PBZ涂层的屏蔽型耐腐蚀性能,为高阻隔防护涂层的分子设计提供了直接且可推广的思路。

参考文献

- [1] TRENTIN A, PAKSERESHT A, DURAN A, et al. Electrochemical characterization of polymeric coatings for corrosion protection: A review of advances and perspectives[J]. *Polymers*, 2022, 14(12). DOI:10.3390/polym14122306.
- [2] MADHAVI G, KISHAN N, RAGHAVENDRA C R. A review on recent approaches in the field of surface coating[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 52:403–406.
- [3] LI C P, SONG S H, LIN S T, et al. Effects of crosslinking structure on the corrosion resistance and hydrophobicity of solvent-free epoxy/benzoxazine composite coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2025, 200. DOI:10.1016/j.porgcoat.2024.109036.
- [4] SOLIMAN A M M, ALY K I, MOHAMED M G, et al. Synthesis, characterization and protective efficiency of novel polybenzoxazine precursor as an anticorrosive coating for mild steel[J]. *Scientific Reports*, 2023, 13. DOI:10.1038/s41598-023-30364-x.
- [5] ASRAFALI S P, PERIYASAMY T, RANANAVARE A P, et al. Multifunctional hybrid polybenzoxazine/PEG-PPG-PEG coatings from renewable sesamol-furfurylamine benzoxazine with superior thermal, anti-fouling and corrosion resistance[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2026, 211. DOI: 10.1016/j.porgcoat. 2025. 109822.
- [6] MACHADO I, SHAER C, HURDLE K, et al. Towards the development of green flame retardancy by polybenzoxazines[J]. *Progress in Polymer Science*, 2021, 121. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2021. 101435.
- [7] 李鑫康, 沈军伟, 杨尚科, 等. 聚苯并噁嗪树脂合成及其高性能化改性研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(2):164–168, 174. LI Xinkang, SHEN Junwei, YANG Shangke, et al. Research progress on synthesis and high performance modification of polybenzoxazine resin[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(2): 164–168, 174.
- [8] RAORANE C J, PERIYASAMY T, HALDHAR R, et al. Synthesis of bio-based polybenzoxazine and its antibiofilm and anticorrosive activities[J]. *Materials*, 2023, 16(6). DOI:10.3390/ma16062249.
- [9] 何思里. 苯并噁嗪复合涂层的制备及其防腐蚀性性能研究[D]. 成都:西南石油大学, 2020. HE Sili. Preparation of benzoxazine-based composite coatings and investigation of their corrosion protection performance[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2020.
- [10] LU Y, ZHANG Y, ZHANG K. Renewable biomass resources to access halogen- and phosphorus-free flame retardant thermosets with ultra-low heat release capacity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 448. DOI:10.1016/j.cej.2022.137670.
- [11] LU Y, LIU J M, ZHAO W Q, et al. Bio-benzoxazine structural design strategy toward highly thermally stable and intrinsically flame-retardant thermosets[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457. DOI:10.1016/j.cej.2022.141232.
- [12] SEYCHAL G, VAN RENTERGHEM L, OCANDO C, et al. Towards sustainable reprocessable structural composites: Benzoxazines as biobased matrices for natural fibers[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 272. DOI: 10.1016/j.compositesb. 2024. 111201.
- [13] YAGCI Y, KISKAN B, GHOSH N N. Recent advancement on polybenzoxazine—a newly developed high performance thermoset [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009, 47(21):5 565–5 576.
- [14] WANG C F, SU Y C, KUO S W, et al. Low-surface-free-energy materials based on polybenzoxazines[J]. *Angewandte Chemie*, 2006, 118(14):2 306–2 309.
- [15] 张芮, 楼畅, 陆馨, 等. 硅烷改性主链型聚苯并噁嗪防腐涂层的制备与性能[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2019, 45(1): 9–14. ZHANG Rui, LOU Chang, LU Xin, et al. Preparation and anticorrosion property of silane modified main-chain-type polybenzoxazine coatings[J]. *Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2019, 45(1):9–14.
- [16] ZHOU C L, LU X, XIN Z, et al. Polybenzoxazine/SiO₂ nanocomposite coatings for corrosion protection of mild steel[J]. *Corrosion Science*, 2014, 80:269–275.
- [17] CHEN F J, XU Y F, WANG A Y, et al. High performance combustion synthesis-based low-temperature curing of benzoxazine[J]. *Polymer*, 2025, 333. DOI:10.1016/j.polymer.2025.128596.
- [18] LYON S B, BINGHAM R, MILLS D J. Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 102:2–7.
- [19] SABET-BOKATI K, PLUCKNETT K. Water-induced failure in polymer coatings: Mechanisms, impacts and mitigation strategies—a comprehensive review[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 230. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2024.111058.
- [20] PAN X Y, YUAN M L, LU X, et al. Fluorine and silicon-containing main-chain type polybenzoxazine with low dielectric constant and high thermal stability[J]. *Polymer*, 2024, 300. DOI: 10.1016/j.polymer. 2024.126995.
- [21] AMEEN N, SRINIVASAN H, MUTHUKARUPPAN A. Development of imidazole-cored polybenzoxazines for high-performance corrosion-resistant and thermally stable coatings on mild steel[J].

- Materials Today Communications, 2025, 49. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2025.113823.
- [22] PANNEERSELVAN P, SUBRAMANI D, AMMASAI K, et al. A new approach to develop di-imidazole cored polybenzoxazine/epoxy hybrid matrices for high thermal, low dielectric, and corrosion resistant applications[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2026, 143(12). DOI:10.1002/app.70325.
- [23] SINI N K, AZECHI M, ENDO T. Synthesis and properties of spiro-centered benzoxazines[J]. Macromolecules, 2015, 48(20): 7466–7472.
- [24] LOCHAB B, MONISHA M, AMARNATH N, et al. Review on the accelerated and low-temperature polymerization of benzoxazine resins: Addition polymerizable sustainable polymers[J]. Polymers, 2021, 13(8). DOI:10.3390/polym13081260.
- [25] MARTOS A, SEBASTIÁN R M, MARQUET J. Studies on the ring-opening polymerization of benzoxazines: Understanding the effect of the substituents[J]. European Polymer Journal, 2018, 108: 20–27.
- [26] HEMINGS E B, BOZZANO G, DENTE M, et al. Detailed kinetics of the pyrolysis and oxidation of anisole[J]. Chem Eng Trans, 2011, 24:61–66.
- [27] LU X Y, GU X L. A review on lignin pyrolysis: Pyrolytic behavior, mechanism, and relevant upgrading for improving process efficiency[J]. Biotechnology for Biofuels and Bioproducts, 2022, 15(1). DOI:10.1186/s13068-022-02203-0.
- [28] HIGGINSON C J, MALOLLARI K G, XU Y Q, et al. Bioinspired design provides high-strength benzoxazine structural adhesives[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(35): 12271–12279.
- [29] FACTOR A. Char formation in aromatic engineering polymers [M]. ACS Publications, 1990:274–287.
- [30] LIU M X, MA R Y, WANG Z X, et al. Scalable assembly of micron boron nitride into high-temperature-resistant insulating papers with superior thermal conductivity[J]. Materials Horizons, 2025, 12(12):4349–4362.
- [31] YUAN M L, LU X, KUO S W, et al. Molecular-level insight into the low-k properties and regulatory mechanisms of polybenzoxazines[J]. Polymer Chemistry, 2023, 14(29):3364–3371.
- [32] MARTOS A, SOTO M, SCHÄFER H, et al. Highly crosslinked polybenzoxazines from monobenzoxazines: The effect of meta-substitution in the phenol ring[J]. Polymers, 2020, 12(2). DOI: 10.3390/polym12020254.
- [33] LEGRAND D G, ERHARDT P F. Dynamic mechanical properties of polymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1969, 13(8): 1707–1719.
- [34] 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. DOI:10.1016/j.mtchem.2025.102614.
- [35] LIU R, ZHANG X P, ZHU J J, et al. UV-curable coatings from multiarmed cardanol-based acrylate oligomers[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(7):1313–1320.
- [36] UDOH I I, EKERENAM O O, DANIEL E F, et al. Developments in anticorrosive organic coatings modulated by nano/microcontainers with porous matrices[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2024, 330. DOI:10.1016/j.cis.2024.103209.
- [37] XIAO Y K, JI W F, CHANG K S, et al. Sandwich-structured rGO/PVDF/PU multilayer coatings for anti-corrosion application[J]. RSC Advances, 2017, 7(54):33829–33836.
- [38] LAZANAS A C, PRODROMIDIS M I. Electrochemical impedance Spectroscopy—A tutorial[J]. ACS Measurement Science Au, 2023, 3(3):162–193.
- [39] PALANIVEL V, ZHU D Q, VAN OOI W J. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys[J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 47(3/4):384–392.
- [40] FAN X T, LIU Z X, HUANG J G, et al. Synthesis, curing mechanism, thermal stability, and surface properties of fluorinated polybenzoxazines for coating applications[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2022, 5(1):322–334.
- [41] XU F, YE P, PENG J W, et al. Cerium methacrylate assisted preparation of highly thermally conductive and anticorrosive multifunctional coatings for heat conduction metals protection[J]. Nano-Micro Letters, 2023, 15(1). DOI: 10.1007/s40820-023-01163-w.
- [42] ZOU Y C, WANG Y M, XU S M, et al. Superhydrophobic double-layer coating for efficient heat dissipation and corrosion protection [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 362:638–649.
- [43] JIANG L L, YANG J H, WU C, et al. Fabrication of a robust superhydrophobic coating exhibiting superior corrosion resistance via spray application technique[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 687. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2024.133497.
- [44] CROLL S G. Electrolyte transport in polymer barrier coatings: Perspectives from other disciplines[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 124:41–48.