

文章编号: 1006-9941(2012)04-0459-06

硼酸酯键合剂分子结构及其与 RDX 晶面相互作用的理论研究

崔瑞禧^{1,2}, 张 炜¹

(1. 国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073; 2. 航天科工集团江河化工厂, 湖北 远安 444200)

摘 要: 运用量子化学方法计算了 5 种硼酸酯键合剂(BEBA)的分子结构和分子轨道,发现 5 种 BEBA 分子硼原子所处空轨道的能级较高。利用晶面吸附模型和分子动力学方法研究了上述键合剂与 RDX(210)、RDX(200)晶面之间的相互作用能,发现键合剂在不同 RDX 晶面上的结合模式不同且具有选择性。键合剂与 RDX(200)晶面的结合能大于其与 RDX(210)晶面的结合能。BEBA_1 和 BEBA_2 能够在两个晶面上获得较好的结合能力。BEBA_5 在 RDX(210)和 RDX(200)晶面上相对结合能力相反,即在 RDX(210)/BEBA_5 中结合最好。推测由于 RDX(200)晶面最表层氧原子含量相对较少,有利于甲酰丙酮基上的羰基与 RDX 上的 NO₂ 产生诱导效应,产生很强的结合作用,抵消并补偿了由于 BEBA_5 中胺氮负电荷减少而造成结合能的降低。

关键词: 物理化学; 硼酸酯; 键合剂; RDX 晶面; 键合机理

中图分类号: TJ55; V512.3; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.04.017

1 引 言

键合剂是复合推进剂中用于改善粘合剂和固体颗粒之间界面作用的化合物。键合剂的种类很多,主要有醇胺、钛酸酯、有机硅烷、硼酸酯、氮丙啶等小分子键合剂^[1-2];海因/三嗪等复配键合剂^[3];海因基高分子^[4]、含不同取代的三聚氰酰聚醚醇、三聚异氰脲聚醚、中性聚合物^[5-6]等大分子键合剂。

不同的固体填料与粘合剂体系,使用的键合剂分子结构也不同^[7]。比如, *N,N'*-双(2-叠氮乙基)草酰胺作为 HMX 的键合剂^[8]。硼酸酯类键合剂主要用于改善硝胺复合推进剂的高低温力学性能^[9]。硼酸酯键合剂中 B 原子的 sp^2 杂化轨道能与 RDX 中电子供体(如 N 原子)形成稳定的配合物,有利于硼酸酯结合在硝胺颗粒上。此外,该类键合剂分子结构中还含有羟基,使其能与固化剂反应进入粘合剂网络,在硝胺颗粒表面形成高模量层。

AP/RDX/Al/HTPB 推进剂中硝胺开发设计的硼酸酯类键合剂已被证明具有良好的抗硝胺脱湿能力,可有效改善了该类推进剂的力学性能^[9-11]。由于对

其键合作用机理的认识还不够,需要从分子层次上来研究键合剂的结构、分子轨道及其与 RDX 的界面相互作用等问题。为此,本研究通过理论计算,探讨了 5 种新研制的硼酸酯键合剂分子结构及其与 RDX 键合作用机理。从硼酸酯的分子构象入手,计算了分子轨道;再通过分子动力学模拟计算硼酸酯键合剂与 RDX 两种晶面的结合能,分析了键合作用机理。

2 硼酸酯键合剂的结构特征

一些传统键合剂如 MAPO 等对 AP/HTPB 复合推进剂体系有效,但对 RDX/HTPB 界面却无效。在四组元推进剂中键合剂不仅要与硝胺、AP 等键合,而且还需要与固化剂反应成为粘合剂的一部分。为了提高键合剂的综合应用性,在 AP/RDX/Al/HTPB 推进剂中考虑应用硼酸酯类键合剂^[9-10]。这种键合剂分子中的羟基能与异脲酸酯反应,形成的强极性—CONH 官能团又可以与 RDX 中的 NO₂ 基团形成氢键;此外,在理论上硼酸酯中 B 原子的 sp^2 杂化轨道能与 RDX 中电子供体硝胺基团形成稳定的络合物,有利于硼酸酯包覆在硝胺颗粒上。本课题组设计并合成的 5 种硼酸酯键合剂分子均具有双硼酸酯结构,旨在加强 B 原子与 RDX 相互作用的研究。5 种硼酸酯键合剂结构如图 1 所示,其特征取代基见表 1。

收稿日期: 2012-04-23; 修回日期: 2011-05-20

作者简介: 崔瑞禧(1962-),男,博士生,研究员,主要从事推进剂配方研究
通讯联系人: 张炜(1962-),男,教授,主要从事推进剂配方研究。

e-mail: wzhang_nudt@nudt.edu.cn

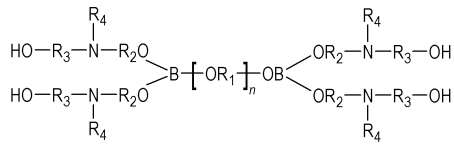


图1 硼酸酯键合剂的分子结构图(图中 R_1 、 R_2 和 R_3 均为烷基)

Fig. 1 Molecular structure of borate ester bonding agent (R_1 , R_2 and R_3 are alkyls)

表1 硼酸酯键合剂的特征取代基

Table 1 Characteristic groups of borate ester bonding agent

bonding agent	BEBA_1	BEBA_2	BEBA_3	BEBA_4	BEBA_5
R_4	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$-\text{C}(\text{H}_2)\text{CN}$	$-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2$

3 模型构建和模拟计算方法

3.1 RDX 晶面模型及表面粘附模型

RDX 的实验数据^[12]表明, RDX 的主要晶面为 (210) 和 (200)。在分子模拟过程中, 选取这两个有代表性、且所占晶面比例较大的晶面进行研究。RDX 晶胞的初始结构由实验数据获得, 在此基础上切割构建 RDX (210) 和 RDX (200) 晶面, 然后再构建 RDX 切面超晶胞(图 2)。RDX (210) 和 RDX (200) 晶面的切割厚度均为 2.0 nm。硼酸酯键合剂与 RDX 晶胞的界面模型构建方法为: 首先建立 BEBA_1 ~ 5 无定型模型截面, 然后将 RDX 晶面和 BEBA 分子构建为上下两层的表面粘附模型 (RDX (210)/BEBA 和 RDX (200)/BEBA 相互作用模型), 经过分子动力学 (MD) 过程弛豫得到界面模型。建模使用了 Material Studio 软件的 Visualizer 模块。

3.2 模拟计算方法

对 5 种键合剂的构象搜索采用的是退火分子动力学方法。在 300 ~ 3000 K 温度范围内进行 100 次退火循环 (共 10^5 步), NVT 系综和 Nosé 热浴。对退火分子动力学每次循环所获得的结构都进行能量优化, 选取能量最低的作为量化计算的初始结构和 MD 模拟的分子结构。使用杂化电子密度泛函 B3LYP (Becke 三参数交换函数与 Lee-Yang-Parr 相关函数) 结合 3-21G(d) 基组对所获得的初始结构进行量化计算。计算在 Gaussian 03 程序上完成^[13]。

在模拟相互作用能的过程中, 由于键合剂一般只

同 RDX 表面的分子发生相互作用, 所以在模拟相互作用能的过程中, 固定 RDX 下层分子坐标仅保留上面一层分子进行分子动力学弛豫过程。分子动力学过程采用 Dreiding 力场, NVT 系综、Nosé 热浴, 时间步长 1 fs, 在 298K 下完成。对体系分配 Q_{eq} 电荷^[14], 库仑非键相互作用使用 Ewald 加和法, 范德华相互作用采用原子加和法, 截断半径为 1.25 nm。对分子动力学平衡后模型结构进行单点能计算, 分析界面之间的相互作用能大小, 在单点能计算过程中解除固定的原子坐标, 具体的计算公式为:

$$\Delta E_{\text{inter}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{RDX}} + E_{\text{BEBA}}) \quad (1)$$

式中, ΔE_{inter} 为相互作用能; E_{total} 为 RDX/BEBA 体系的能量; E_{RDX} 为 RDX 体系的能量; E_{BEBA} 为 BEBA 的能量; 定义 BEBA/RDX 之间的结合能为 $E_{\text{bind}} = -E_{\text{inter}}$ 。

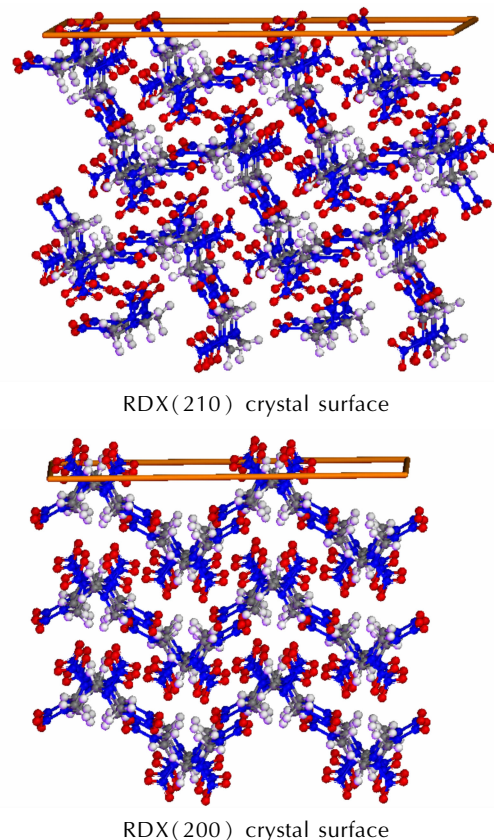


图2 RDX(210)和 RDX(200)晶面

Fig. 2 RDX supercells with (210) and (200) crystal surface

4 模拟计算结果

4.1 硼酸酯键合剂分子结构及分子轨道

运用退火分子动力学方法获得了 5 种硼酸酯键合剂分子的稳定构象如图 3 所示。

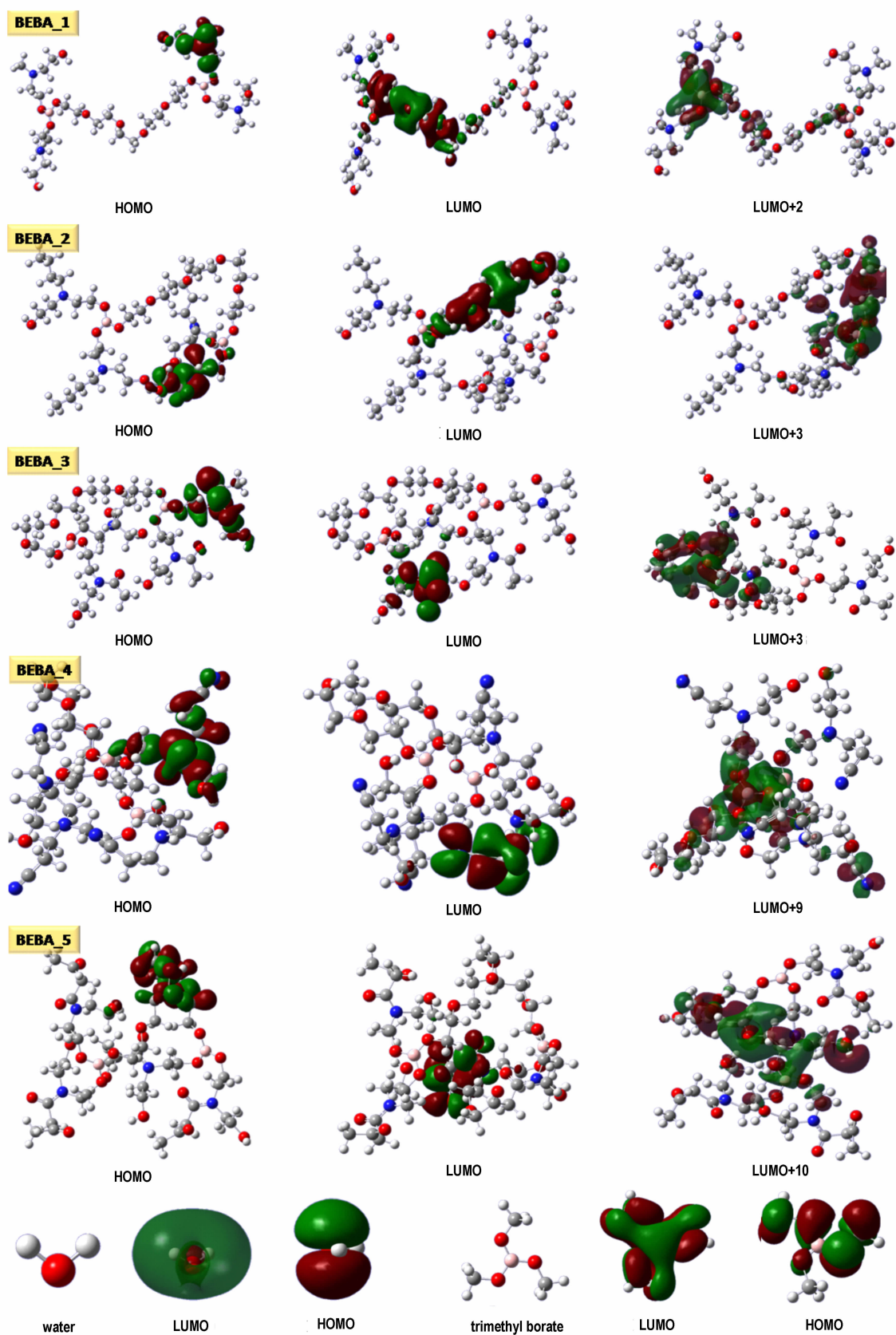


图 3 硼酸酯、水和硼酸甲基最稳定构象以及它们的 HOMO 和 LUMO 图

Fig. 3 Most stable conformation of borate esters, water and trimethyl borate and their HOMO and LUMO images

由图3可以看出, BEBA_2和BEBA_5分子侧链上含有较大基团, 会造成内旋转困难, 使分子柔性变差; 而BEBA_1和BEBA_3柔性较好, 预测有利于消除推进剂拉伸过程中在填料与基体界面的应力集中。BEBA_1和BEBA_2轨道能隙较大(分别为7.08和6.25 eV), 说明它们具有相对较好的电子稳定性。5种键合剂BEBA_1、BEBA_2、BEBA_3、BEBA_4和BEBA_5的偶极矩依次为5.37、6.65、11.89、11.97和7.88 Debye。偶极矩较大说明其极性大。较大的偶极矩会产生较大的极化率, 使得分子诱导力增强, 有利于键合作用。因此, 预计BEBA_4、BEBA_3和BEBA_5与RDX之间有较强的键合作用。

硼酸酯键合剂理论上可以通过硼原子的 $2p$ 空轨道与推进剂填料分子的负电性基团产生络合相互作用。对比BEBA分子和硼酸甲酯的HOMO和LUMO轨道图可以看出, 这种作用对小分子硼酸酯更容易实现, 相对于本文研究对象——双硼酸酯键合剂而言, 小分子硼酸酯的最低未占据分子轨道(LUMO)更容易处于硼原子位置处。但是小分子硼酸酯会出现类似于烷基钛酸酯的水解问题。设计合成的大分子硼酸酯键合剂通过提高硼原子所处空轨道的能级(如图3中BEBA_1的LUMO+2轨道), 不仅降低了 H_2O 的最高占据轨道(HOMO)进攻B的几率, 同时也一定程度上降低了BEBA与RDX形成复合相互作用的几率。但双硼酸酯键合剂结构有利于改善BEBA与RDX之间的相互作用。

图3表明5种硼酸酯键合剂中硼酸酯基团所处最低空轨道的能级均比较高, 不利于硼酸酯中硼的空轨

道与 H_2O 产生作用。此外, 预计与硝胺分子相互作用也主要以范德华、静电和氢键相互作用为主。因此, 可以通过分子模拟来研究硼酸酯键合剂与RDX之间的相互作用机理。

4.2 硼酸酯键合剂与RDX不同晶面的结合能

采用分子动力学模拟方法, 研究了5种键合剂分别与RDX(210)、RDX(200)晶面的相互作用能。图4分别为5种硼酸酯键合剂与RDX(210)晶面的结合模型。键合剂与RDX(200)晶面的结合模型类似, 本文不再赘述。从图4可以看出, 经过分子动力学弛豫平衡之后, 硼酸酯能够很好地粘附在RDX表面上。

表2和表3分别给出了RDX(210)和RDX(200)晶面与硼酸酯结合的相互作用能。结果表明, 5种硼酸酯键合剂对RDX都有键合作用; 相互作用能主要来自范德华力和静电相互作用; 整个体系都存在氢键相互作用但贡献较小。相比小分子硼化物(如 BH_3 、 BF_3 等)与硝胺中 NO_2 上的O形成的 $B\cdots O$ 强相互作用, 本文键合剂的大分子柔性结构使空间位阻增加, 从而增大了 $B\cdots O$ 距离, 一定程度上降低了 $B\cdots O$ 相互作用。

硼酸酯键合剂BEBA_1与RDX(210)晶面结合最好, BEBA_5与RDX(210)晶面结合能力一般。所有RDX(210)/BEBA结合模型中静电相互作用能都大于范德华相互作用能。RDX(210)/BEBA结合的总键合能力顺序为RDX(210)/BEBA_1 > RDX(210)/BEBA_4 \approx RDX(210)/BEBA_2 > RDX(210)/BEBA_3 > RDX(210)/BEBA_5。

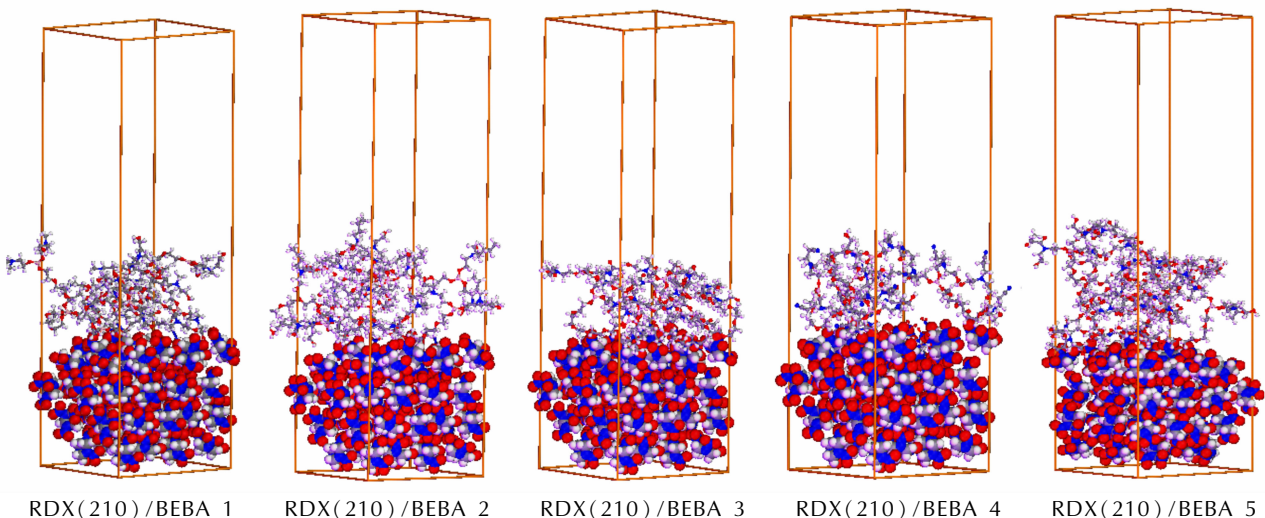


图4 RDX(210)面与五种键合剂的结合模型

Fig. 4 Bonding models for RDX(210) surface and five bonding agents

表 2 硼酸酯键合剂在 RDX(210) 面上的结合能

Table 2 Binding energy for five BEBAs on the surface of RDX (210) surface $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

binding system	ΔE_{inter}	ΔE_{es}	ΔE_{vdW}	$\Delta E_{\text{H_bond}}$	ΔE_{bind}
RDX(210)/BEBA_1	-796.76	-451.04	-325.31	-20.42	796.76
RDX(210)/BEBA_2	-761.40	-472.04	-262.25	-27.07	761.40
RDX(210)/BEBA_3	-711.78	-406.22	-288.44	-17.11	711.78
RDX(210)/BEBA_4	-769.23	-466.77	-274.68	-27.78	769.23
RDX(210)/BEBA_5	-591.78	-365.47	-210.87	-15.44	591.78

Note: E_{inter} means interaction energy, define E_{bind} as binding energy ($E_{\text{bind}} = -E_{\text{inter}}$); E_{elec} , E_{vdW} and $E_{\text{H_bond}}$ mean electrostatic interaction energy, Van der Waals interaction energy and H_bond interaction energy.

表 3 硼酸酯键合剂在 RDX(200) 面上结合能

Table 3 Binding energy for five BEBAs on the surface of RDX (200) surface $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

binding system	ΔE_{inter}	ΔE_{es}	ΔE_{vdW}	$\Delta E_{\text{H_bond}}$	ΔE_{bind}
RDX(200)/BEBA_1	-935.88	-542.96	-359.87	-33.01	935.88
RDX(200)/BEBA_2	-1012.19	-602.87	-374.09	-35.23	1012.19
RDX(200)/BEBA_3	-912.95	-556.60	-346.14	-10.21	912.95
RDX(200)/BEBA_4	-824.33	-460.20	-333.93	-30.21	824.33
RDX(200)/BEBA_5	-1052.02	-615.59	-419.19	-17.20	1052.02

BEBA_1 和 BEBA_2 连接的 R4 是供电子烷基,使硼酸酯键合剂分子中胺氮的负电荷增加,在诱导作用下增大了 RDX 分子上 NO_2 上 O 和 N 之间的电荷差异,提高了彼此之间的相互作用能对结合能的贡献。虽然 BEBA_2 中正丁基给电子能力比 BEBA_1 中甲基强,但空间位阻效应降低了其相互作用。硼酸酯 BEBA_3 和 BEBA_5 中 R_4 分别为吸电子的乙酰基和甲酰丙酮基,使胺氮的负电性减小,造成 $\text{O} \cdots \text{N}$ 相互极化作用减小,降低了 NO_2 与胺氮之间相互作用能对总结合能的贡献;但有利于 B 原子空轨道与 RDX 负电性基团形成配位键的几率。BEBA_4 虽然与 RDX 分子中 $\text{N} \cdots \text{O}$ 相互作用降低,但 RDX 分子中 NO_2 上 O 的电负性大于 BEBA_4 中 CN 基上的 N,腈基与 NO_2 基团发生诱导效应使相互作用增强。所以 RDX (210)/BEBA_4 也有较大的结合能。

对比表 2 和表 3 结果表明,BEBA 与 RDX(200) 晶面的结合能大于其与 RDX(210) 晶面的结合能,说明硼酸酯键合剂在 RDX 晶面上的键合作用具有选择性;RDX(200)/BEBA 相互作用中氢键的贡献同 RDX (210)/BEBA 相互作用中的基本相同,且都为不是主要贡献项。氢键主要都是 RDX 晶面上 NO_2 与硼酸酯上 OH 基团形成的 $\text{ONO} \cdots \text{HO}$ 键;相互作用能也都主要来自非键相互作用中的静电相互作用和范德华相

互作用。硼酸酯键合剂与 RDX(200) 晶面结合能顺序为 $\text{RDX}(200)/\text{BEBA}_5 > \text{RDX}(200)/\text{BEBA}_2 > \text{RDX}(200)/\text{BEBA}_1 > \text{RDX}(200)/\text{BEBA}_3 > \text{RDX}(200)/\text{BEBA}_4$ 。

即 BEBA_5 和 BEBA_2 键合能力较好。BEBA_5 在 RDX(210) 和 RDX(200) 晶面上的相对结合能差异很大。RDX(200)/BEBA_5 体系中结合能最大,推测是由于 RDX(200) 晶面最表层氧原子含量 ($6.5 \text{ 个}/\text{nm}^2$) 比 RDX(210) 晶面最表层氧原子含量 ($10 \text{ 个}/\text{nm}^2$) 少,有利于甲酰丙酮基上有两个羰基对 RDX 上的 NO_2 基团产生诱导效应,产生强的结合作用,抵消并补偿了因 BEBA_5 中胺氮负电荷减少而降低的结合能。此外,甲酰丙酮基较大的空间位阻也使得 RDX (200)/BEBA_5 之间的相互作用更多地来自羰基与 NO_2 之间的诱导相互作用。由此可见,在 RDX (210)/BEBA_5 体系中,RDX(210) 晶面最表层过多氧原子不利 BEBA_5 中的羰基与其作用,同时由于 BEBA_5 中胺氮负电荷减少,碱性变弱,造成了结合能的降低。所以,在应用硼酸酯键合剂键合硝胺过程中,不仅要考虑键合剂的取代基、空间位阻的影响,还要考虑硝胺晶面结构特征的影响。

5 结 论

通过对 5 种硼酸酯键合剂分子结构、分子轨道的理论计算,以及运用分子动力学方法对其与 RDX(210) 和 RDX(200) 晶面相互作用的研究,得到以下结论:

(1) 5 种 BEBA 分子硼原子所处空轨道的能级较高,不利于硼酸酯中硼的空轨道与 H_2O 和与硝胺分子产生很强的化学作用。双硼酸酯键合剂结构有改善硼酸酯与 RDX 的键合作用。键合剂与 RDX 的键合作用以范德华和静电相互作用为主。

(2) BEBA 与 RDX(200) 晶面的结合能大于其与 RDX(210) 晶面的结合能,BEBA 分子与 RDX 晶面相互作用具有选择性。总体上,BEBA_1、BEBA_2 与 RDX 晶面的键合作用较强。

(3) BEBA_5 在 RDX(210) 和 RDX(200) 晶面上的结合能力相反。在 RDX(200)/BEBA_5 中结合最好,推测是因 RDX(200) 晶面最表层氧原子含量比 RDX(210) 晶面最表层氧原子含量少,有利于甲酰丙酮基上有两个羰基对 RDX 上的 NO_2 基团产生诱导效应,产生强的结合作用,抵消并补偿了因 BEBA_5 中胺氮负电荷减少而降低的结合能。而 RDX(210)/BEBA_5 体系中,RDX(210) 晶面最表层过多氧原子不利于 BEBA_5 与其作用。

参考文献:

- [1] 王一颖, 邱刚. 键合剂 1,1'-(1,3-苯二羰基)双-2-甲基氮丙啶的热行为[J]. 推进技术, 2001, 22(3): 258-260.
WANG Yi-ying, QIU Gang. Thermal behavior of bonding agent 1, 1'-(1, 3-phenylenediacarbonyl) bis-2-methyl-aziridine [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2001, 22(3): 258-260.
- [2] Gercel B O, Üner D O, Pekel, et al. Improved adhesive properties and bonding performance of HTPB-based polyurethane elastomer by using aziridine-type bond promoter[J]. *J Appl Polym Sci*, 2001, 80, 806-814.
- [3] 李江存, 焦清介, 任慧, 等. 海因/三嗪类复合键合剂包覆黑索今的研究[J]. 含能材料, 2008, 16(1): 56-59.
LI Jiang-cun, JIAO Qing-jie, REN Hui, et al. RDX coated with hyantoin/triazines composite bonding agent[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(1): 56-59.
- [4] 王延铭, 贾秀兰, 孙翔宇, 等. 几种 5,5-二甲基海因高分子键合剂的合成及其性能研究[J]. 内蒙古科技大学学报, 2007, 26(4): 362-364.
WANG Yan-ming, JIA Xiu-lan, SUN Xiang-yu, et al. The synthesis of several macromolecule bonding agents containing 5,5-dimethyl hydantoin and the study on their properties[J]. *Journal of Inner Mongolia University of Science and Technology*, 2007, 26(4): 362-364.
- [5] 王北海. 中性聚合物键合剂的分子设计和合成[J]. 推进技术, 1995, 16(4): 71-76.
WANG Bei-hai. Molecular design and synthesis of neutral polymeric bonding[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1995, 16(4): 71-76.
- [6] 雷贝, 邓剑如, 陈浪, 等. NPBA 的水分散聚合研究[J]. 火炸药学报, 2008, 31(1): 60-63.
LEI Bei, DENG Jian-ru, CHEN Lang, et al. Study on water dispersion polymerization of NPBA [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(1): 60-63.
- [7] 杜磊, 肖金武, 尹瑞康. 高燃速 HTPB/IPDI 推进剂低温力学性能 (II) 界面助剂的设计与应用[J]. 推进技术, 2002, 23(3): 245-248.
DU Lei, XIAO Jin-wu, YIN Rui-kang. Low temperature mechanical properties of high-burning rate HTPB/IPDI propellants [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2002, 23(3): 245-248.
- [8] 董树安, 欧育湘. N,N'-双(2-叠氮乙基)草酰胺的合成及性能[J]. 含能材料, 1997, 5(4): 157-161.
DONG Shu-an, OU Yu-xiang. Synthesis and properties of N,N'-bis(2-azidoethyl) oxalic amide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1997, 5(4): 157-161.
- [9] 彭网大, 王春华, 张仁. 硼化物键合剂在硝酸推进剂中的应用研究[J]. 固体火箭技术, 1990, 13(4): 43-49.
PENG Wang-da, WANG Chun-hua, ZHANG Ren. Study on application of the boron compound bonding agents in the Nitramine propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1990, 13(4): 43-49.
- [10] 崔瑞禧, 张炜, 邓剑如. 硼酸酯键合剂在丁羟四组元推进剂中作用机理研究[J]. 推进技术, 2010, 31(4): 448-451.
CUI Rui-xi, ZHANG Wei, DENG Jian-ru. Mechanism of boric-acid-ester bonding agent in AP/RDX/Al/HTPB propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2010, 31(4): 448-451.
- [11] 白国强, 李晓峰, 陈洛亮. 硼酸酯类键合剂研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006, 4(6): 17-19.
BAI Guo-qiang, LI Xiao-feng, CHEN Luo-liang. Research progress of borate ester bonding agents [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2006, 4(6): 17-19.
- [12] Horst J H, Geertman R M, Van Der Heijden, et al. The influence of a solvent on the crystal morphology of RDX [J]. *J Cryst Growth*, 1999, 198: 773-779.
- [13] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03, Revision B.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- [14] Rappe A K, Goddard W A. Charge equilibration for molecular dynamics simulations [J]. *J Phys Chem*, 1991, 95: 3358.

Theoretical Investigation of the Structures of Borate Esters and Their Bonding Interaction with RDX

CUI Rui-xi^{1,2}, ZHANG Wei¹

(1. College of Aeronautic and Material Engineering, National University of Defence Technology, Changsha 410073, China; 2. State Jianghe Chemical Plant of CASIC, Yuanan 444200, China)

Abstract: Theoretical calculation was used to investigate the molecular structures and orbitals of five BEBA molecules. Relative to trimethyl borate, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) images of five BEBAs (1-5) molecules show that the orbitals do not appear around borate groups, and their energy levels of those unoccupied molecular orbitals around boron atom are higher. Molecular dynamics simulation was performed to investigate the interaction between title borate esters and RDX(210) as well as RDX(210) crystal faces. An obvious binding selectivity of these borate esters on RDX crystal surfaces is found. The binding energies of RDX(200)/BEBAs are higher than that of RDX(210)/BEBA(1-5). The theoretical evaluation for the binding performances of BEBA_1 and BEBA_2 with RDX are good enough, whereas the binding performances of RDX(210)/BEBA_5 and RDX(200)/BEBA_5 are contrary. It is speculated that less oxygen content of the most superficial surface of RDX(200) is benefit of forming induced effects between carbonyl of BEBA_5 and NO₂ in RDX. Such a strong combination between them offsets or even compensates the lowering of binding energy caused by depletion of nitrogen's negative charge on amines.

Key words: physical chemistry; borate ester; bonding agent; RDX surface; binding mechanism

CLC number: Tj55; V512.3; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.04.017