

2-位取代基对聚苯并噁嗪树脂氢键及其性能的影响

王 严, 张海均, 邓玉媛*, 徐新宇, 司薇薇

(辽宁石油化工大学石油化工学院, 抚顺 113001)

摘要:在典型的 3-取代苯并噁嗪基础上, 在 2 位分别引入甲基、异丙基和苯基, 采用分子动力学模拟研究了 2-位取代基对聚苯并噁嗪树脂氢键及其性能的影响。建立了四种聚苯并噁嗪的交联结构, 计算了自由体积分数、氢键、玻璃化转变温度 T_g 、热膨胀系数和密度等, 结果表明, 2-位取代基使聚苯并噁嗪自由体积增加, 分子内 $\text{OH}\cdots\text{N}$ 整合氢键比例均有一定程度下降; 甲基取代和异丙基取代的聚苯并噁嗪中 $\text{OH}\cdots\text{O}$ 氢键的比例提高, 而苯基取代的聚苯并噁嗪难以形成 $\text{OH}\cdots\text{O}$ 氢键, 径向分布函数验证了体系中氢键的形成。空间位阻、自由体积和氢键共同影响了聚苯并噁嗪的玻璃化转变温度和热膨胀系数。2 位被苯基取代的聚苯并噁嗪 T_g 最高, 为 242.0℃, 而被异丙基取代的聚苯并噁嗪 T_g 最低, 为 213.5℃, 低于 2-位未被取代的聚苯并噁嗪体系。

关键词:聚苯并噁嗪; 取代基; 氢键; 分子动力学模拟

苯并噁嗪是一类含有氮、氧六元杂环的苯并稠环化合物, 由于氮原子、氧原子及取代基可在不同位置, 苯并噁嗪具有多种结构, 其中, 3,4-二氢-3-取代-2H-1,3-苯并噁嗪(简称 3-取代苯并噁嗪)是一类高性能热固性树脂中间体, 在加热和/或催化剂的作用下能够发生开环-聚合反应, 生成含氮且类似酚醛的网状结构, 为聚苯并噁嗪^[1,2]。聚苯并噁嗪中含有独特而丰富的氢键, 包括开环形成的酚羟基中氢原子与氧原子形成的一 $\text{OH}\cdots\text{O}$ 氢键、与氮原子形成的一 $\text{OH}\cdots\text{N}$ 氢键和与苯环共轭电子形成的一 $\text{OH}\cdots\pi$ 氢键, 其中一 $\text{OH}\cdots\text{N}$ 氢键既可能是分子间氢键, 也可能形成分子内的整合氢键^[3,4]。聚苯并噁嗪树脂低固化收缩率、高玻璃化温度、低热膨胀系数、低吸水率等特性与其结构中氢键密切相关^[5,6]。

近期, Ishida 等发现 3,4-二氢-2,3-二取代-2H-1,3-苯并噁嗪(简称 2,3-二取代苯并噁嗪)可发生与 3-取代苯并噁嗪相似的开环-聚合反应, 由于 2-位取代基的位阻效应, 固化温度比 3-取代苯并噁嗪低, 可解决 3-取代苯并噁嗪固化温度高的问题, 并且 2-位取代基可在现有 3-取代苯并噁嗪基础上引入官能团, 丰富苯并噁嗪的结构^[7], Pereira 等研究表明, 2-取代苯并噁嗪具有更低的固化反应活化能^[8], 但是更多的研究鲜见报道。然而, 苯并噁嗪单体中的 2-位取代基在聚合后作为聚合物侧基, 增加空间位阻和自由体积, 对聚苯并噁嗪树脂性能带来影响, 空间位阻效应也将影响氢键尤其是分子内整合一 $\text{OH}\cdots\text{N}$ 氢键形成, 进一步影响聚合物的性能, 这对于进一步研究和开发 2,3-二取代苯并噁嗪树脂至关重要。

目前, 研究聚苯并噁嗪树脂氢键常用的方法是红外光谱^[9]。与实验的方法相比, 分子模拟计算和预测聚合物性能, 可减少试验程序, 减少人力、物力、财力消耗, 缩短试验开发周期。众多学者使用分子动力学模拟方法预测环氧、苯并噁嗪等热固性树脂的氢键、玻璃化温度、热膨胀系数等, 并且计算值与实验值具有良好的一致性^[10~14]。

为了研究 2-位取代基对聚苯并噁嗪树脂氢键及性能的影响, 本文在典型的 3-取代苯并噁嗪——苯酚-二苯甲烷二胺型苯并噁嗪(P-ddm)的基础上, 选择 2-位分别被甲基、异丙基和苯基取代的 2,3-二取代苯并噁嗪(分别缩写为 2-Me-P-ddm、2-iPr-P-ddm 和 2-Ph-P-ddm)为研究对象, 其结构见图 1, 使用 Material Studio 软件建立了四种苯并噁嗪单体元胞, 按照图 1 中反应建立交联结构, 经分子动力学模拟, 计算了聚苯并噁嗪自由体积分数、氢键、玻璃化转变温度(T_g)、热膨胀系数和密度等, 通过分子模拟的结果, 系统讨论了 2-位取代基对聚苯并噁嗪树脂氢键及性能的影响。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.07.007

收稿: 2021-07-12; 修回: 2021-09-08;

基金项目: 辽宁石油化工大学引进人才科研启动基金 2017XJJ-004, 辽宁省教学厅项目 L2020037。

* 通讯联系人: 邓玉媛, 女, 汉族, 讲师, 主要从事高性能热固性树脂理论和应用研究。E-mail: dengyulinpu@126.com。

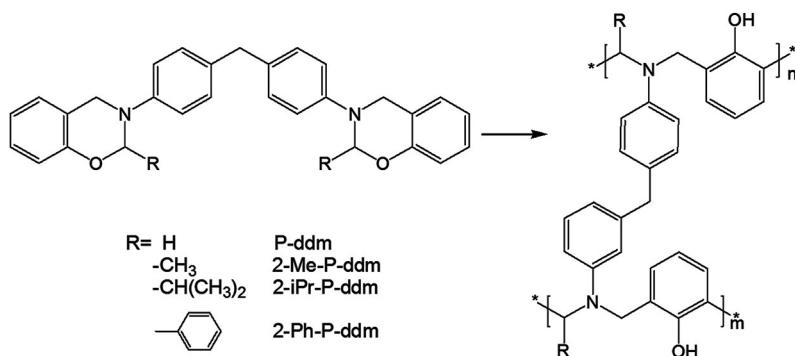


图 1 2,3-二取代苯并噁嗪分子结构及聚合反应

Figure 1 Molecular structure and polymerization of 2,3-disubstituted benzoxazines

1 模拟方法

本文以典型的 3-取代苯并噁嗪(P-ddm)为参照,选择 3 个 2-位取代基体积不同的 2,3-二取代苯并噁嗪,其取代基分别为甲基(2-Me-P-ddm)、异丙基(2-iPr-P-ddm)和苯基(2-Ph-P-ddm),其结构和聚合物结构如图 1 所示。使用 Materials Studio 软件进行模拟计算,使用 20 个单体结构建立元胞,初始密度设定为 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$,单体元胞经退火处理后得到稳定结构。

按照图 1 中反应建立交联体系,P-ddm、2-Me-P-ddm、2-iPr-P-ddm 和 2-Ph-P-ddm 的交联体系分别记作 poly(P-ddm)、poly(2-Me-P-ddm)、poly(2-iPr-P-ddm)和 poly(2-Ph-P-ddm),4 个体系的交联度分别为 92.5%、90.0%、87.5% 和 85.0%。对交联体系从 650~298K 以 50K 为间隔,在 NPT 系综下进行 200ps 的动力学模拟,统计后 100ps 密度,用于计算 T_g 。在 NVT 系综下进行 200ps 计算,用于分析氢键、径向分布函数(RDF)等。

模拟中选用 COMPASS 力场,采用 Andersen 方法控制体系温度,采用 Berendsen 方法控制体系压力。

2 结果与讨论

2.1 取代基对聚苯并噁嗪自由体积的影响

自由体积理论最初是由 Fox 和 Flory 提出的,自由体积理论认为液体或固体物质,其体积由两部分组成:一部分是被分子占据的体积;另一部分是未被占据的自由体积,正是由于自由体积的存在,分子链才可能发生运动。

为了研究 2-位取代基的引入对聚苯并噁嗪性能的影响,选用典型的 3-取代苯并噁嗪-苯酚-二氨基二甲苯甲烷型苯并噁嗪(P-ddm)为参照,在此结构基础上,2-位分别被甲基、异丙基和苯基三种体积不同的基团取代,取代基体积为异丙基大于甲基,苯基略大于异丙基并且为平面刚性结构。取代基的引入将影响聚苯并噁嗪的自由体积,根据图 1 中反应建立聚合物结构,按照式(1)计算 298K 下聚苯并噁嗪自由体积分数 $\text{FFV}^{[15]}$ 于表 1。

$$\text{FFV} = \frac{V - 1.3V_w}{V} \quad (1)$$

其中 V 为元胞体积, V_w 为范德华体积。

从表 1 可以看出,取代基的引入,明显地增加了聚合物的自由体积。2-位未被取代的 Poly(P-ddm) FFV 为 17.1%,含有取代基的聚苯并噁嗪 FFV 为 19%~20%。虽然异丙基和苯基的体积明显大于甲基,但 FFV 增加不明显。

表 1 聚苯并噁嗪的自由体积
Table 1 Free volume of polybenzoxazines

聚合物	$V(\text{\AA}^3)$	$V_w(\text{\AA}^3)$	FFV (%)
Poly(P-ddm)	12438.1	7935.7	17.1
Poly(2-Me-P-ddm)	13867.4	8608.9	19.3
Poly(2-iPr-P-ddm)	16116.1	9947.1	19.8
Poly(2-Ph-P-ddm)	17556.3	10807.9	20.0

2.2 取代基对聚苯并噁嗪氢键的影响

聚苯并噁嗪中存在的氢键主要包括酚羟基上氢原子与氮原子形成的分子内 OH⋯N 螯合氢键、分子间 OH⋯N 氢键,以及与氧原子形成的分子间氢键 OH⋯O。氢键尤其是分子内螯合氢键的存在对于聚苯并噁嗪树脂的玻璃化转变温度、热膨胀系数等性能有重要的影响。

按照供体 H 原子与受体 N、O 原子之间距离不超过 2.5Å、键角在 90°~180°的标准,计算在 298K 下各个聚苯并噁嗪交联体系中氢键的种类和数量,观察聚合物中主要形成了如图 2 所示的分子内 OH⋯N 螯合氢键和 HO⋯O 氢键。

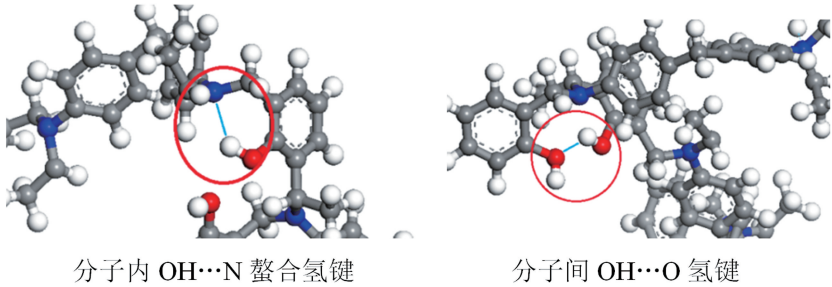


图 2 聚苯并噁嗪中氢键结构
Figure 2 Hydrogen bond structure in polybenzoxazines

按照式(2)定义氢键成键比例,消除酚羟基数的影响,结果如表 2 所示。

氢键比例 $v = \frac{N_{\text{H-bond}}}{N_{\text{OH}}} \times 100\%$

(2)

其中, $N_{\text{H-bond}}$ 为氢键数量, N_{OH} 为聚合物中酚羟基中氢原子数量。

从表 2 中可以看出,四种结构的聚苯并噁嗪中氢键总比例均占 50%以上。OH⋯N 氢键以分子内螯合氢键为主,未观察到分子间 OH⋯N 氢键;OH⋯N 氢键比例远大于 OH⋯O 氢键比例。噁嗪环 2-位被取代后,形成分子内螯合氢键比例均有一定程度下降,并且异丙基取代的 Poly(2-iPr-P-ddm)中 OH⋯N 氢键比例小于被甲基取代的 Poly(2-Me-P-ddm)和被苯基取代的 Poly(2-Ph-P-ddm)。甲基取代的 Poly(2-Me-P-ddm)和异丙基取代的 Poly(2-iPr-P-ddm)中 OH⋯O 氢键的比例明显高于未取代的 Poly(P-ddm),而被苯基取代的 Poly(2-Ph-P-ddm)未观察到 OH⋯O 氢键。

为了分析聚苯并噁嗪体系的微观结构,计算各体系的径向分布函数(RDF)。RDF 描述距离 α 原子 r 处, β 原子出现的概率:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{V}{n_\beta} \frac{n_\beta(r)}{4\pi r^2 \Delta r}$$

(3)

其中, n_β 为研究的原子数, V 为元胞体积, $n_\beta(r)$ 为与原子 α 在距离 $(r, r + dr)$ 范围内的 β 原子数。

四种聚苯并噁嗪交联体系 RDF 结果如图 3 所示。图 3(A)是酚羟基中 H 原子和 N 原子的 RDF,四种聚苯并噁嗪 $g(r)$ 均在 2.0Å 附近出现第一个峰,对应体系中 OH⋯N 氢键。其中,2-位未被取代的

表 2 298K 下聚苯并噁嗪中氢键比例

Table 2 Ratio of hydrogen bonds in polybenzoxazines at 298K

聚合物	OH⋯O (%)	OH⋯N (%)	总计 (%)
Poly(P-ddm)	5.41±0.0	68.1±2.6	73.5±2.6
Poly(2-Me-P-ddm)	16.1±1.8	60.0±1.3	76.1±2.4
Poly(2-iPr-P-ddm)	20.0±2.3	50.9±1.8	70.9±3.0
Poly(2-Ph-P-ddm)	0.0±0.0	62.4±1.9	62.4±1.9

Poly(P-ddm)的峰值最高,形成比例最高的 OH⋯N 氢键;2-位含有取代基的聚苯并噁嗪 $g(r)$ 峰强度略有降低,形成 OH⋯N 氢键比例有所下降。Poly(2-iPr-P-ddm)的峰值低于 Poly(2-Me-P-ddm),说明氢键比例最低。虽然苯基取代基体积最大,但是 Poly(2-Ph-P-ddm)的峰值和 OH⋯N 氢键比例反而高于 Poly(2-iPr-P-ddm)和 Poly(2-Me-P-ddm)。图 3(B)为四种聚苯并噁嗪交联体系中酚羟基中 H 和体系中 O 之间 RDF,四条曲线均在 0.95Å 附近出现强峰,对应 O—H 化学键,图中没有给出。Poly(P-ddm)、Poly(2-Me-P-ddm)和 Poly(2-iPr-P-ddm)在 2Å 附近出现峰,对应分子间 OH⋯O 氢键,并且峰高依次增高,该顺序与体系中分子间 OH⋯O 氢键比例一致。2-位被苯环取代的 Poly(2-Ph-P-ddm)在 2Å 附近没有出现峰,体系中没有 OH⋯O 氢键形成。

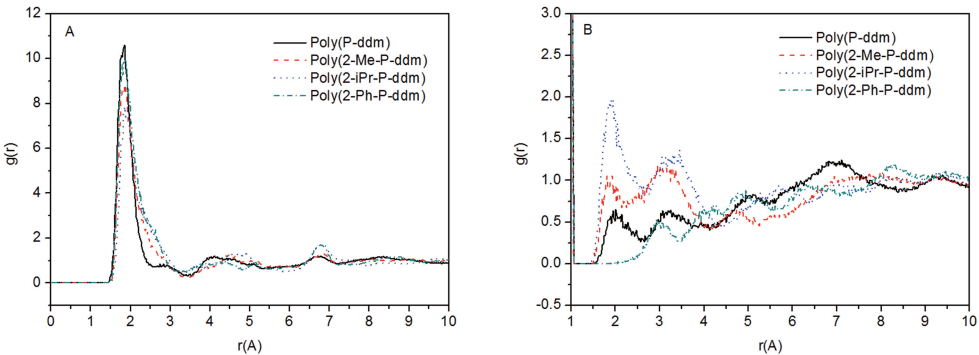


图 3 四种聚苯并噁嗪的 RDF:(A) 酚羟基中 H 和体系中 N 之间 RDF;(B) 酚羟基中 H 和体系中 O 之间 RDF

Figure 3 RDF of the four polybenzoxazines: (A) RDF between H in phenolic hydroxyl group and N in the system; (B) RDF between H in phenolic hydroxyl group and O in the system

由氢键比例和 RDF 分析可以看出,对于 2 位被甲基和异丙基取代的聚苯并噁嗪体系,分子内 OH⋯N 氢键比例略有降低,这可能是增加取代基后,由于空间位阻效应,分子链中 C—N 键长增加(图 4A),C—N—C 键角增大(图 4B),且取代基影响了分子构象,形成分子内螯合氢键稳定性下降,比例降低。而 2-位被苯基取代的体系,主要形成分子内螯合氢键,而难以形成分子间 OH⋯O 氢键。推测原因,可能是苯基为平面刚性结构,增加了分子间的距离,由图 3(B)可见,Poly(2-Ph-P-ddm)中酚羟基氢原子和氧原子在 2.5Å 以内基本没有出现,二者之间距离超出了氢键成键距离,因此没有分子间 OH⋯O 氢键形成;体系中可形成氢键的氢原子数目一定,没有分子间 OH⋯O 氢键形成,形成分子内 OH⋯N 氢键几率增加,比例略高于 Poly(2-Me-P-ddm)和 Poly(2-iPr-P-ddm)。甲基和异丙基虽然一定程度增加分子间距离,但是增加程度有限,且侧基有较强的运动能力,有利于分子间氢键的形成。

2.3 取代基对聚苯并噁嗪玻璃化转变温度和热膨胀系数的影响

将聚苯并噁嗪从 650~298K 在 NPT 系综下处理后进行密度分析,得到各温度下聚合物的密度,绘制比体积-温度曲线(见图 5),拐点处则为聚苯并噁嗪的玻璃化转变温度 T_g ,结果列于表 3。

从表 3 中可以看出,取代基为异丙基的 Poly(2-iPr-P-ddm) T_g 最低,为 213.5℃。虽然异丙基的体积较大,增加了空间位阻,但是同时增加了自由体积,且取代基本身的运动能力较强,另外,Poly(2-iPr-P-ddm)

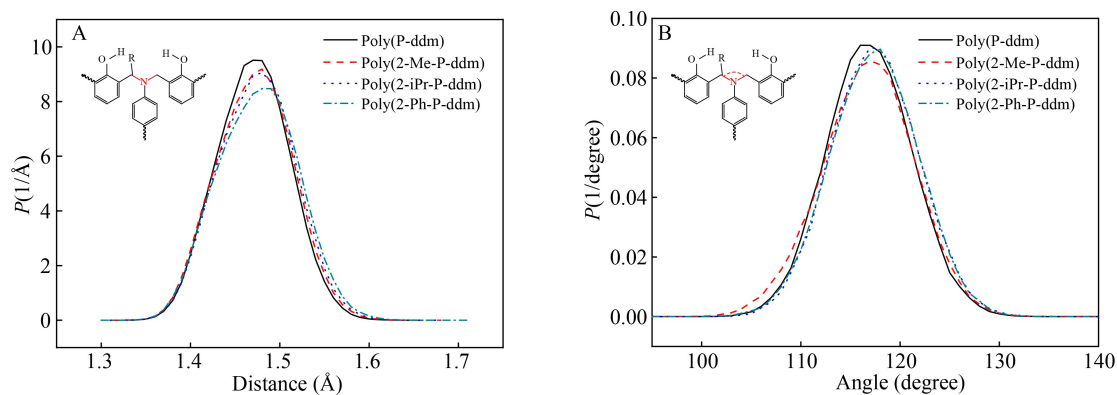


图 4 四种聚苯并噁嗪结构分析:(A) C—N 键长, (B) C—N—C 键角

Figure 4 Structure analysis of four polybenzoxazines: (A) C—N bond length, (B) C—N—C bond angle

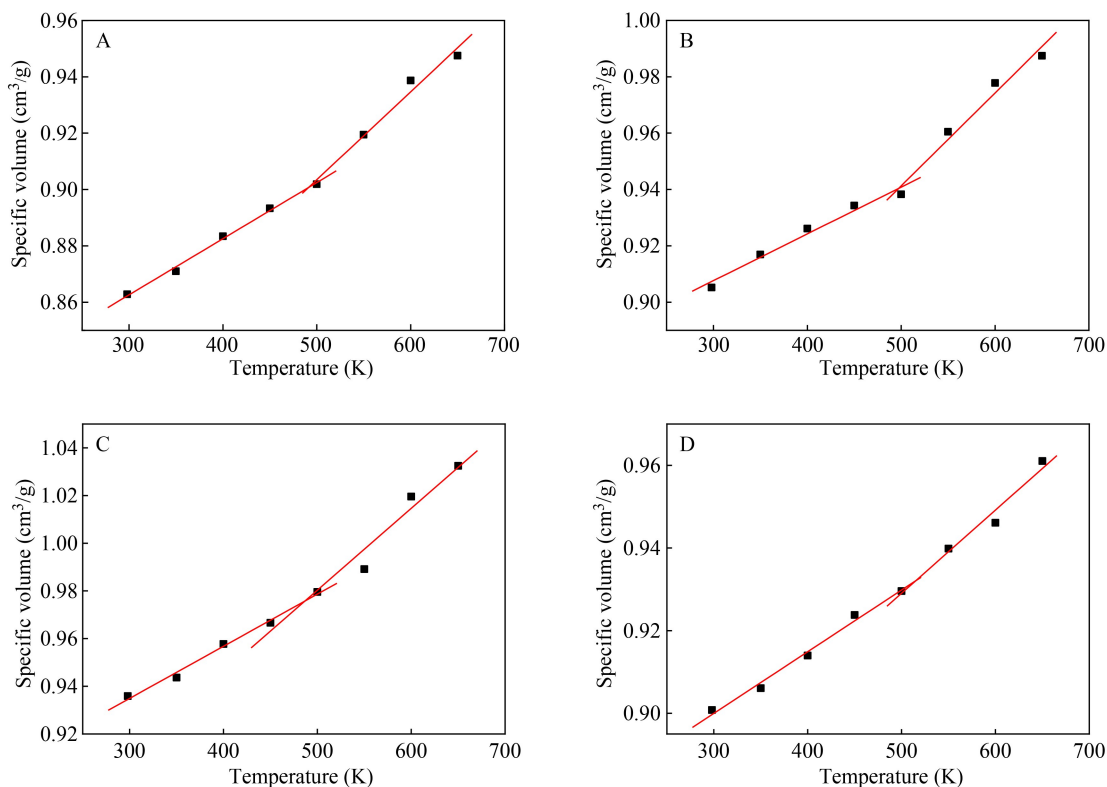


图 5 聚苯并噁嗪的比体积-温度曲线:(A)Poly(P-ddm), (B)Poly(2-Me-P-ddm), (C)Poly(2-iPr-P-ddm), (D)Poly(2-Ph-P-ddm)

Figure 5 Specific volume-temperature curves of polybenzoxazines: (A)Poly(P-ddm), (B)Poly(2-Me-P-ddm), (C)Poly(2-iPr-P-ddm), (D)Poly(2-Ph-P-ddm)

中形成了较多的分子间 $\text{OH}\cdots\text{O}$ 氢键,而稳定的分子内 $\text{OH}\cdots\text{N}$ 螯合氢键的比例最低,随着温度提升,分子间 $\text{OH}\cdots\text{O}$ 氢键容易被破坏,导致 T_g 最低。取代基为甲基的 Poly(2-Me-P-ddm)和苯基的 Poly(2-Ph-P-ddm) T_g 高于 2 位未被取代的 Poly(P-ddm),这是由于取代基增加了空间位阻,增加了体系的刚性,尤其是取代基为刚性苯基的 Poly(2-Ph-P-ddm),玻璃化温度达到了 242.0°C 。

聚合物的体积热膨胀系数(α)可以按照下式计算:

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (4)$$

其中 V 是温度为 T 下聚合物的体积, V_0 是 298K 下元胞体积, 下标 P 代表恒压过程。

对于各项同性体系, 线性热膨胀系数(β)与 α 存在下式关系:

$$\beta=\frac{1}{L_0}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_P=\frac{\alpha}{3}$$

(5)

将四个聚苯并噁嗪体系在 T_g 以下 V/V_0 对温度作图, 进行线性拟合, 得到斜率为 α , 使用上式关系计算得到线性热膨胀系数 β , 结果见表 3。

表 3 聚苯并噁嗪的 T_g 和 β
Table 3 T_g and β of polybenzoxazines

聚合物	T_g (°C)	β (ppm)
Poly(P-ddm)	218.3	77.0
Poly(2-Me-P-ddm)	224.1	61.1
Poly(2-iPr-P-ddm)	213.5	77.9
Poly(2-Ph-P-ddm)	242.0	55.2

甲基和苯基取代的 Poly(2-Me-P-ddm) 和 Poly(2-Ph-P-ddm) 具有较低的线性热膨胀系数, 具有较好的尺寸稳定性, Poly(2-Ph-P-ddm) 线性热膨胀系数最低, 为 55.2ppm。而异丙基取代的 Poly(2-iPr-P-ddm) 热膨胀系数与 Poly(P-ddm) 基本相同。取代基对热膨胀系数和玻璃化转变温度的影响基本相同, 取代基的选择需综合考虑空间位阻、自由体积和氢键的作用。

2.4 取代基对聚苯并噁嗪密度的影响

苯并噁嗪 2-位引入取代基, 固化后作为分子链中侧基, 使自由体积较大, 密度降低, 结果如表 4 所示。可以看出, 在 298K 下, Poly(P-ddm) 的密度最大, 为 1.1590g/cm³; Poly(2-iPr-P-ddm) 密度最小, 为 1.0684g/cm³; Poly(2-Me-P-ddm) 和 Poly(2-Ph-P-ddm) 的密度相近。

表 4 苯并噁嗪单体和聚合物的密度(298K)
Table 4 Density of benzoxazine monomers and polymers (298K)

单体	密度(g/cm ³)	聚合物	密度(g/cm ³)
P-ddm	1.1940	Poly(P-ddm)	1.1590
2-Me-P-ddm	1.1525	Poly(2-Me-P-ddm)	1.1047
2-iPr-P-ddm	1.0760	Poly(2-iPr-P-ddm)	1.0684
2-Ph-P-ddm	1.1683	Poly(2-Ph-P-ddm)	1.1101

聚苯并噁嗪树脂具有固化近似零收缩甚至微膨胀的特性, 该特性与聚苯并噁嗪内丰富的氢键有关。四个体系中, 与单体相比, 聚合物密度均略有减小, 这是由于聚合后形成的分子内螯合氢键, 增加体系体积, 这意味着 2-位取代基被取代的苯并噁嗪, 依然保持固化零收缩甚至微膨胀的特性。

3 结论

在典型的 3-取代苯并噁嗪 P-ddm 结构基础上, 2-位分别被甲基、异丙基和苯基三种体积不同的基团取代, 建立四种聚苯并噁嗪树脂交联结构。取代基使聚苯并噁嗪自由体积分数增加。噁嗪环 2-位被取代后, 形成分子内 OH...N 螯合氢键比例均有一定程度下降; 甲基取代和异丙基取代的聚苯并噁嗪中 OH...O 氢键的比例明显高于未取代的 Poly(P-ddm), 苯基取代的聚苯并噁嗪难以形成 OH...O 氢键, 径向分布函数验证了体系中氢键的形成。2-位被苯基取代的聚苯并噁嗪 T_g 最高, 为 242.0℃, 而被异丙基取代的聚苯并噁嗪 T_g 最低, 为 213.5℃。2-位被苯基取代的聚苯并噁嗪线性热膨胀系数最低, 为

55. 2ppm, 远低于未被取代的聚苯并噁嗪体系。2-位被取代基取代的苯并噁嗪, 依然保持固化零收缩甚至微膨胀的特性。2-位取代基对聚苯并噁嗪性能的影响, 需综合考虑位阻、自由体积和氢键的作用, 本文的结果可为选择取代基、研究和开发具有更优异性能的聚苯并噁嗪树脂提供理论指导。

参考文献:

- [1] 顾宜, 冉起超. 聚苯并噁嗪—结构·性能·应用. 北京: 科学出版社, 2019, 1.
- [2] 李晓丹, 胡心雨, 刘小平, 刘小清, 申渝, 唐莹, 冯佳成. 材料导报, 2021, 35(3): 3209~3218.
- [3] Dunkers J, Zarate E A, Ishida H. J Phys Chem, 1996, 100(32): 13514~13520.
- [4] Kim H D, Ishida H. J Phys Chem A, 2002, 106(14): 81~81.
- [5] Zhang S, Ran Q, Fu Q, Gu Y. Polymer, 2019, 175: 302~309.
- [6] Liu J, Safronava N, Lyon R, Maia J, Ishida H. Macromolecules, 2018, 51 (23): 9982~9991.
- [7] Ohashi S, Cassidy F, Huang S, Chiou K, Ishida H. Polym Chem, 2016, 7(46): 7177~7184.
- [8] Pereira R, Kotzebue L, Zampieri D, Mele G, Lomonaco D. Mater Today Commun, 2019, 21: 100629~100639.
- [9] Lin R, Zhu Y, Zhang Y, Wang L, Yu S. Eur Polym J, 2018, 102: 141~150.
- [10] Zhang D, Li K, Li Y, Sun H, Cheng J, Zhang J. Soft Matter, 2018, 14(43): 8740~8749.
- [11] Li C, Strachan A. Polymer, 2010, 51(25): 6058~6070.
- [12] Saiev S, Bonnaud L, Dumas L, Zhang T, Dubois P, Beljonne D, Lazzaroni R. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10, 26669~26677.
- [13] Shen X, Cao L, Liu Y, Dai J, Liu X, Zhu J, Du S. Macromolecules, 2018, 51 (13): 4782~4799.
- [14] Saiev S, Bonnaud Dubois P, Beljonne D, Lazzaroni R. Polym Chem, 2017, 8: 5988~5999.
- [15] Comesana-Gándara B, Hernández A, Campaa J, Abajo J, Lozano A, Lee Y. J Membr Sci, 2015, 493: 329~339.

Influences of 2-Substituent on Hydrogen Bonds and Properties of Polybenzoxazine Resins

WANG Yan, ZHANG Hai-jun, DENG Yu-yuan*, XU Xin-yu, SI Wei-wei

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

Abstract: Based on typical 3-substituted benzoxazines, methyl, isopropyl and phenyl groups were introduced at the 2-position, respectively. Influences of 2-substituent on hydrogen bonds and properties of polybenzoxazine resins were studied by molecular dynamics simulation. Cross-linking structures of the four polybenzoxazines were established, and the free volume fraction, hydrogen bond, glass transition temperature, thermal expansion coefficient and density were calculated. The results show that the 2-substituent increases the free volume of polybenzoxazines and decreases the proportion of OH...N intramolecular chelating hydrogen bonds to a certain extent. The proportion of OH...O hydrogen bonds in methyl-substituted and isopropyl-substituted polybenzoxazines is increased, while phenyl substituted polybenzoxazine is difficult to form OH...O hydrogen bonds. The radial distribution function verifies the formation of hydrogen bonds. Steric hindrance, free volume and hydrogen bond affect the glass transition temperature and thermal expansion coefficient of polybenzoxazines. Polybenzoxazine substituted by the phenyl group at the 2-position has the highest glass transition temperature at 242.0°C, while the glass transition temperature of polybenzoxazine substituted by the isopropyl group is the lowest at 213.5°C, which is lower than that of unsubstituted polybenzoxazine.

Key words: Polybenzoxazines; Substituent; Hydrogen bond; Molecular dynamics simulation