

# 单分子层自组装技术应用于硝酸铵防吸湿的探讨

殷鹏刚 师维仓 张韞宏\* 李前树

(北京理工大学化工与材料学院 北京 100081)

关键词 表面活性剂, 自组装, 硝酸铵, 防吸湿性

中图分类号: O647. 11

硝酸铵既作为固体火箭推进剂和工业炸药的氧化剂, 又是一种重要的农用肥料. 原料来源广泛, 合成简单, 成本低廉, 应用范围广<sup>[1]</sup>. 硝酸铵晶体颗粒具有强烈的吸水性. 当吸收的水分达到硝酸铵质量的 0. 5% ~ 1% 时, 其表面所形成一层硝酸铵的饱和溶液膜, 在颗粒间形成“液桥”, 当失水或发生晶型变化时, “液桥”析出小晶体, 并在颗粒间搭起“盐桥”, 把松散的颗粒紧紧粘结在一起, 形成大块, 进一步加剧吸湿, 形成恶性循环. 有关硝酸铵防吸湿方面曾做过许多研究, 如用表面活性剂对硝酸铵表面进行包覆处理; 用高分子疏水材料包覆硝酸铵; 硝酸铵溶解以后加入添加剂或表面活性剂重结晶处理<sup>[2]</sup>; 硝酸铵熔化以后加入添加剂使其晶体膨化<sup>[3]</sup>; 添加无机盐提高硝酸铵的吸湿点<sup>[4]</sup>等. 这些方法的缺点是改性剂用量太大, 分散不均, 效果不能十分满意.

利用化学键在金属表面自组装, 如硫醇类脂肪分子在 Au 表面以及含吡啶基的分子在 Pt 表面的自组装有许多报道<sup>[5, 6]</sup>. 分子自组装膜可有含特殊端基的长脂链在适当的化学衬底上进行化学吸附来实现单分子层组装, 沈家骢等<sup>[7]</sup>利用库仑力进行分子沉积膜的制备, 也可以得到有序性较好的单层膜结构. 本文利用氢键进行自组装, 基于两点因素考虑, 一是选择与 NH<sub>2</sub> 共轭碱相近的基团, 即 -NH<sub>2</sub>, 这样有利于 NH<sub>2</sub> ····· NH<sub>2</sub><sup>-</sup> R 之间形成更强的氢键, 另一方面选择合适的溶剂以提高硝酸铵晶体与溶剂分子间的界面能. 因此, 通过分子间的氢键、库仑力、极化作用等, 使表面活性剂分子在硝酸铵晶体表面进行自组装, 形成紧密、有序的一层单分子膜, 以探索硝酸铵防吸湿的可能性.

硝酸铵、十八烷基胺、二甲苯, 均为分析纯, 北京化学试剂公司; DGB/20-002 型台式干燥箱, 重庆实验设备厂; 501 型超级恒温水浴, 上海实验仪器厂.

将粒径为 0. 2~ 0. 3 mm (60~ 80 目) 的硝酸铵晶体置于不同浓度的表面活性剂有机溶液中, 在 30 °C 下搅拌 3 h, 过滤, 将样品烘至恒重, 并在恒温恒湿环境 (温度 25. 0 °C, 相对湿度 RH90%) 中测定纯硝酸铵及改性硝酸铵的吸湿率.

## 结果与讨论

吸湿率数据不很直观, 为了便于比较防吸湿效果, 引入相对吸湿率 (改性样品吸湿率与纯硝酸铵样品吸湿率之比), 表 1 列出各改性样品的相对吸湿率结果.

随实验条件的不同, 改性硝酸铵样品的相对吸湿率在 58. 6% ~ 82. 6% 之间, 表明包覆后的样品防吸湿性都有一定程度地提高, 而改性硝酸铵样品 B 的包覆效果最好, 其防吸湿性已接近膨化硝酸铵<sup>[3]</sup>, 但本文研究表面活性剂的质量分数 (0. 02%) 远比膨化硝酸铵<sup>[3]</sup>的小

(0.13%) , 具有潜在的应用前景。

在极稀的溶液中, 表面活性剂分子呈游离态均匀分散在有机溶剂中, 当硝酸铵晶体置于该溶液中时, 表面活性剂分子通过分子间的氢键、库仑力、极化作用等作用力向硝酸铵晶体表面

Tab. 1 Relative moisture-absorption of modified ammonium nitrate

Sample	Octadecylamine / xylene ( $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Moisture-absorption for different time /%					
		2 h	4 h	6 h	8 h	12 h	24 h
A	1.0	73.0	69.1	65.5	60.3	61.6	60.8
B	2.0	69.6	61.6	61.3	58.6	59.8	59.7
C	3.0	82.6	65.1	63.1	59.6	59.4	60.5
D	4.0	72.3	61.7	64.6	59.1	58.9	59.2

\* At  $25^{\circ}\text{C}$  and RH 90% .

聚集, 表面活性剂分子亲水基与硝酸铵晶体结合, 疏水基朝外, 使表面活性剂分子自组装到硝酸铵晶体表面上, 最终形成一层致密的“憎水薄膜”, 阻止了水分子与硝酸铵晶体的接触, 作用过程见图 1。很明显, 为更好地进行自组装, 提高界面能是必要的, 为此我们选用二甲苯这种非极性有机溶剂。

硝酸铵吸湿的主要原因有两个方面。一方面是由于硝酸铵本身是一种易溶于水的无机盐, 具有较强的极性, 其固体表面与空气中的水分子之间存在着较强的静电作用, 因而易吸附水分子。另一方面, 硝酸铵分子中的  $\text{NO}_3^-$  及  $\text{NH}_4^+$  离子以氢键的方式与水分子相结合<sup>[8]</sup>。我们选用的非离子型表面活性剂十八胺, 其极性基团能与硝酸铵分子中的  $\text{NH}_4^+$  或  $\text{NO}_3^-$  离子形成氢键在其表面进行单分子自组装, 其结果

阻碍了硝酸铵分子对水分子的静电作用, 这不仅降低了硝酸铵中的  $\text{NH}_4^+$  或  $\text{NO}_3^-$  离子通过氢键与水分子结合的能力, 又降低了硝酸铵的表面能。同时, 十八胺的非极性基团在颗粒表面形成了一层致密的保护膜——“憎水薄膜层”<sup>[9]</sup>。因此, 二者的共同作用使得用非离子表面活性剂处理过的硝酸铵的吸湿性明显降低。关于单分子自组装技术应用于硝酸铵防吸湿研究的微观行为还有待于进一步探索。

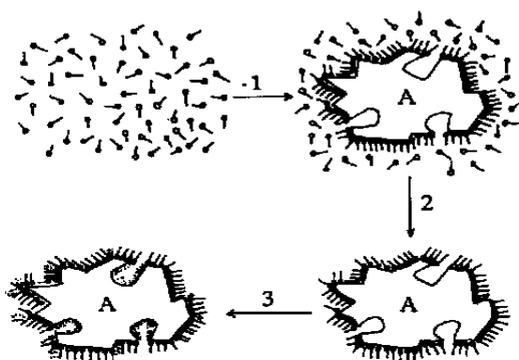


Fig. 1 Moisture absorption scheme of ammonium nitrate

○ polar group; — non-polar group;  
 ◌ surfactant; A ammonium nitrate particle  
 1. self-assembling 2. desiccation;  
 3. moisture-absorption

## 参 考 文 献

- 1 Storkes R H, Robinson R A. *J Am Chem Soc*, 1984, **70** 1870
- 2 Rodgers G E, Plane R A. *J Chem Phys*, 1975, **63** 818
- 3 陆明 (LU Ming), 吕春绪 (Lü Chun-Xu), 刘祖亮 (LIU Zu-Liang), et al. 爆破器材 (*Baopo Qichai*), 1999, **28**(1): 5
- 4 Tsuchiya Y N. 工业炸药 (*Gongye Zhayao*), 1960, **18**(21): 16
- 5 Chidsey C D E. *Science*, 1991, **251** 919
- 6 Li Jun, Camillone N, Bernasek S, et al. *Langmuir*, 1991, **7** 2031

- 7 沈家骢 (SHEN Jia-Cong), 张希 (ZHANG Xi), 孙轶鹏 (SUN Yi-Peng). 自然科学进展 (*Ziran Kexue Jinzhan*), 1997, 7: 1
- 8 王起来 (WANG Qi-Lai), 董毅尤 (DONG Yi-You). 硝酸炸药 (Ammonium Nitrate Explosive). 北京 (Beijing): 国防工业出版社 (National Defence Industry Press), 1984 126
- 9 F. V. gtle 著 (Auths). 张希 (ZHANG Xi), 林志宏 (LIN Zhi-Hong), *et al* 译 (Trans). 超分子化学 (Supramolecular Chemistry). 吉林 (Jilin): 吉林大学出版社 (Jilin University Press), 1995 198

## Self-assembling Monolayers for Anti-moisture Absorption of Ammonium Nitrate

YIN Peng-Gang, SHI Wei-Cang, ZHANG Yun-Hong<sup>\*</sup>, LI Qian-Shu  
(School of Chemical Engineering and Materials Science, Beijing  
Institute of Technology, Beijing 100081)

**Abstract** The octadecylamine was selected as a monolayer-forming material and xylene as a solvent to increase the surface energy of ammonium nitrate. After monolayer self-assembling through hydrogen bonding, Coulomb's force and polarization action on the interface of xylene/ammonium nitrate, the octadecylamine at a concentration of  $2 \times 10^{-4}$  mol/L in xylene can be considered to be self-assembled on the surface of ammonium nitrate. The moisture absorption of the ammonium nitrate after surface modification has only 58% of that of the pure ammonium nitrate.

**Keywords** surfactant, self-assembling, ammonium nitrate, anti-moisture absorption