

文章编号: 1006-9941 (2015)02-0135-05

## 硅烷偶联剂与 TATB 分子间相互作用的理论研究

张艳丽<sup>1,2</sup>, 姬广富<sup>3</sup>, 常 兰<sup>1,2</sup>

(1. 成都理工大学工程技术学院, 四川 乐山 614000; 2. 核工业西南物理研究院, 四川 成都 610041; 3. 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆炸物理国防重点实验室, 四川 绵阳 621999)

**摘要:** 利用密度泛函理论 LDA/PW 方法对  $\gamma$ -氨基丙基三醇硅烷(KH5501)偶联剂和 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)分子间相互作用及其偶联机制进行了理论研究。结果表明硅烷偶联剂与 TATB 分子间的相互作用,改变了 TATB 分子的平面结构,增强了 TATB 分子的 C—NO<sub>2</sub> 键强度,降低了 TATB 分子的光热稳定性。另外,计算结果还表明硅烷偶联剂羟基上的氢与 TATB 硝基上的氧之间形成的氢键作用是硅烷偶联剂与 TATB 发生偶联作用的主要形式,这一结论与实验预测结果一致。

**关键词:** 分子间相互作用; 偶联机理; LDA/PW 方法; 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB); 硅烷偶联剂

**中图分类号:** TJ55; O641.12<sup>+</sup>1

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.02.006

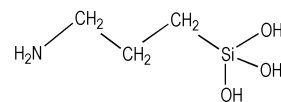
### 1 引言

1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)是目前广泛使用的高能钝感单质炸药,以其为基的 PBX(高聚物粘结炸药)因具有安全性能好,力学性能优异和易加工成型等优点,而倍受人们关注。PBX 研制的关键之一是选择与基炸药粘结强度大的高分子材料。如果粘结剂对基炸药包覆不完全或不均匀,就容易引起炸药脱粘,影响 PBX 的力学性能和撞击感度。但是由于 TATB 具有很独特的分子结构,晶型为片状结构,在分子内和分子间形成氢键,导致其表面性质很不活泼,难以找到与之相匹配的粘结剂<sup>[1]</sup>。

偶联剂是一种能有效改善不相容体系间相互作用的增溶剂,现已有研究者将偶联技术应用于多种炸药为基的造型粉的制备中<sup>[2-7]</sup>。实验结果表明偶联剂能较大程度上改善基炸药的界面性质,提高它们与粘结剂的相容性,改善造型粉的力学性能。文献[6]证实硅烷偶联剂  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)是基炸药 TATB 的一种优良的偶联剂,对 TATB 基 PBX 的力学性能和包覆效果有明显的改善。文献[7]在实验

上预测了硅烷偶联剂 KH550 水解产生的羟基与 TATB 分子上的硝基形成氢键,改善了 TATB 的表面性质。但是这些实验研究成果,还未见理论证实。

近来,人们纷纷从分子结构及分子间相互作用的理论计算角度来解释 PBX 中炸药与高聚物之间的相互作用<sup>[8-9]</sup>。但迄今还未见有关基炸药与偶联剂相互作用及其相互作用机理的理论计算的任何报道。目前,密度泛函理论方法已被证明在几何优化等计算中是可靠的<sup>[10-12]</sup>。为了选用合适的算法,分别采用了 LDA/PW 方法和 GGA/BLYP 方法均在 FINE 水平上计算优化得到了 TATB 分子的几何结构,结果发现 LDA/PW 方法计算的键长与实验键长差值在 0.008 nm 以内,而 GGA/BLYP 方法计算的键长与实验键长差值在 0.02 nm 以内。因此 LDA/PW 方法计算结果较精确。基于此,采用了密度泛函理论 LDA/PW 方法,在原子与分子尺度上,对偶联剂 KH550 的水解产物 KH5501(结构式如图 1 所示)和 TATB 分子间的相互作用进行了理论研究,可为制备造型粉中选择合适的偶联剂提供参考。



**Scheme 1** Structural formula of  $\gamma$ -aminopropyltriolsilane (KH5501)

### 2 计算方法和细节

利用密度泛函理论 LDA/PW 方法先对 TATB

收稿日期: 2014-01-06; 修回日期: 2014-03-31

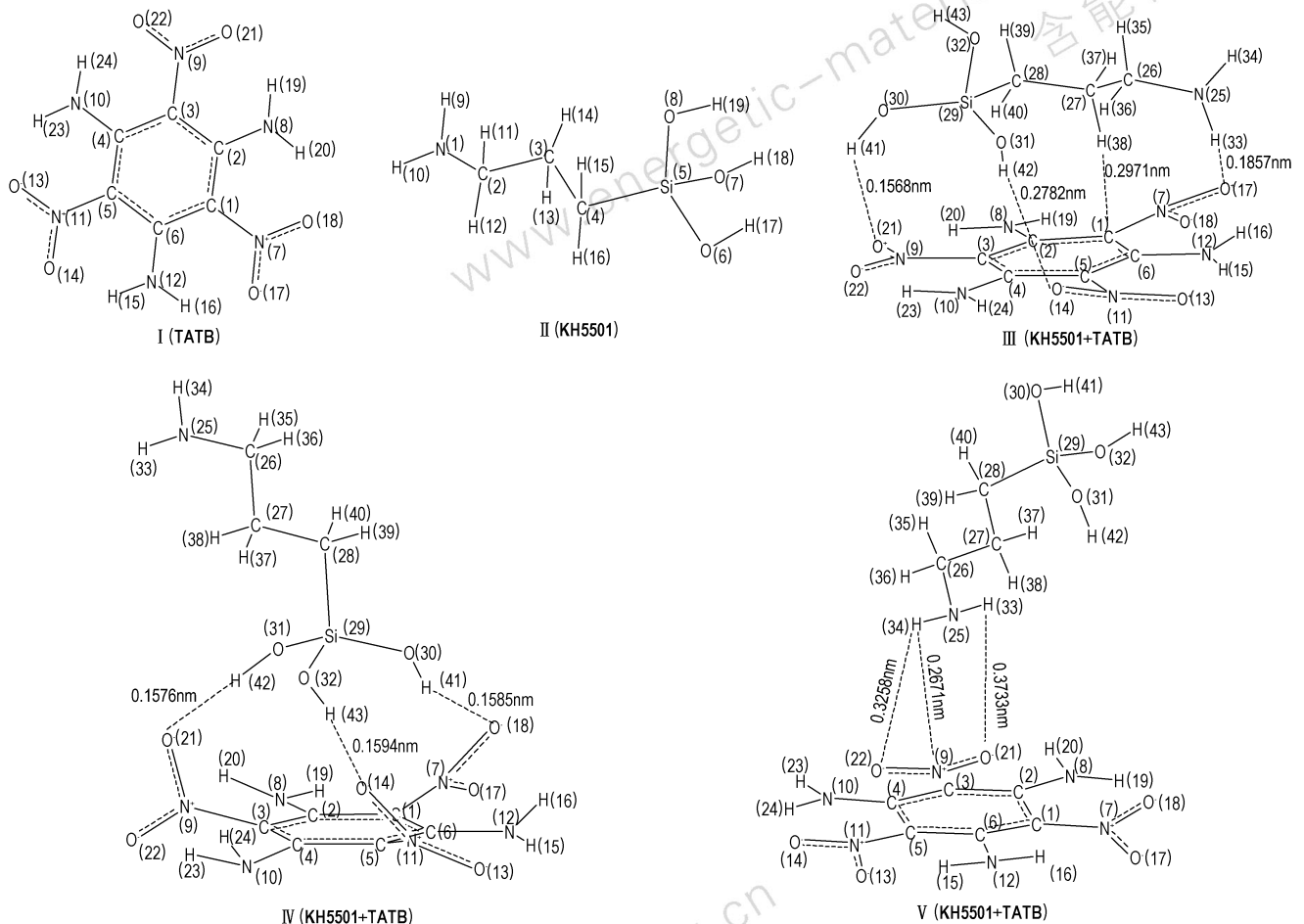
基金项目: 国防基础科研项目(B1520110002); 中国工程物理研究院科学技术发展基金(2013B0101002)

作者简介: 张艳丽(1978-)女,博士,主要从事混合炸药的配方设计的计算机模拟研究。e-mail: piao-xue2005@163.com

通信联系人: 姬广富(1965-)男,研究员,主要从事多尺度数值模拟方法研究凝聚态物质和稠密气体的理论物态方程。e-mail: cyfjfk@caep.cn

(I) 和 KH5501 (II) 单个分子进行几何构型全优化和电子结构计算; 再对由 HyperChem 8.0 软件组合获得的 KH5501+TATB 混合体系的可能构型进行了全优化; 最后得到 KH5501+TATB 混合体系的三种优化构型(III、IV、V)、电子结构和分子间相互作用能等。

TATB 和 KH5501 单个分子及 KH5501+TATB 混合体系的优化构型如图 2 所示。经对三种优化构型作频率振动分析, 结果发现均无负频, 说明了它们分别处于势能面上的极小值点。



**Scheme 2** Optimized geometries of TATB, KH5501 and their mixture KH5501+TATB as well as their atomic numbering and inter-molecular distances

利用 Materials Studio 软件包中的 Dmol<sup>3</sup> 程序, 采用 LDA/PW 方法和 DND 基组, 数字积分采用 Dmol<sup>3</sup> 程序中 FINE 水平的缺省值, 能量、受力和位移收敛标准分别为  $1.0 \times 10^{-5}$  a. u.、 $2.0 \times 10^{-2}$  a. u./nm 和  $5.0 \times 10^{-4}$  nm, 原子轨道空间计算设置为 0.4 nm。所有计算在 Pentium IV 1.6 G 的电脑完成。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 分子几何构型

图 2 给出了全优化构型及分子间距离。由图 2 所示的分子间距可知: 构型 III 中存在 H(41)⋯O(21)、

H(42)⋯O(14)、H(33)⋯O(17) 和 H(38)⋯C(1) 分子间氢键, 构型 IV 中存在 H(42)⋯O(21)、H(43)⋯O(14) 和 H(41)⋯O(18) 分子间氢键, 构型 V 中存在 H(34)⋯O(22)、H(34)⋯N(9) 和 H(33)⋯O(21) 分子间氢键。其中, TATB 硝基上的氧原子与硅烷偶联剂羟基上的氢原子间的氢键键长均较短, 且数目多, 表明两分子间的相互作用主要是 TATB 硝基上的氧原子与硅烷偶联剂羟基上的氢原子间的氢键作用, 这与实验预测结果一致<sup>[7]</sup>。

由于 TATB 分子几何构型直接关系到炸药的稳定性以及与粘结剂的粘结性能, 故有必要考查硅烷偶联

剂对 TATB 分子几何构型的影响。表 1 给出了 TATB 几何构型的全优化键长、键角及其二面角。由表 1 可见, TATB 硝基上的 C—NO<sub>2</sub> 键均缩短, 构型Ⅲ、构型Ⅳ和构型Ⅴ分别平均缩短 0.0017, 0.0027, 0.0016 nm。由于 C—NO<sub>2</sub> 键是热解引爆优先断裂键, 其键长的缩短, 有利于增强 TATB 的冲击稳定性; 在构型Ⅲ、构型Ⅳ和构型Ⅴ中, TATB 硝基上的 N—O 键长均伸长, 平均伸长 0.00327, 0.00755, 0.00182 nm, 这可能是由于 TATB 与 KH5501 分子间氢键造成的。比较以上数据发现, 构型Ⅳ中的 C—NO<sub>2</sub> 键与 N—O 键变化最大, 这应由构型

Ⅳ中分子间氢键键长较短, 作用较强造成的。

另外, 由表 1 中键角可见, 硅烷偶联剂破坏了 TATB 分子的对称性结构, 由二面角数据可见, 偶联剂破坏了 TATB 分子的平面结构, TATB 分子的对称性与平面结构的破坏, 有利于增强 TATB 分子极性。TATB 分子极性增强, 将有助于增强其与其它分子的粘结性能。因此, 由表 1 数据可知, 硅烷偶联剂对 TATB 还有致钝作用; 硅烷偶联剂破坏了 TATB 分子的对称性与平面结构, 使分子极性增强, 有利于改善与其它分子的粘结性能。

表 1 孤立 TATB 分子及其在混合体系中的几何参数

Table 1 Optimized geometrical parameters of isolated TATB and the mixture KH550+TATB

geomtrical	parameters	atom	I	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
bond length/nm	N—O	R(7-17), R(7-18), R(9-21), R(9-22), R(11-14), R(11-13)	0.1229	0.1215, 0.1228, 0.1220, 0.1221, 0.2210, 0.1221	0.1324, 0.1248, 0.1284, 0.1325, 0.1284, 0.1326	0.1248, 0.1248, 0.1246, 0.1247, 0.1247, 0.1247
		R(8-19), R(8-20), R(10-23), R(10-24), R(12-15), R(12-16),	0.0978	0.0975, 0.0974, 0.0971, 0.0976, 0.0975, 0.0975	0.1039, 0.1042, 0.1039, 0.1042, 0.1039, 0.1042	0.1042, 0.1044, 0.0961, 0.0996, 0.0143, 0.0142
	C—C	R(1-2), R(2-3), R(3-4), R(4-5), R(5-6), R(6-1),	0.1368	0.1350, 0.1349, 0.1348, 0.1350, 0.1351, 0.1351	0.1423, 0.1424, 0.1423, 0.1423, 0.1422, 0.1423	0.1435, 0.1334, 0.1432, 0.1434, 0.1431, 0.1434
		C—NO <sub>2</sub>	0.1425	0.1405, 0.1405, 0.1405	0.1398, 0.1397, 0.1399	0.1049, 0.1406, 0.1410
bond angle/(°)	O—N—O	A(18-7-17), A(21-9-22), A(13-11-14)	118.431	119.172, 118.489, 118.811, 118.868, 118.472	118.811, 118.868, 118.897	118.492, 118.524, 118.310
	H—N—H	A(19-8-20), A(23-10-24), A(15-12-16),	124.216	119.166, 118.398, 120.598, 120.371, 120.793	120.598, 120.371, 120.393	129.809, 129.625, 129.837
dinedral angle /(°)	O—N—C—C	D(17-7-1-6)	0	30.736	23.473	0.113
	H—N—C—C	D(20-8-2-1)	0	11.221	38.278	1.392

### 3.2 原子静电荷

表 2 示出了 TATB 分子与 KH5501 作用前后 TATB 分子上的原子静电荷。由表 2 可见, 在构型Ⅲ、构型Ⅳ和构型Ⅴ中, TATB 分子分别从 KH5501 处得到 0.043, 0.451, 0.038e, TATB 和 KH5501 间发生的较大电荷转移, 其中, 构型Ⅳ, TATB 分子得电子最多。这说明偶联剂与 TATB 间存在键合作用, 其中构型Ⅳ键合作用最强; 另外, 还发现 TATB 分子硝基上的氧原子(O)与其相连的氮原子(N)间也发生了较大的电荷转移, 构型Ⅲ、构型Ⅳ和构型Ⅴ分别平均转移 0.149, 0.237, 0.225 e, 其中构型Ⅳ转移电荷最多。

因此, 原子的静电荷也说明了硅烷偶联剂与 TATB 间存在键合作用, 其中构型Ⅳ最突出。构型Ⅳ分子间电荷转移最多, 分子内原子间电荷转移也最多。这说明了构型Ⅳ键合作用最大。

### 3.3 前线轨道分析

表 3 给出了孤立 TATB 分子和 KH5501+TATB 混合体系的前线轨道能级及其差值。由表 3 可见, 构型Ⅳ最高电子占有轨道(HOMO)能级升高, 且变化最大, 这说明构型Ⅳ给电子能力最强, 最易失去电子, 最易与其它分子成键。由表 3 还发现, 构型Ⅳ的能级差最小, 这说明构型Ⅳ的反应活性最强。

### 3.4 分子间相互作用能

表 4 给出混合体系三种优化构型的分子间相互作用能, 它们由大到小顺序为 IV > III > V, 即构型 IV 分子间的相互作用能最大, 构型 III 次之, 构型 V 最小。

由分子间相互作用能, 再结合上述分子间氢键数目、键长分析, 以及原子静电荷与前线轨道分析可知,

表 2 孤立与混合体体系中 TATB 分子上的原子静电荷

Table 2 Atomic net charge of isolated TATB and the mixture

atom	I	III	IV	V
O(14, 15, 17, 18, 21, 22)	-0.621	-0.444, -0.498, -0.465, -0.458, -0.531, -0.439,	-0.432, -0.340, -0.339, -0.432, -0.337, -0.427	-0.398, -0.393, -0.399, -0.399, -0.392, -0.395
H(15, 16, 19, 20, 24, 23)	0.470	0.501, 0.495, 0.498, 0.503, 0.497, 0.498	0.418, 0.402, 0.419, 0.402, 0.405, 0.418	0.449, 0.451, 0.449, 0.449, 0.450, 0.449
N(9, 11, 7)	0.929	0.736, 0.738, 0.746	0.257, 0.259, 0.251	0.371, 0.371, 0.369
N(8, 10, 12)	-1.059	-0.973, -0.973, -0.983	-0.731, -0.731, -0.732	-0.747, -0.743, -0.744
C(1, 3, 5)	0.043	-0.024, -0.009, -0.009	0.023, 0.022, 0.022	-0.066, -0.033, -0.013
C(2, 4, 6)	0.388	0.186, 0.177, 0.188	0.229, 0.231, 0.234	0.287, 0.311, 0.273

表 3 孤立 TATB 分子与 KH5501+TATB 混合体系的前线轨道能量及其差值

Table 3 The frontier orbital energies and their differences of isolated TATB molecule and the KH5501+TATB mixed systems a. u.

configuration	$E_{\text{HOMO}}^{1)}$	$E_{\text{LUMO}}^{2)}$	$\Delta E^{3)}$
I	-0.3201	-0.1816	0.1385
III	-0.3481	-0.2208	0.1273
IV	-0.2182	-0.1469	0.0713
V	-0.2381	-0.1518	0.0863

Note: 1) HOMO, highest occupied molecular orbital; 2) LUMO, lowest unoccupied molecular orbital; 3)  $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ .

表 4 利用密度泛函理论 LDA/PW 法得到的分子间相互作用能

Table 4 Calculated intermolecular interactions by ab initio LDA/PW method

configuration	$E_{\text{total}}^{1)}/\text{a. u.}$	$\Delta E^{2)}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
TATB	-1004.518970	
KH5501	-686.847031	
III	-1691.383911	-47.023
IV	-1691.389604	-61.970
V	-1691.380936	-39.212

Note: 1) Total energy of calculated system;

2)  $\Delta E = E_{\text{system(TATB+KH5501)}} - E_{\text{isolate TATB}} - E_{\text{isolate KH5501}}$ .

## 4 结论

(1) 通过 TATB 分子几何参数的理论值与实验值

TATB 与 KH5501 分子间的相互作用主要是 KH5501 羟基上的氢与 TATB 硝基上的氧之间形成的氢键作用。因此, 综上所述, 硅烷偶联剂是通过 KH5501 羟基上的氢与 TATB 硝基上的氧之间形成的氢键作用改善了 TATB 的粘结性能和 TATB 的界面性质。这与实验的预测结果<sup>[7]</sup>相一致。

的比较, 以及硅烷偶联剂与 TATB 相互作用机理的理论计算结果与实验预测结果的一致性, 说明利用密度泛函理论 LDA/PW 方法研究硅烷偶联剂与 TATB 的混合体系是可靠的。

(2) TATB 与 KH5501 分子间的相互作用改变了 TATB 分子的平面结构, 有利于减弱 TATB 分子内的氢键作用, 增强 TATB 的表面张力; 同时, TATB 与 KH5501 分子间的相互作用使得 TATB+KH5501 混合体系的前线轨道能量差降低, 即使得 TATB 分子易与外来分子发生作用; 上述作用均可改善 TATB 对粘结剂的粘结性能。

(3) TATB 与 KH5501 分子间的相互作用使得 TATB 分子的 C—NO<sub>2</sub> 键长缩短, 说明在 TATB 中引入 KH5501 偶联剂, 有利于增强 TATB 炸药的冲击稳定性。

(4) 分子间的相互作用主要是 KH5501 羟基上的氢与 TATB 硝基上的氧之间形成的较强的氢键作用。这一计算结果与实验上的预测结果一致, 即硅烷偶联剂与 TATB 间的相互作用机理是 KH5501 羟基上的氢和 TATB 硝基上的氧之间形成的氢键作用改善了 TATB 的表面性质。

### 参考文献:

- [1] Sharma J, Garrett W L, Owens F J, et al. X-ray photoelectron study of electronic structure, ultraviolet, and isothermal decomposition of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene[J]. *J Phys Chem*, 1982, 86(9): 1657-1661.
- [2] Allen H C. Bonding agent for nitramines in rocket propellants

- [R]. 4389263; 1983.
- [3] Kincaid J F, Reed R. Bonding agent for HMX [R]. 4350542; 1982.
- [4] 姬广富. TATB 表面状态及偶联剂在粘结 TATB 中的应用研究 [D]. 成都: 四川大学, 1996.  
JI Guang-fu. The surface state of TATB and application study of using of coupling agents in adhesive of TATB [D]. Chengdu: Sichuan university, 1996.
- [5] Martin E C, Yee R Y. Effect of surface interactions and mechanical properties of PBXs on explosive sensitivity [R]. NWC-TP-6560; 1984.
- [6] 刘学涌, 常昆, 王蓓. 偶联剂对 TATB 造型粉表面性质及力学性能的影响 [J]. 合成化学, 2003, 11(5): 413-416.  
LIU Xue-yong, CHANG Kun, WANG Lin. Influence of coupling agents on surface properties and mechanical properties of TATB molding powder [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2003, 11(5): 413-416.
- [7] 刘佳林, 张文传, 姬广富, 等. 偶联剂与 TATB 相互作用机理的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(4): 131-133.  
LIU Gui-lin, ZHANG Wen-chuan, JI Guang-fu, et al. Study on coupling mechanism between coupling agent and TATB [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2001, 17(4): 131-133.
- [8] LI Jin-shan, XIAO He-ming, DONG Hai-shan. Intermolecular interactions of TATB with difluoromethane and polyvinylidene fluoride [J]. *Acta Chim Sinica*, 2001, 59(5): 653-658.
- [9] XIAO He-ming, LI Jin-shan, DONG Hai-shan. A quantum-chemical study of PBX: intermolecular interactions of TATB with  $\text{CH}_2\text{F}_2$  and with linear fluorine-containing polymers [J]. *J Phys Org Chem Phys*, 2001, 14(9): 644-469.
- [10] 肖鹤鸣, 陈兆旭. 四唑互变异构反应的密度泛函理论 (DFT) 研究 [J]. 化学学报, 1999, 57(11): 1206-1212.  
XIAO He-ming, CHEN Zhao-xu. Theoretical study on tautomerization with density functional theory (DFT) [J]. *Acta Chim Sinica*, 1999, 57(11): 1206-1212.
- [11] Delley B. Analytic energy derivatives in the numerical local-density-functional approach [J]. *J Chem Phys*, 1991, 94(11): 7245-7250.
- [12] 张朝阳, 舒远杰, 王新锋, 等. 呋咱及其自由基结构和性质的理论研究 [J]. 含能材料, 2004, 12(4): 222-226.  
ZHANG Cao-yang, SHU Yuan-jie, WANG Xin-feng, et al. Theoretical study on structures and properties of furazan and its radicals [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(4): 222-226.

## Theoretical Study on Intermolecular Interactions and Coupling Mechanism between Coupling Agent and TATB

ZHANG Yan-li<sup>1,2</sup>, JI Guang-fu<sup>3</sup>, CHANG Lan<sup>1,2</sup>

(1. Engineering and Technical College of Chengdu University of Technology, Leshan 614000, China; 2. Southwestern Institute of Physics, Chengdu 610041, China; 3. Laboratory for Shock Wave & Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, Mianyang 621999, China)

**Abstract:** The intermolecular interactions between  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane (KH5501) and TATB were theoretically studied using the density functional theory LDA/PW method and the three optimized geometries of the mixture of KH5501 and TATB were obtained. By analyses of bond length and bond angles of TATB before and after mixing with KH5501, It is found that the coupling agent KH5501 changes the structure of TATB in two ways: the bond length of C—NO<sub>2</sub> bond is shortened, and accordingly, the impact sensitivity decreases. In another side the planar structure of TATB is destroyed and accordingly, the molecular polarity of TATB is enhanced. The analyses of the frontier orbitals of TATB show that, the interaction between KH5501 and TATB, make the gaps of frontier orbitals become narrower, thereby the thermostability as well as the photostability of TATB is debased, and the reaction activity of TATB is enhanced. Through the comparison of the calculation results between three optimized geometries, the results indicate that the bond length of N—O bond of TATB all get longer, particularly, the IV geometry gets longest. Although the electron transfer between TATB and KH5501 occur, the IV geometry transfers largest. Meanwhile, compared with other geometries, there is the largest energy of the molecular interaction in IV geometry. For mentioned above reasons, it is concluded that the IV geometry is of the largest stability among the three geometries, and the main bonding between TATB and KH5501 in IV geometry is the hydrogen bond interactions formed between the hydrogen atom in the hydroxide of KH5501 and the oxygen atom in the nitric of TATB. It is the hydrogen bond interactions, formed between the hydrogen atom in the hydroxide of KH5501 and the oxygen atom in the nitric of TATB, that improve the binding and the interfacial properties of TATB, which is consistent with the experimental results.

**Key words:** intermolecular interaction; coupling mechanism; LDA/PW method; TATB; silane coupling agent

**CLC number:** TJ55; O641.12<sup>+</sup>1

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.02.006