

СТАБИЛИЗАЦИЯ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ НИТРАТА АММОНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЯ БЕЗДЫМНЫХ ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩИХ СОСТАВОВ БЕЗ ТОКСИЧНЫХ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

© Н.И.Головина, Г.Н.Нечипоренко, Г.Г.Немцев, Г.П.Долганова,
В.П.Рощупкин, Д.Б.Лемперт, Г.Б.Манелис

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка Московской обл.

Поступило в Редакцию 19 июня 2006 г.

Работа посвящена поиску методов фазовой стабилизации нитрата аммония для значительного расширения областей использования этого окислителя в самогорящих составах разного назначения, в том числе в новом поколении газогенерирующих составов для автомобильных мешков безопасности. Исследованы новые приемы стабилизации нитрата аммония, в частности, проведен поиск органических соединений, способных уже при малом содержании стабилизировать нитрат аммония. Исследован механизм стабилизации фазового состояния нитрата аммония такими соединениями.

Наличие пяти полиморфных модификаций нитрата аммония (НА) и соответственно четырех фазовых превращений ($^{\circ}\text{C}$): -17 ($\text{V} \rightleftharpoons \text{IV}$), $+32.3$ ($\text{IV} \rightleftharpoons \text{III}$), 84.2 ($\text{III} \rightleftharpoons \text{II}$), 125.2 ($\text{II} \rightleftharpoons \text{I}$) создает серьезные препятствия для использования НА в энергетических составах, так как в процессе длительного хранения при переменной температуре из-за протекания фазовых переходов с изменением объема происходит разрушение структуры композита и как следствие механическое разрушение изделий с неконтролируемым изменением закономерностей горения. Естественно было найти и ввести в решетку НА малую добавку, сохраняющую НА в одной из модификаций в интервале температур эксплуатации, что для газогенерирующих композиций автомобильных мешков безопасности (АМБ) составляет интервал $-50 \div +100^{\circ}\text{C}$. Для некоторых областей использования НА такие стабилизаторы были найдены. Это нитрат калия, сульфат аммония, фосфаты аммония [1,2], однако для использования в АМБ эти соединения неприемлемы из-за образования конденсированных (тогда композиция перестает быть бездымной) или токсичных (соединения серы или галогенов) продуктов сгорания. Стабилизаторы фазовых состояний НА для АМБ не должны иметь в составе иных элементов, кроме С, Н, N и О. Произвольно выбранные добавки в большинстве случаев попадают в межблочное пространство кристаллитов и практически не влияют на течение фазовых переходов. Исключением составляют малые добавки таких солей, в которых либо анион, либо катион по объему очень близки к таковым в нитрате аммония. В этом случае при сокристаллизации или при сплавлении солей в решетке НА происходит изоморфное замещение ионов, т.е. образуется твердый раствор замещения [3]. При использовании в качестве стабилизатора нитрата калия его нужно вводить в количестве не ниже 8% [4]

для надежной фазовой стабилизации НА в интервале температур $-50 \div +100^{\circ}\text{C}$, но введение соли калия выводит композицию из разряда бездымных.

Есть указания на стабилизацию НА рядом органических пигментов, большинство из которых являются либо сульфокислотами, либо солями сульфокислот с катионами металлов [5]. Многие из предлагаемых соединений содержат хлор или бром. Только несколько из предлагаемых для стабилизации диазо- или трифенилметановых красителей удовлетворяют требованию по элементному составу, но все эти соединения оказались при тщательной экспериментальной проверке малоэффективными.

Для разработки нового поколения бездымных экологически безопасных газогенерирующих составов для АМБ был проведен поиск стабилизаторов фазовых состояний НА на базе органических соединений, не содержащих иных элементов, кроме С, N, O и H.

Представляется привлекательной стабилизация НА изоморфным введением в решетку аниона, однако выбор анионов, соразмерных с нитратным, крайне ограничен. Анионы NO_2^- и CO_3^{2-} неприемлемы из-за низкой стабильности карбоната и нитрита аммония. Азидный, цианатный и оксалатный анионы ни сплавлением, ни кристаллизацией из растворов ввести в решетку НА не удалось, по-видимому, из-за существенного различия в геометрии анионов. Только формиат-ион оказался способным образовывать изоморфные растворы в решетке НА как при совместной кристаллизации, так и при сплавлении [6]. Рентгеноструктурное исследование монокристаллов твердого раствора солей показало, что образец по составу близок к $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{HCO}_2$. К сожалению, эффект от внедрения в решетку формиат-иона оказался существенно слабее, чем замещение катиона

аммония калием. Удалось сместить температуру фазового перехода IV→III всего на 20–30°C, что явно недостаточно для эксплуатации композитов.

Еще одним важным направлением стабилизации фазового состояния НА является его сокристаллизация с солями либо органическими соединениями с целью создания смешанных кристаллов, или сокристаллизатов. Последние, являясь новыми химическими соединениями с новой решеткой, отличной от исходной пары соединений, и с иными свойствами, могут совсем не иметь фазовых превращений, присущих исходным соединениям, либо иметь совсем другие фазовые изменения, существенно отличающиеся по температурам превращения и объемным изменениям. Оказалось, что НА действительно имеет склонность к образованию сокристаллизатов, однако получить сокристаллизаты с положительным кислородным балансом не удалось. К тому же все полученные сокристаллизаты имеют очень низкие температуры плавления. Например, сокристаллизат с аминотетразолом состава 1:1 плавится при 40°C. Наиболее удачным оказался смешанный кристалл с формиатом аммония состава $5\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{CHO}_2$ [6], который не имеет фазовых превращений от –50 до +80°C, но выше этой температуры переходит в пластическое состояние. Кроме того, кислородный баланс этого соединения отрицательный (эта величина считается положительной, если $O/(2C+0.5H) > 1$, и отрицательной, если меньше 1). Поиск сокристаллизатов НА с органическими соединениями представляется весьма сложным из-за необходимости получать смешанный кристалл с положительным кислородным балансом, т.е. массовое содержание НА в бинарной системе НА+органическое соединение должно быть обычно (в зависимости от кислородного баланса последнего) не ниже 50–80%.

В настоящей работе исследовали возможность фазовой стабилизации НА другим методом, а именно с помощью веществ-модификаторов с иным механизмом влияния на фазовые превращения, чем оба вышеописанных способа. В последующем тексте умышленно применяются два достаточно близких термина «модификатор» и «стабилизатор». Вещества первого типа оказывают определенное влияние на структуру НА и его фазовые превращения, тогда как вещества второго типа оказывают именно стабилизирующее влияние, состоящее в том, что в исследуемом температурном интервале НА находится уже в меньшем количестве фазовых состояний. Опыт работы по исследованию влияния органических красителей и арилсульфонатов на фазовое состояние НА, а также опыт поиска сокристаллизатов позволили сформулировать следующие принципы выбора веществ, от которых следовало ожидать воздействия на фазовое состояние НА, будь то истинная фазовая стабилизация или только торможение фазового перехода (т.е. перевод в метастабильное состояние).

1. Структура модификатора должна быть близка к НА по кристаллохимическим параметрам – расстояния между атомными плоскостями модификатора должны возможно полно совпадать с такими же расстояниями в самом НА. Это в эксперименте должно проявиться почти полным совпадением рентгенограмм сплава-композита и исходного НА, в то время как модификатор практически не должен проявляться на рентгенограмме.

2. Между встроенными атомными плоскостями модификатора и атомными плоскостями НА должны возникнуть дополнительные взаимодействия типа орбитальных и(или) электростатических либо дополнительные водородные связи помимо тех, что имеются в исходных продуктах. Возможно также образование комплекса с переносом заряда в твердой фазе. Внедрение в исходную решетку НА атомных плоскостей модификатора, а также дополнительное межмолекулярное взаимодействие исходных ионов с молекулой модификатора (появление такого взаимодействия контролировали в УФ и ИК спектрах) приводит к искажению электростатического поля НА, к изменению общей энергии структуры и в результате к существенному изменению прохождения фазовых переходов в композиционном материале.

Таким образом, следовало подбирать стабилизаторы путем поиска молекулярных структур, подобных структуре НА. Это, разумеется, можно было сделать введением тех или иных функциональных групп в определенные изначальные молекулярные каркасы. Выбор последних мог быть весьма широким, но поскольку потенциальный стабилизатор должен в композиции для АМБ играть и роль горючего, а для поставленной цели наиболее приемлемы соединения с высокой термостабильностью, относительно низким содержанием водорода и относительно высоким содержанием азота, в качестве исходных каркасов были изучены азотсодержащие гетероциклы, особенно производные пуриновых и пиримидиновых оснований, которые вполне соответствуют вышеуказанным требованиям. В исследовании ориентировались на соединения с подходящим набором функциональных групп, для подавляющего большинства исследованных соединений, а их более 50, не имелось сведений об их кристаллохимических параметрах. Особое внимание было уделено соединениям, содержащим карбонильные, иминные, амидные и аминокислотные группы, в особенности первые две, от которых можно было ожидать как орбитальных взаимодействий карбонильной группы с нитрат-ионом, так и образования водородных связей. Предполагали, что электронная плотность нитратного аниона, сосредоточенная на неподеленных электронных парах, не участвующих в химическом связывании и занимающих высшее положение по энергии, может доминировать на низколежащую по энергии вакантную

орбиталь карбонильной группы молекулы стабилизатора. При этом взаимодействующие орбитали совпадают по симметрии. Уникальные возможности карбонильной группы, выступающей в качестве акцептора электронов в молекулах, представлены в работе [7]. Естественными дополнительными условиями являлись хотя бы частичная растворимость модификатора в НА и отсутствие химического взаимодействия до 160–170°C.

Экспериментальная часть

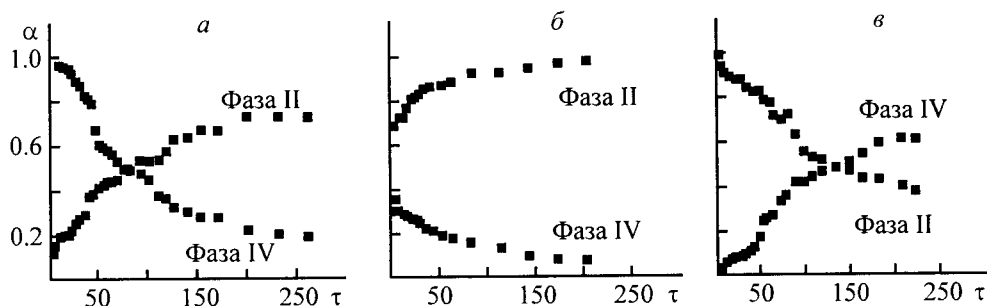
Малые добавки веществ вводили в НА в основном сплавлением при температуре близкой к температуре плавления НА. Этот способ наиболее эффективен, поскольку растворимость веществ-модификаторов в расплаве НА, как правило, выше, чем в органических растворителях, к тому же полярные растворители могут составлять конкуренцию нитрату аммония при формировании водородных связей. Были использованы следующие методы исследования: рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-2 с управляющим компьютером, идентификацию фаз при преобразованиях в интервале температур $-50 \pm 100^\circ\text{C}$ проводили путем анализа рентгенограмм с предварительным расчетом теоретических рентгенограмм поликристаллов всех фаз по координатам атомов, полученным в рентгеноструктурном исследовании монокристаллов), ДТА (дериватограф фирмы МОМ, Венгрия, скорость нагрева $0.6 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$), в отдельных случаях проводили исследования УФ спектров на спектрофотометре Spexord M40 в интервале 200–900 нм и ИК спектров на спектрофотометре Spexord IR75 в интервале $4000\text{--}700 \text{ см}^{-1}$.

Рентгенофазовые исследования и дифференциально-термический анализ. По эффекту влияния на фазовое состояние можно выделить три группы веществ-стабилизаторов: а) дифрактограмма сплава идентична дифрактограмме механической смеси; б) в дифрактограмме сплава сохраняются характерные для каждого из сплавляемых компонентов линии, но имеются небольшие изменения в положениях или соотношении интенсивностей пиков; в) в дифрактограмме сплава имеются значительные изменения, которые проявляются в исчезновении пиков модификатора либо в появлении набора совершенно новых пиков, что соответствует образованию нового смешанного кристалла. Ситуация а обычно (за редким исключением) не приводит к изменению фазовых состояний и чаще всего означает, что вещества при плавлении либо не смешиваются, либо расслаиваются при охлаждении. Ситуация б чаще всего свидетельствует об образовании новых водородных связей, что, несомненно, влияет на фазовое состояние НА, однако это влияние не сильное и требует введения значительных количеств модификатора. Ситуа-

ция в свидетельствует о наличии значительного взаимодействия между нитратным анионом и молекулой модификатора помимо водородных связей. Это случай, когда кристаллохимические параметры сплавляемых веществ близки между собой и между атомными плоскостями партнеров возникают дополнительные межмолекулярные взаимодействия. Возможно даже образование нового смешанного кристалла.

В табл. 1 приведены сравнительные данные межплоскостных расстояний в кристаллической решетке НА и наиболее эффективных стабилизаторов (приведены только межплоскостные расстояния в стабилизаторе, совпадающие с межплоскостными расстояниями в НА). Наибольшее совпадение межплоскостных расстояний наблюдается в кристаллах триоксипурина (мочевая кислота, МК). Эффект полного совпадения невозможен по естественной причине различия решеток разных соединений, но для создания легированного продукта наибольшее совпадение необходимо. Широко известно почти полное совпадение межплоскостных расстояний γ -железа (высокотемпературной фазы железа) и карбида железа Fe_3C (цементит), в результате сплавления которых образуется мартенсит с содержанием углерода менее 6.67% [8]. Природа легирования сплавов, по-видимому, общая для разных типов веществ – вплоть до введения определенного количества добавки в основное вещество эта добавка не образует собственной фазы. В сплав можно ввести лишь небольшое количество добавки, чтобы на рентгенограмме сплава не обнаруживалось ее присутствие. Вводимое в сплав вещество распределено в виде очень малых кластеров по отдельным кристаллическим блокам НА, в которых обнаруживаются совпадения межплоскостных расстояний с аналогичными атомными плоскостями в добавке. В табл. 2 приведены межплоскостные расстояния в сплавах с различным содержанием МК, для сравнения приведены полные данные для кристаллов МК и НА. Максимальное количество МК, которое без видимых признаков ее присутствия «растворяется» в НА, составляет около 13–15 мас%. В составе сплава, содержащего 18.9 мас% МК (стехиометрия для сгорания композита до CO_2 и H_2O), обнаруживается присутствие небольшого количества собственной фазы МК (табл. 2). В совпадающих по межплоскостным расстояниям атомных плоскостях кристаллических блоков сплава и составляющих компонентов заметны различия в величинах межплоскостных расстояний, в интенсивностях пиков по сравнению с исходными компонентами.

При разном механизме влияния на фазовые состояния все эти соединения приводят к одному результату. Как показали измерения ДТА при сплавлении НА с барбитуровой кислотой, циануратом меламина, триоксипурином, гуанином и изатином, переход V→IV смещается в область температур ниже -50°C ,



Кинетика фазовых переходов в сплаве состава 90 мас% НА + 10 мас% МК.

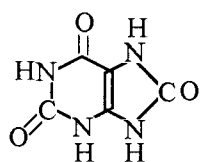
α – глубина превращения, τ – время (мин).

a – прямой переход IV \rightarrow II при 53°C, *b* – прямой переход IV \rightarrow II при 54°C, *v* – обратный переход II \rightarrow IV при t 46°C.

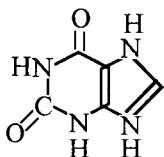
тогда как в чистом НА он протекает при -17°C . Отсутствует переход IV \rightarrow III, наблюдается сразу переход IV \rightarrow II в интервале температур 45–55°C, фаза II остается устойчивой до 117–120°C, тогда как в чистом НА при 84.2°C осуществляется переход фазы III в фазу II. Методом количественного рентгенофазового анализа поликристаллов исследована кинетика прямых и обратных переходов IV \rightarrow II в сплаве состава 10 мас% МК + 90 мас% НА. Исследования проводили в специально сконструированной температурной камере на дифрактометре ДРОН-2, позволяющей регистрировать во времени изменение соотношения фаз при постоянной температуре. Измеряли интегральные интенсивности пиков, соответствующих определенным фазам, затем нормировали по внутреннему стандарту. Полученные в различные фиксированные моменты времени съемки нормированные значения интегральной интенсивности относили к интегральной интенсивности в начальный момент времени. Далее строили кинетические кривые зависимости глубины превращения в прямом и обратном переходах от времени. Для построения кинетических кривых следили за изменением трех-четырех рефлексов в исходной и конечной фазах. Прямой переход (IV–II) исследовали при двух температурах – 53 и 54°C в изотермическом режиме (см. рисунок, *a*, *b*). При 53°C переход в течение 4 ч не идет до конца, превращение неполное. При 54°C переход проходит с большими скоростями и завершается полностью в течение 3.5 ч. Показано, что превращение фазы IV в фазу II проходит без образования промежуточного состояния вещества, а непосредственно из кристалла в кристалл, так как сумма исходной и конечной фаз близка к единице на любой глубине превращения. Обратный переход проводили при 46°C, он протекает с существенной задержкой по времени и по температуре, и здесь так же, как в прямом переходе, сумма исходной и конечной фаз близка к единице (см. рисунок, *v*). Такое поведение стабилизированных об-

разцов НА отличается от чистого НА, для которого переход исходной фазы в новую фазу (переход IV \rightarrow III и обратно) совершается через некоторое промежуточное состояние (рентгеноаморфное), из которого затем формируется новая фаза [4]. В индивидуальном НА переход непосредственно из фазы IV в фазу II тоже может наблюдаться, и это имеет место при практически полном отсутствии влаги [9]. В работах [10, 11] было показано, что фазовое превращение монокристалла одной фазы (IV) в монокристаллы другой фазы (II) и обратно возможно в одном и том же монокристалле без его разрушения. При этом структурное превращение фазы IV в фазу II сводится к повороту катиона NH_4^+ вокруг двойной оси на угол 90° и увеличению параметров элементарной ячейки, при этом происходит перестройка системы исходных водородных связей и организуется новая.

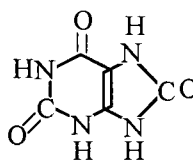
В процессе исследования стабилизации фазового состояния НА обнаружено влияние строения и различия функциональных групп, присутствующих в молекуле модификатора, на эффективность стабилизации. Наиболее сильный эффект наблюдали в присутствии карбонильной группы и иминной группы в цикле. Наблюдали также влияние положения иминной и карбонильных групп в молекуле. Так, например, изатин с рядом расположенными карбонильными группами в пятичленном цикле стабилизирует НА, а изомерный ему фталимид, у которого карбонильные группы разделены иминной, на фазовое состояние НА не влияет. Введение электроотрицательной нитрогруппы усиливает эффект влияния вещества на фазовое состояние НА. Ниже для наглядности приведены структуры девяти различных веществ, прошедших испытания в качестве возможных стабилизаторов фазового состояния НА. В каждой из шести приведенных пар модификаторов представлены очень похожие структуры, но вещество слева является стабилизатором, тогда как вещество справа – нет:



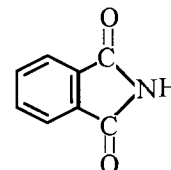
МК



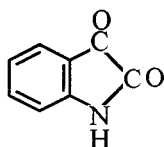
Дигидроксипурин



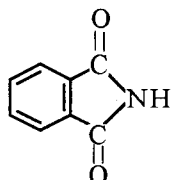
МК



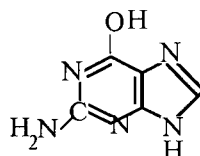
Фталимид



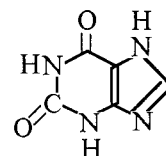
Изатин



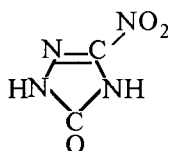
Фталимид



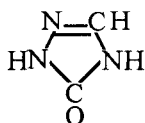
Гуанин



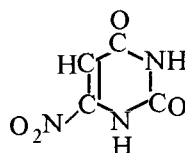
Дигидроксипурин



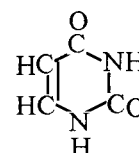
Нитротриазолон



Триазолон



Нитроурацил



Урацил

Спектральные исследования (УФ и ИК). Триоксипурин (МК) оказался одним из лучших стабилизаторов фазового состояния НА, поэтому в работе предпринята попытка разобраться в межмолекулярных взаимодействиях, стабилизирующих эту систему, методами спектроскопии.

Образцы для съемки УФ спектров готовили в виде эмульсии в вазелиновом масле, которую тонким слоем наносили на кварцевые пластинки. Образцы для съемки ИК спектров готовили в виде эмульсии в вазелиновом масле и гексахлорбутадие (важным преимуществом последнего является отсутствие полос поглощения в области колебаний связей N-H в исследуемых соединениях). Эмульсию тонким слоем наносили на пластинки NaCl (при использовании пластин KBr отмечено взаимодействие НА с материалом пластин).

В УФ спектре НА присутствует интенсивная полоса с максимумом ~ 200 нм и слабое плечо при 222 нм, что соответствует $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу в анионе. В спектре МК наблюдаются три полосы: наиболее интенсивная с максимумом ~ 200 нм, наименее интенсивная широкая полоса при 227 нм и две перекрывающиеся полосы средней интенсивности при 290 и 305 нм. В УФ спектре сплава сохраняются полосы ~ 200 и 227 нм. Полосы при 290 и 305 нм, которые могут относиться к $n \rightarrow \pi^*$ -переходу в карбонильных группах МК, сильно ослаблены. Следует отметить появление в спектре сплава НА с МК новой широкой полосы поглощения небольшой интенсивности с максимумом при ~ 550 нм. Эта полоса может быть отнесена к комплексу с переносом заряда, который образуется при вза-

имодействии граничных орбиталей нитратного аниона и молекулы МК. В УФ спектре сплава полосы, относимые к $n \rightarrow \pi^*$ -переходу в карбонильных группах, сильно ослаблены, что можно объяснить донированием электронной плотности с верхней заполненной орбитали нитратного аниона на нижнюю вакантную орбиталь карбонильной группы. Такая ситуация возможна, если орбитали близки по энергии и совпадают по симметрии. ИК спектры НА и МК в области колебаний связей N-H довольно сходны по значениям частот колебаний, а спектр сплава представляет собой картину, близкую к простой сумме спектров компонент. Это говорит о том, что энергетика систем водородных связей в НА и МК близка и практически не изменяется при переходе к сплаву.

Однозначная трактовка стабилизирующего влияния межмолекулярных взаимодействий как результат возникновения комплексов с переносом заряда для случаев переходов IV \rightarrow II в сплаве не всегда однозначна. По-видимому, фазовая стабилизация сплавов может оказаться следствием возникновения и других взаимодействий нитратного аниона с молекулой стабилизатора. Исследовали межмолекулярные взаимодействия в сплаве НА с барбитуровой кислотой (БК). Сравнительный анализ ИК спектров исходных компонентов и сплава позволяет предположить, что исчезновение полос валентных колебаний N-H барбитуровой кислоты 3175 и 3080 cm^{-1} при переходе к сплаву свидетельствует о том, что в сплаве молекулы БК образуют новую систему водородных связей. В спектре сплава появляется новая полоса при 3000 cm^{-1} , отсутствующая в спектрах исходных ком-

понентов. Судя по сильному снижению частоты колебаний N–H, можно заключить, что молекулы БК в сплаве образуют более прочную сетку водородных связей, чем сетка N–H...O=C в исходной БК. В то же время частоты колебаний иона аммония NH_4^+ 3125 и 3030 см^{-1} при переходе к сплаву практически не изменяются. Это позволяет предположить, что в сплаве молекулы БК взаимодействуют преимущественно с нитрат-ионами. Это предположение подкрепляется данными УФ спектроскопии. В УФ спектре барбитуровой кислоты присутствуют три широкие полосы поглощения с максимумами при ~200, 220 и 256 нм. В спектре сплава наблюдаются четыре полосы поглощения. Полосы ~204 и 220 нм образованы наложением соответствующих полос компонентов. Полоса при 263 нм относится к $n \rightarrow \pi^*$ -переходу в карбонильных группах барбитуровой кислоты. Ее смещение в длинноволновую область (от 256 к 263 нм), вероятно, обусловлено нарушением системы водородных связей N–H...O=C в сплаве. Следует отметить, что в УФ спектре сплава появляется новая широкая полоса поглощения малой интенсивности в интервале 312–385 нм. Эта полоса может быть отнесена к комплексу с переносом заряда между молекулой БК и нитрат-ионом. Однако следует отметить, что такие полосы обычно расположены в более длинноволновой области спектра.

Важный вопрос заключается в том, приводит ли это воздействие к термодинамически устойчивому фазовому состоянию НА или к достаточно устойчивому по времени, но метастабильному состоянию. Фазовый переход $\text{IV} \rightleftharpoons \text{II}$ для системы НА–МК при многократных превращениях воспроизводится без заметного гистерезиса. Это, впрочем, еще не является доказательством термодинамической стабильности системы. При выдержке в течение 400 ч при 110°C (это стандартный тест на термостабильность данного класса композиций) с последующим хранением в течение года в герметических условиях сплавы НА–МК сохраняют свои свойства. Однако такое утверждение не относится ко всем изученным системам. Например, НА, модифицированный барбитуровой кислотой, после такого же испытания (400 ч при 110°C) перестает быть фазовостабилизированным.

Что касается образцов НА, стабилизированных МК, то при многократном циклическом изменении температуры в широком интервале в прессованных таблетках такого препарата трещины начинают появляться только после нескольких десятков циклов, тогда как такие же таблетки нестабилизированного препарата полностью рассыпаются в порошок после одного-трех циклов.

Выводы

1. При исследовании сплавов нитрата аммония с малыми добавками органических веществ обнаружено влияние на фазовое состояние нитрата аммония тех соединений, которые близки к NH_4NO_3 по кристаллохимическим параметрам.
2. Показано, что для того, чтобы вещество обладало стабилизирующим действием на фазовые состояния нитрата аммония, необходимо наличие в нем функциональных групп, обеспечивающих межмолекулярные взаимодействия типа орбитальных, электростатических, образование новых водородных связей.
3. В качестве таких групп наиболее эффективны карбонильные, amino- и иминные, особенно карбиминные и карбаминные. Показали высокую стабилизирующую эффективность производные пуриновых и пиримидиновых оснований и близких к ним азотсодержащих гетероциклических соединений.
4. Найдены вещества (триоксипурин, изатин, гуанин, барбитуровая кислота и др.), которые при содержании 2–5 мас% обеспечивают частичную фазовую стабилизацию нитрата аммония – в интервале температур $-50 \pm +100^\circ\text{C}$ он существует только в двух фазах с одним фазовым переходом около 50°C , что позволяет многократно повысить стойкость прессованных образцов к многократному циклическому изменению температуры.

Список литературы

- [1] Campbell A.N., Campbell J.R. // *Canad. J. Res. Sect. B*. V. 24. 1946. P. 93–108.
- [2] Технология аммиачной селитры. М.: Химия, 1978. С. 9–20
- [3] Пат. 6073438 США.
- [4] Manelis G.B., Golovina N.I., Lempert D.B. et al. // 7th Int. Airbag-2004. Karlsruhe, Germany, 2004. P. 43/1–43/5.
- [5] Пат. 5723812 США
- [6] Lempert D.B., Nechiporenko G.N., Golovina N.I. et al. // 7th Int. Airbag-2004. Karlsruhe, Germany, 2004. P. 44/1–44/4.
- [7] Grier D.L., Streitwieser A. // *JACS*. 1982. V. 104. P. 3556–3564.
- [8] Краткая химическая энциклопедия. Т. 2. М., 1963. С. 21.
- [9] Heintz T., Reinhard W., Hermann M., Teipel U. // 6th Int. Airbag-2002. Karlsruhe, Germany, 2002. P. 26/1–26/10.
- [10] Lucas B.W., Ahtee M., Hewat A.W. // *Acta Cryst.* 1979. V. B35. P. 1038–1041.
- [11] Lucas B.W., Ahtee M., Hewat A.W. // *Acta Cryst.* 1980. V. B36. P. 2005–2008.