

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-10

类胡萝卜素对硝化棉/吸收药的安定作用

李亮,赵杨,金波

(西南科技大学材料与化学学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: 类胡萝卜素具有优异的自由基捕获能力和较低的生物毒性,为探究其作为推进剂安定剂的应用潜力,采用差热分析法、甲基紫试纸试验、等温热失重法、真空安定性试验和绝热加速量热法等测试方法,研究了番茄红素、 β -胡萝卜素、叶黄素和虾青素4种典型类胡萝卜素对硝化棉和吸收药体系的安定作用。结果表明,4种类胡萝卜素均可显著增强硝化棉及吸收药的热稳定性,其安定效果优于传统安定剂。其中,虾青素使硝化棉的甲基紫试纸变色时间延长40 min,热失重率降低17.90%,绝热分解最高温升速率降低 $0.134\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,单位质量释放的气体压力减少12.0 kPa;使吸收药的甲基紫试纸变色时间延长34 min,热失重率降低14.18%,表现出最优异的性能。结合自由基清除能力测试和中间体结构分析对类胡萝卜素的安定机理进行了探究。结果显示,类胡萝卜素能够高效捕获氮氧自由基,当浓度达到 $8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其清除率接近90%,有效抑制了硝化棉和吸收药的自催化分解过程;同时,其生成的二次衍生物不含亚硝胺基团,显著降低了毒性风险。

关键词: 硝化棉;吸收药;安定剂;类胡萝卜素;氮氧自由基

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2025044

0 引言

硝酸酯化合物(R-ONO_2)作为一类应用广泛的有机含氮化合物,在含能材料领域占据着重要地位,其中硝化棉(NC)和硝化甘油(NG)是两种具有代表性的硝酸酯化合物,其混合体系通常被称为吸收药(NC/NG)^[1]。然而,硝酸酯键即使在常温下也会发生缓慢分解,导致硝酸酯化合物的热稳定性普遍较差^[2]。更为严重的是,分解过程中产生的氮氧自由基和氮氧化物会加速硝酸酯键的进一步分解,形成自催化分解循环,最终引发性能失效,甚至引起燃烧和爆炸等严重的安全问题^[3-5]。为提升硝酸酯基含能材料的贮存稳

定性,添加安定剂已成为不可或缺的重要手段。目前,应用最广泛的安定剂为苯胺类和苯脲类化合物,主要包括:二苯胺(DPA)、*N*-甲基-对硝基苯胺(MNA)、*N,N'*-二乙基-*N,N'*-二苯基脲(C1)、*N,N'*-二甲基-*N,N'*-二苯基脲(C2)、3-甲基-1,1-二苯基脲(AK-II)^[6-7]。这些传统安定剂主要通过其碱性组分与酸性氮氧化物的反应来抑制硝酸酯基的自催化分解反应,但过高的碱性可能引发皂化反应,同时,其在热分解过程中可能产生的亚硝胺衍生物对环境 and 人体健康构成严重威胁^[8-9]。因此,开发新型高效、低毒且环境友好的安定剂具有重要的研究价值和现实意义。

近年来,基于抗氧化性能的新型安定剂逐渐成为国内外研究热点,与传统安定剂依赖碱性组分中和酸性分解产物的作用机制不同,这类安定剂通过抑制自由基主导的自催化反应实现对硝酸酯基含能材料的安定作用,从而有效避免了胺基组分带来的环境和健康风险^[10-13]。研究表明,酚类(如愈创木酚、姜黄素、 α -生育酚和茶多酚等)以及酮类抗氧化剂(如 α -紫罗兰酮等)均对硝化棉具有安定性^[14]。然而,这些抗氧化型安定剂仍存在诸多局限性:例如,愈创木酚存在潜在的致癌风险; α -生育酚和 α -紫罗兰酮对硝化棉的安定效

收稿日期: 2025-03-14; 修回日期: 2025-05-15

网络出版日期: 2025-06-10

基金项目: 国家自然科学基金(22305196);四川省自然科学基金(2025ZNSFSC1374)

作者简介: 李亮(1999-),男,硕士研究生,主要从事含能材料相关研究。e-mail: ll05281499@163.com

通信联系人: 赵杨(1995-),女,特聘副教授,主要从事含能材料和碳材料研究。e-mail: 330218786@qq.com

金波(1982-),男,教授,博士生导师,主要从事含能材料相关研究。e-mail: jinbo0428@163.com

引用本文: 李亮,赵杨,金波. 类胡萝卜素对硝化棉/吸收药的安定作用[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2025044.

LI Liang,ZHAO Yang,JIN Bo. The Stabilizing Effect of Carotenoids on Nitrocellulose and NC/NG[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2025044.

果较差^[15];茶多酚的活性成分(EGCG)在 90 ℃以上容易被破坏,难以适应高温环境^[16]。这些研究表明,虽然基于抗氧化性能的安定剂为解决传统安定剂的环境和安全隐患提供了新的思路,但仍需在高温稳定性、高效安定性、作用机制及环境安全性等方面开展更深入的研究。

天然烯烃分子是一种理想的潜在安定剂材料,其分子结构中的烷基和共轭双键通过 σ - π 超共轭和 π - π 共轭效应,显著增强了分子对自由基和单线态氧的捕获能力,并且多数天然烯烃在 200 ℃下仍能保持结构完整^[17-18],具备较强的热稳定性。在众多天然烯烃中,类胡萝卜素表现出优异的自由基清除能力和分子稳定性^[19-21],并且类胡萝卜素对人体和生态系统的毒性较低,广泛应用于食品和医学领域,展现出良好的生物相容性和环境友好性^[17]。目前已发现 700 多种天然类胡萝卜素,根据化学结构可分为两类:胡萝卜素(仅含碳氢元素,如 β -胡萝卜素和番茄红素)和叶黄素(含有羟基、酮基等含氧官能团,如叶黄素和虾青素)。鉴于此,本研究选取了 4 种具有典型结构的天然类胡萝卜素——番茄红素(lycopene)、 β -胡萝卜素(β -carotene)、叶黄素(xanthophyll)和虾青素(astaxanthin)作为研究对象。通过安定性测试、氮氧自由基清除能力测试和中间产物分析,深入探究了类胡萝卜素作为新型绿色安定剂的可行性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

番茄红素, β -胡萝卜素,叶黄素,虾青素,均为分析纯,上海麦克林生化科技有限公司,分子结构如图 1 所

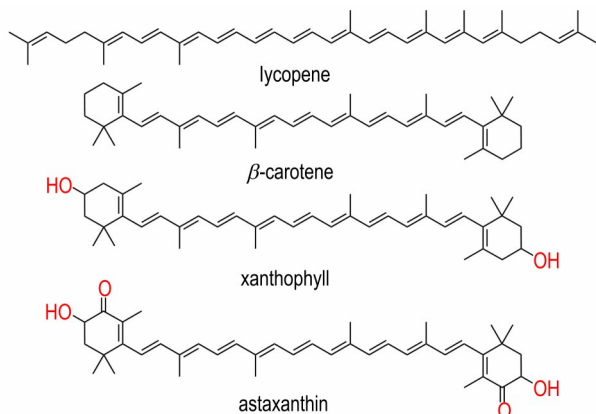


图 1 4 种类胡萝卜素的分子结构
Fig.1 The molecular structures of four representative carotenoids

示;硝普钠(SNP),二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物(DETC),硫酸亚铁七水合物,均为分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;二硫化碳,无水乙醇,均为分析纯,成都市科隆化学品有限公司;甲基紫试纸,西安近代化学研究所;硝化棉和吸收药(NC/NG=72.7/27.3),泸州北方化学工业有限公司。

热重分析仪,德国 Netzsch 仪器公司;差热分析仪(WCR-1B),北京光学仪器厂;电子顺磁共振波谱仪(EMX-nano),核磁共振波谱仪(AVANCE III 600MHz),瑞士 Bruker 仪器公司;傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 800),美国 Nicolet 公司;高低温湿热试验箱(BPHS-060AH),上海一恒科学仪器有限公司。

1.2 样品制备

采用溶剂挥发法制备安定剂与硝化棉(或吸收药)的混合样品,其中安定剂的含量为 3%。首先称取 15 mg 安定剂,完全溶解于二硫化碳(或无水乙醇)溶剂,然后添加 485 mg 硝化棉(或吸收药),均匀分散后挥发溶剂。随后,将混合样品在 45 ℃下恒温真空干燥直至恒重,获得均匀、干燥的测试样品,具体成分如表 1 所示。同时,将纯硝化棉(S-0)和吸收药(N-0)作为对照组。

表 1 安定性测试样品成分表
Table 1 Sample composition for stability testing

sample	main component(97%)	stabilizer(3%)
S-1	NC	lycopene
S-2	NC	β -carotene
S-3	NC	xanthophyll
S-4	NC	astaxanthin
N-1	NC/NG	lycopene
N-2	NC/NG	β -carotene
N-3	NC/NG	xanthophyll
N-4	NC/NG	astaxanthin

1.3 测试方法

1.3.1 稳定性测试

为评估类胡萝卜素在高温高湿环境下的稳定性,通过高低温湿热试验箱对 4 种类胡萝卜素进行高温高湿加速老化试验,样品质量为 100 mg,试验温度为 70 ℃,湿度为 75% RH,测试时间为 72 h。

1.3.2 相容性及安定性测试

(1)参考 NATO-STANAG 4147 标准化协议^[22],采用差热分析法(DTA)评估类胡萝卜素与硝化棉和吸收药的相容性,样品质量为 1.50 mg,升温速率为

$10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 测试气氛为静态空气。

(2) 采用甲基紫试纸实验, 等温热重实验, 真空安定性试验和绝热加速量热实验等测试方法分别对类胡萝卜素的安定性进行了测试。其中, 甲基紫试纸实验根据 GJB 770B-2005《炸药试验方法》方法 503.3^[23], 测试样品量为 300 mg, 硝化棉和吸收药测试样品的试验温度分别为 $134.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$; 等温热重实验(iso-TG): 测试样品量为 1.5 mg, 测试气氛为氮气(流速为 $35\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 测试温度为 $134.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 测试时间为 6 h; 真空安定性试验(VST)根据 GJB 772A-1997《炸药试验方法》方法 501.2^[24], 试验温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 测试时间为 48 h。绝热加速量热实验: 测试样品量为 35 mg, 测试模式为加热-等待-搜索, 升温速率为 $1.00\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 起始温度为 $140.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.3.3 电子顺磁共振实验

依次取 SNP 溶液($2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), DETC 溶液($40\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), 七水硫酸亚铁溶液($20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)各 $50\text{ }\mu\text{L}$, 分别与不同浓度($0, 1, 2, 4, 8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)的安定剂溶液 $300\text{ }\mu\text{L}$ 均匀混合后进行测试。中心磁场为 3373.05 G , 扫描宽度为 150.0 G , g 值为 2.0400 。

2 结果与讨论

2.1 稳定性分析

大量研究表明, 在硝化棉的建议贮存环境条件(温度 $\leq 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; 湿度 $\leq 80\%\text{RH}$)下^[25], 类胡萝卜素的降解可以忽略不计^[26-29]。然而, 随着现代含能材料储存环境日趋复杂, 硝化棉和吸收药体系的含能材料面临更严苛的稳定性要求, 特别是在宽温域($-55\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$)条件下的稳定性需求日益凸显^[30-32]。这一发展趋势也推动了安定剂性能的需求变化, 不仅需要在常规贮存条件下保持稳定, 也需满足更高温度下的稳定性要求。为此, 对类胡萝卜素进行了高温高湿老化试验, 并采用紫外-可见吸收光谱对老化前后的类胡萝卜素进行表征, 结果如图 2 所示。由图 2a 可以看出, 在 72 小时老化试验后, 4 种类胡萝卜素的紫外吸收曲线均保持稳定, 未观察到明显的降解现象。降解率计算结果(图 2b)进一步证实了类胡萝卜素良好的稳定性: β -胡萝卜素、叶黄素和虾青素的保留率均超过 93%; 而番茄红素分子结构中仅存在稳定性相对较低的长链烯烃^[33-35], 保留率下降至 86% 左右。

2.2 相容性评价

含能材料不同组分之间的相容性评价能够判断不

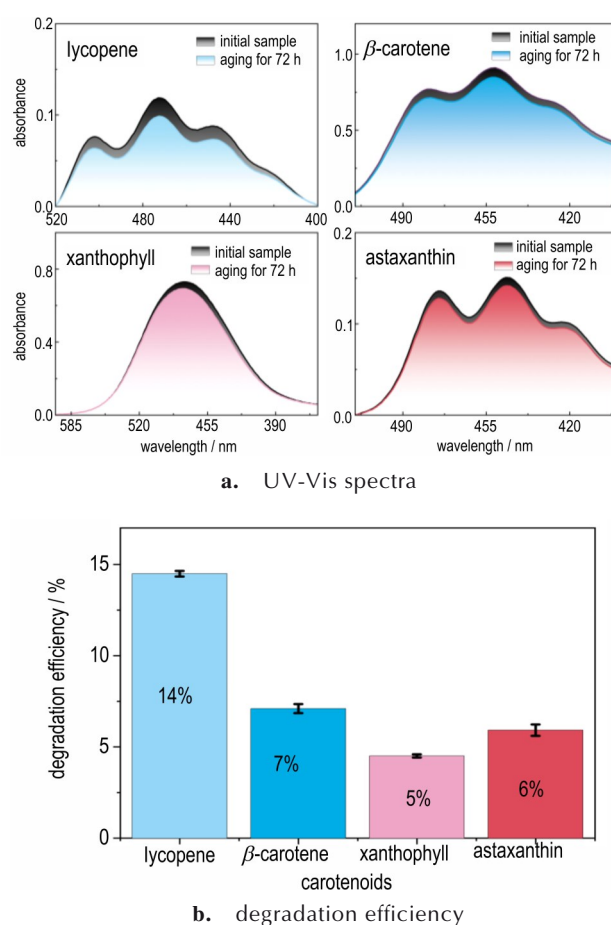


图 2 高温高湿老化前后类胡萝卜素的紫外吸收曲线和降解率
Fig. 2 UV-Vis spectra and degradation efficiency of carotenoids before and after high-temperature and high-humidity aging

同材料混合后是否会发生危险反应, 为储存和使用安全提供重要依据。按质量比 1:1 混合硝化棉(或吸收药)与安定剂, 通过对比 DTA 曲线中混合体系与单一组分的热分解峰温改变量(ΔT_p)评价相容性。测试结果如表 2 所示。热分解峰温改变量 ΔT_p 均小于 $2.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, 根据 STANAG 4147 标准($\Delta T_p \leq 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 表示相容性好, $2\text{ }^{\circ}\text{C} < \Delta T_p \leq 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 表示相容性较好)^[22], 表明 4 种类胡萝卜素与硝化棉和吸收药均具有较好的相容性。

2.3 安定性评价

2.3.1 类胡萝卜素对硝化棉的安定作用

采用甲基紫试验、等温热失重试验和真空安定性试验评价 4 种类胡萝卜素对硝化棉的安定性, 测试结果如图 3 所示。图 3a 显示, 类胡萝卜素能够有效延长硝化棉使甲基紫试纸的变色时间 $28\sim 40\text{ min}$, 并且效果优于传统安定剂二苯胺(使硝化棉甲基紫试纸变色时间延长 11 min ^[36])。从图 3b 可以看出, 相同时间内

表 2 类胡萝卜素与硝化棉和吸收药的相容性测试参数

Table 2 Compatibility parameters of carotenoids with nitrocellulose and absorbents

sample	$T_p / ^\circ\text{C}$	$\Delta T_p / ^\circ\text{C}$	compatibility level	sample	$T_p / ^\circ\text{C}$	$\Delta T_p / ^\circ\text{C}$	compatibility level
NC	197.8	—	—	NC/NG	202.1	—	—
lycopene/NC	197.9	0.1	compatible	lycopene/(NC/NG)	201.3	0.8	compatible
β -carotene/NC	195.6	2.2	compatible	β -carotene/(NC/NG)	202.0	0.1	compatible
xanthophyll/NC	195.8	2.0	compatible	xanthophyll/(NC/NG)	200.3	1.8	compatible
astaxanthin/NC	196.4	1.4	compatible	astaxanthin/(NC/NG)	201.3	0.8	compatible

Note: T_p , Decomposition temperature, $^\circ\text{C}$; ΔT_p , The variation of decomposition temperature, $^\circ\text{C}$.

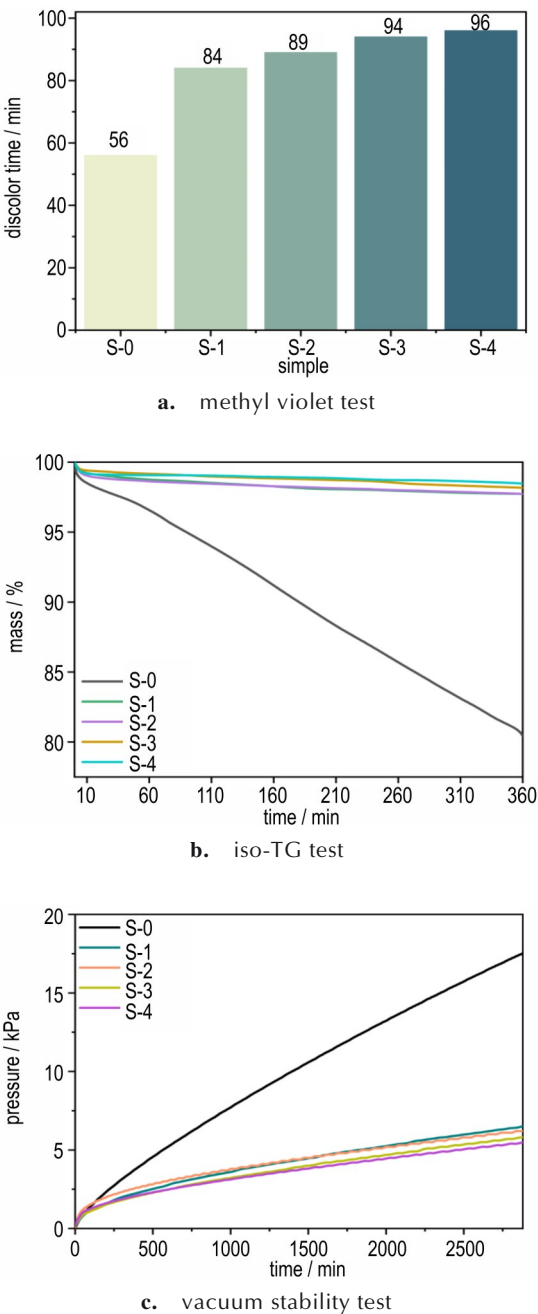


图 3 4 种类胡萝卜素对硝化棉的安定性测试
Fig.3 Assessment of stability for four carotenoids on NC

硝化棉热分解剧烈,失重率高达 19.43%,而试样 S-1~S-4 的失重率降低至 1.53%~2.27%,类胡萝卜素明显缓解了硝化棉的热分解反应。图 3c 显示,硝化棉试样 S-0~S-4 单位质量释放的气体压力分别为 17.5, 6.5, 6.2, 5.8, 5.5 kPa,显然,类胡萝卜素能够减少硝化棉受热后释放的气体量。结果表明,4 种类胡萝卜素均具有抑制硝化棉的自催化热分解行为的能力,其对硝化棉的安定性能顺序为:虾青素>叶黄素> β -胡萝卜素>番茄红素。

考虑到实际储存过程中硝化棉堆积体内部接近绝热环境,采用绝热加速量热法对硝化棉试样的绝热分解特性进行研究,分解参数如表 3 所示。从表 3 中数据可知,在自加速放热反应初期,类胡萝卜素对硝化棉的绝热分解参数影响较小;但在自加速分解阶段,硝化棉的最高温升速率($m_{m, S-0}=0.1779\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)明显高于添加了类胡萝卜素的硝化棉试样($m_{m, S-1\sim S-4}=0.0439\sim 0.0722\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)。显然,类胡萝卜素成功抑制了硝化棉的自催化分解反应,4 种类胡萝卜素对硝化棉的安定性能顺序与甲基紫实验,等温热失重试验和真空安定性试验结果一致。

表 3 S-1~S-7 绝热加速量热的热分解参数

Table 3 Adiabatic accelerated calorimetry analysis of thermal decomposition kinetics for S-1~S-7

sample	$T_0 / ^\circ\text{C}$	P_0 / MPa	$m_0 / ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_f / ^\circ\text{C}$	P_f / MPa	$m_m / ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{ad} / ^\circ\text{C}$
S-0	145.58	0.158	0.0249	173.19	0.686	0.1779	161.18	27.61
S-1	156.62	0.210	0.0574	165.02	0.385	0.0722	159.72	8.4
S-2	150.80	0.173	0.0300	164.01	0.388	0.0678	157.33	13.21
S-3	150.82	0.181	0.0305	162.30	0.349	0.0495	155.61	11.48
S-4	145.64	0.148	0.0206	162.03	0.341	0.0439	156.27	16.39

Note: T_0 , Initial decomposition temperature, $^\circ\text{C}$; P_0 , Initial decomposition pressure, MPa; m_0 , Initial temperature rise rate, $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; T_f , Maximum decomposition temperature, $^\circ\text{C}$; P_f , Final decomposition pressure, MPa; m_m , Maximum temperature rise rate, $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; T_m , Temperature at maximum temperature rise rate, $^\circ\text{C}$; ΔT_{ad} , adiabatic temperature rise, $^\circ\text{C}$.

2.3.2 类胡萝卜素对吸收药的安定作用

鉴于吸收药中硝化甘油的挥发温度较低,仅依靠气体变化量难以准确表征其热分解行为。因此,本研究采用甲基紫试验和等温热失重试验评价4种类胡萝卜素对吸收药的安定性,测试结果如图4所示。从图4a可以看出,类胡萝卜素可延长吸收药使甲基紫试纸的变色时间为26~36 min,效果优于传统安定剂二苯胺,比使硝化棉的甲基紫试纸变色时间延长15 min^[37]。图4b显示,等温热失重曲线前期(0~100 min)出现的明显失重源于硝化甘油挥发^[38],添加类胡萝卜素的吸收药试样N1~N4的失重率(26.98%~29.26%)明显低于吸收药(40.83%),说明类胡萝卜素有效抑制了吸收药的热分解。可见,类胡萝卜素对吸收药具有良好的热稳定性能,其安定性能顺序为:虾青素>叶黄素> β -胡萝卜素>番茄红素,与类胡萝卜素对硝化棉的热安定性顺序相同。

2.4 安定作用机制

为深入探究类胡萝卜素对氮氧自由基的清除性能,利用电子顺磁共振波谱技术(ESR),获得了氮氧自由基与不同浓度类胡萝卜素反应后的特征吸收峰,如图5所示。实验结果表明,类胡萝卜素能够有效清除氮氧自由基,且随着类胡萝卜素浓度的增大,氮氧自由基的信号值逐渐减小。

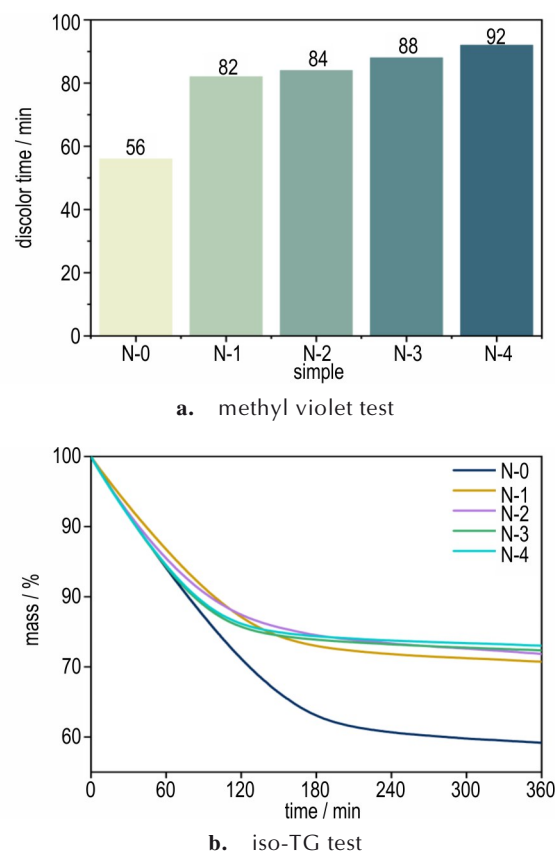


图4 4种类胡萝卜素对吸收药的安定性测试结果
Fig.4 Stability test of four carotenoids on NC/NG

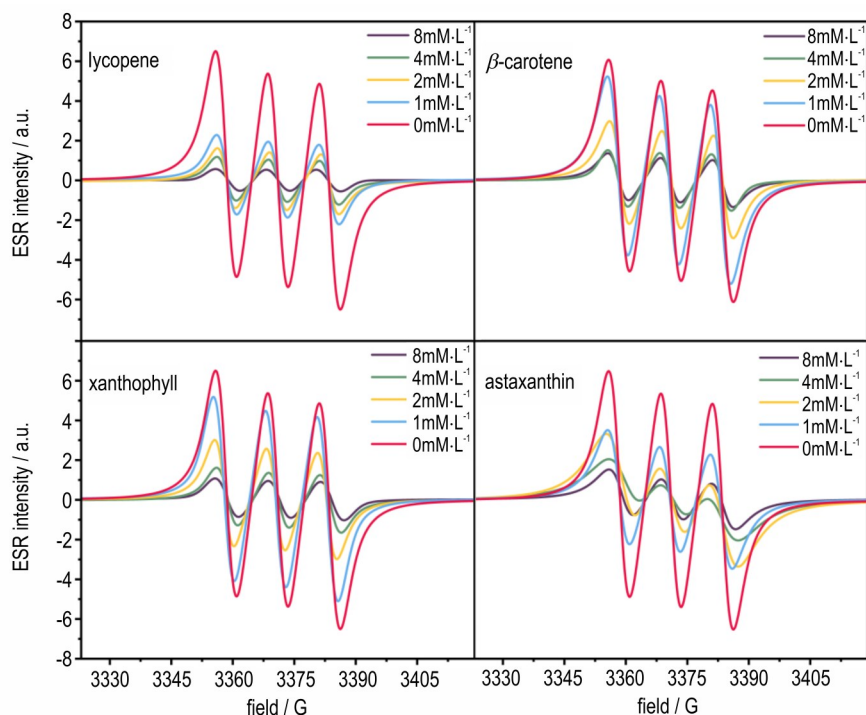


图5 不同浓度下4种类胡萝卜素清除氮氧自由基的ESR曲线

Fig.5 ESR curves of NO· scavenging of four carotenoids at different concentrations

通过对不同浓度类胡萝卜素的自由基清除率进行数据拟合,获得拟合曲线和拟合参数如图6所示。结果表明,当类胡萝卜素的浓度达到 $8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,氮氧自由基的清除率接近90%。此外,使用SPSS软件计算 IC_{50} 值的结果显示:虾青素($1.011 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) < 叶黄素($2.278 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) < β -胡萝卜素($2.129 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),这与安定性测试结果一致。值得注意的是,虽然番茄红素凭借丰富的共轭双键结构表现出优异的自由基清除活性($\text{IC}_{50}=0.4373 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),但稳定性测试显示其稳定性相对较弱,导致番茄红素的安定性能与自由基清除能力存在差异。综上,类胡萝卜素通过清除硝化棉和吸收药热分解产生的氮氧自由基,有效抑制其自催化反应,从而实现热安定作用。

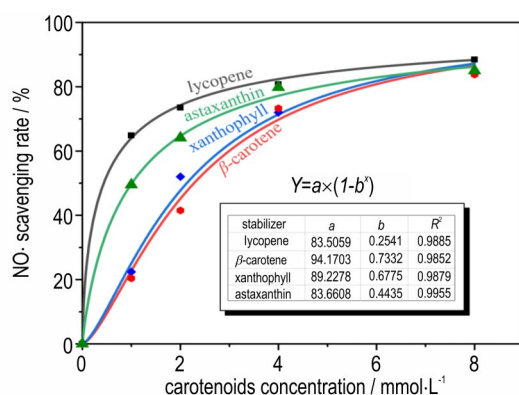


图6 4种类胡萝卜素对氮氧自由基清除率的拟合曲线

Fig.6 The fitting curves of NO_x scavenging rates in four carotenoids

为探究类胡萝卜素与硝化棉的热相互作用,研究采用红外光谱分析其在硝化棉热分解过程中生成的中间产物,以番茄红素和虾青素为代表进行了表征,如图7所示。结果显示, 1517 cm^{-1} 和 1265 cm^{-1} 附近出现的特征吸收峰为一 NO_2 基团的反伸缩和对称伸缩振动峰^[39]; 1103 cm^{-1} 附近出现的特征吸收峰是 C—N 的伸缩振动峰^[40]。此外, $1430 \sim 1330 \text{ cm}^{-1}$ 区间内未出现 C—N—N 键的特征吸收峰^[40],表明反应过程中类胡萝卜素不会产生亚硝酸类中间衍生物。

综合电子顺磁共振波谱和红外光谱分析结果,推断类胡萝卜素的安定机制为:硝化棉和吸收药等硝酸酯化合物易受热分解,生成氮氧自由基,并进一步转化为 NO_2 等氮氧化物,从而引发自催化分解反应。类胡萝卜素能够通过吸收氮氧自由基有效抑制硝化棉和吸收药的自催化分解,显著提升其贮存稳定性和使用寿命。

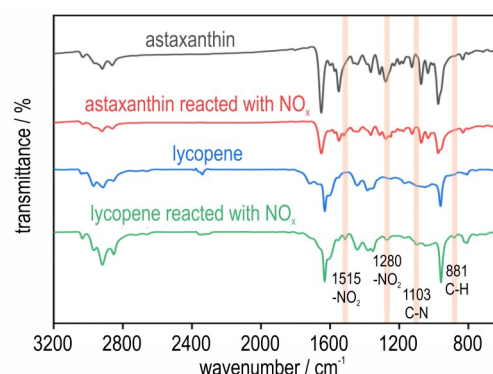


图7 番茄红素和虾青素与硝化棉作用前后的红外光谱图

Fig.7 FT-IR spectra of lycopene and astaxanthin before and after interaction with nitrocellulose

3 结论

(1)通过差热分析、甲基紫试纸实验、等温热重分析等测试方法,系统评价了4种典型类胡萝卜素对硝化棉和吸收药的相容性和安定性。结果表明,类胡萝卜素的安定性能优于传统安定剂,且不会产生亚硝酸等有毒副产物,降低了其对人体健康和生态环境的潜在危害,是一种极具应用前景的绿色安定剂。

(2)通过绝热加速量热实验探究了类胡萝卜素对硝化棉绝热分解的影响。结果表明,在反应初期类胡萝卜素对硝化棉的影响较弱,但随着反应的进行,明显抑制了硝化棉进一步的自加速分解反应。结果表明,类胡萝卜素可使硝化棉的绝热分解最大温升速率降低 $0.1057 \sim 0.1340 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$,增强了硝化棉在绝热条件下的稳定性,为其在实际储存中的长期安全性提供了可靠保障。

(3)电子顺磁共振波谱实验结果显示,4种代表性类胡萝卜素均表现出明显的氮氧自由基清除能力,其 IC_{50} 值依次为:番茄红素($0.4373 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),虾青素($1.011 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), β -胡萝卜素($2.129 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),叶黄素($2.278 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)。研究结果表明,类胡萝卜素能够有效捕获并清除氮氧自由基,通过抑制硝化棉和吸收药的自催化分解过程,显著提升其安全贮存性能。

参考文献:

- [1] SABATINI J J, JOHNSON E C. A short review of nitric esters and their role in energetic materials[J]. *ACS omega*, 2021, 6 (18): 11813–11821.
- [2] VOLK F, WUNSCH G. Determination of the decomposition behavior of double-base propellants at low temperatures[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1985, 10 (6): 181–186.
- [3] CHIN A, ELLISON D S, POEHLEIN S K, et al. Investigation of

- the decomposition mechanism and thermal stability of nitrocellulose/nitroglycerine-based propellants by electron spin resonance [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2007, 32 (2): 117–126.
- [4] RUSLY S N A, JAMAL S H, SAMSURI A, et al. Stabilizer selection and formulation strategies for enhanced stability of single base nitrocellulose propellants: A review[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2024, 5(1): 52–69.
- [5] 程万里, 高鹏, 吕春玲, 等. RDX 含量对改性双基推进剂热安全特性的影响[J]. 含能材料, 2023, 31(10): 1026–1034.
- CHENG Wan-li, GAO Peng, LV Chun-ling, et al. Effect of RDX content on thermal safety of modified double base propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 31(10): 1026–1034.
- [6] 赵杨, 郑天, 丁玲, 等. 四种典型安定剂对硝化棉热安定性能的影响[J]. 含能材料, 2021, 29(11): 1106–1114.
- ZHAO Yang, ZHEN Tian, DING ling, et al. Effects of four typical stabilizers on the thermal decomposition behavior of nitrocellulose[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(11): 1106–1114.
- [7] KATOH K, YOSHINO S, KUBOTA S, et al. The effects of conventional stabilizers and phenol compounds used as antioxidants on the stabilization of nitrocellulose[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2007, 32(4): 314–321.
- [8] MOSSRI J L D N, RODRIGUES R L B, NICHELE J, et al. Nitrocellulose-based propellants: elucidation of the mechanisms of the diphenylamine stabilizer employing density functional theory[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2023, 42(5): 772–790.
- [9] MENDONÇA F L G, RODRIGUES R L B, ROSATO R, et al. Combined evaluation of nitrocellulose-based propellants: toxicity, performance, and erosivity[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2019, 37(3): 293–308.
- [10] RODRIGUES R L B, DA S A P, ROSATO R, et al. On the replacement of traditional stabilizers by guaiacol in environmentally safe nitrocellulose-based propellants[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2022, 24(6): 1837–1849.
- [11] DEJEAIVE A, FANTIN A, MONSEUR L, et al. Making progress towards «Green» propellants[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(8): 831–837.
- [12] RODRIGUES R L B, GOMES B P A, NAKANO N L, et al. Can green nitrocellulose-based propellants be made through the replacement of diphenylamine by the natural product curcumin? [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2022, 40(2): 218–241.
- [13] ZHAO Yang, JIN Bo, ZHENG Tian, et al. Anti-autocatalysis activity of tea polyphenols in nitrocellulose thermal decomposition[J]. *Cellulose*, 2022, 29(17): 9089–9104.
- [14] RODRIGUES R L B, LEMOS M F, FRANÇA T C C, et al. Development of nitrocellulose-based propellants with natural stabilizers [J]. *Journal of Aerospace Technology and Management*, 2019, 11.
- [15] DEJEAIVE A, SARBACH A, RODUIT B, et al. Making progress towards «Green» propellants-part II[J]. *Propellants, explosives, pyrotechnics*, 2020, 45(8): 1185–1193.
- [16] 马文娟. 茶叶中茶多酚的热稳定性研究[J]. 农产品加工: 创新版(中), 2014(9): 3.
- MA Wen-juan. Thermal stability of tea polyphenols[J]. *Academic Periodical of Farm Products Processing*, 2014(9): 3.
- [17] 马军营. 烯烃稳定性的比较及定性解释[J]. 平顶山学院学报, 1998, 15(2): 48–51.
- MA Jun-ying. Ketene stability compare and qualitative explanation [J]. *Journal of Pingdingshan University*, 1998, 15 (2): 48–51.
- [18] STAHL W, SIES H. Antioxidant activity of carotenoids[J]. *Molecular aspects of medicine*, 2003, 24(6): 345–351.
- [19] YOUNG A J, LOWE G L. Carotenoids-antioxidant properties [J]. *Antioxidants*, 2018, 7(2): 28.
- [20] EGGERSDORFER M, WYSS A. Carotenoids in human nutrition and health [J]. *Archives of biochemistry and biophysics*, 2018, 652: 18–26.
- [21] 冯晓梅, 韩玉谦, 隋晓, 等. 番茄红素稳定性的研究[J]. 青岛海洋大学学报(自然科学版), 2003, 33(6): 875–880.
- FENG Xiao-mei, HAN Yu-qian, SUI Xiao, et al. Studies on the stability of lycopene[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2003, 33(6): 875–880.
- [22] MYBURGH A. Standardization on stanag test methods for ease of compatibility and thermal studies [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, 85(1): 135–139.
- [23] 国防科工委. GJB-770B-2005: 火药试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- Commission of Science, Technology and Industry for National Defense. GJB-770B-2005: Gunpowder testing method [S]. Beijing: China Standard Press, 2005.
- [24] 国防科工委. GJB-772A-97: 炸药试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- Commission of Science, Technology and Industry for National Defense. GJB-772A-97: Explosives testing methods [S]. Beijing: China Standard Press, 1997.
- [25] 中华人民共和国应急管理部, GB 15603-2022: 危险化学品仓库储存通则[S]. 北京: 国家市场监督管理总局, 2022.
- Ministry of Emergency Management of the People's Republic of China, GB 15603-2022: General rules for the hazardous chemicals warehouse storage [J]. Beijing: State Administration for Market Regulation, 2022.
- [26] 邱伟芬, 汪海峰. 天然番茄红素在不同环境条件下的稳定性研究[J]. 食品科学, 2004, 25(2): 56–60.
- QIU Wei-fang, WANG Hai-feng. Stability of natural lycopene under different conditions [J]. *Food Science*, 2004, 25 (2): 56–60.
- [27] 焦丽娟, 贾新超, 田洪, 等. 叶黄素和叶黄素酯稳定性对比[J]. 食品工业, 2019, 40(11): 178–180.
- JIAO Li-juan, JIA Xin-chao, TIAN Hong, et al. The contrast of the stability of lutein and lutein ester [J]. *The Food Industry*, 2019, 40(11): 178–180.
- [28] 刘铁楠, 吴春涛, 苏鹏宇, 等. 雨生红球藻中虾青素的提取和稳定性研究[J]. 中国医药导报, 2015, 12(23): 25–28.
- LIU Tie-nan, WU Chun-tao, SU Peng-yu, et al. Study on extraction and stability of astaxanthin from haematococcus pluvialis [J]. *China Medical Herald*, 2015, 12(23): 25–28.
- [29] RAO A R, SARADA R, RAVISHANKAR G A. Stabilization of astaxanthin in edible oils and its use as an antioxidant [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2007, 87 (6): 957–965.
- [30] ZIMMERMAN G A, KISPERSKY J P, NAHLOVSKY B D, et al. Embrittlement of propellants containing nitrate ester plasticizers [C]//AIAA/SAE/ASME 18th Joint Propulsion Conference. New

- York; AIAA, 1982.
- [31] 陆安舫, 李顺生, 薛幸福. 国外火炸药性能手册[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1991.
- LU An-fang, LI Shun-sheng, XUE Xin-fu. Performance manual for foreign fireworks and explosives[M]. Beijing: The Publishing House of Ordnance Industry, 1991.
- [32] 李上文, 赵凤起, 袁潮, 等. 国外固体推进剂研究与开发的趋势[J]. 固体火箭技术, 2002, 25(2): 1-7.
- LI Shang-wen, ZHAO Feng-qi, YUAN Chao, et al. Tendency of research and development for overseas solid propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002, 25(2): 1-7.
- [33] MURAKAMI K, HONDA M, TAKEMURA R, et al. Effect of thermal treatment and light irradiation on the stability of lycopene with high Z-isomers content[J]. *Food chemistry*, 2018, 250: 253-258.
- [34] BRITTON G. Structure and properties of carotenoids in relation to function[J]. *The FASEB Journal*, 1995, 9(15): 1551-1558.
- [35] ZHANG Li-na, HUANG Jin. Effects of nitrolignin on mechanical properties of polyurethane-nitrolignin films[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 80(8): 1213-1219.
- [36] XIONG Jie, FENG Shuang, PENG Ru-fang, et al. Effect of aziridino [60] fullerenes on thermal stability of nitrocellulose[J]. *Cellulose*, 2024, 31(1): 235-246.
- [37] LIAO Ling, JIN Bo, GUO Chen-zhi, et al. Fullerene bisadduct stabilizers: The effect of different addition positions on inhibiting the autocatalytic decomposition of nitrocellulose absorbed nitroglycerin[J]. *Defence Technology*, 2021, 17(6): 1944-1953.
- [38] JI Dan-dan, WEI Xiao-an, DU Ping, et al. Effect of boron-containing hydrogen-storage-alloy ($\text{Mg}(\text{BH}_x)_y$) on thermal decomposition behavior and thermal hazards of nitrate explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(4): 413-419.
- [39] 宦双燕, 王玉枝, 游常军. 波谱分析[M]. 化学工业出版社, 2023: 1-296.
- HUAN Shuang-yan, WANG Yu-zhi, YOU Chang-jun. Spectrum analysis[M]. Chemical Industry Press, 2023: 1-296.
- [40] 邓芹英, 刘岚, 邓慧敏. 波谱分析教程. 2版[M]. 科学出版社, 2007: 1-332.
- DENG Qin-ying, LIU Lan, DENG Hui-ming. Spectral analysis tutorial version 2[M]. Science Press, 2007: 1-332.

The Stabilizing Effect of Carotenoids on Nitrocellulose and NC/NG

LI Liang, ZHAO Yang, JIN Bo

(School of materials and chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Carotenoids, valued for their exceptional free radical scavenging properties and low biological toxicity, were systematically investigated as potential stabilizers for propellants. A comprehensive evaluation strategy, incorporating differential thermal analysis (DTA), methyl violet test strips, isothermal thermogravimetry, vacuum stability testing, and accelerating rate calorimetry (ARC), was employed to assess their stabilizing effects. Four representative carotenoids-lycopene, β -carotene, xanthophyll, and astaxanthin, were examined for their stabilization performance in nitrocellulose (NC) and absorptive composition systems. All tested carotenoids demonstrated superior thermal stability compared to conventional stabilizers. Notably, astaxanthin exhibited the most significant enhancement: it prolonged the methyl violet discoloration time of NC by 40 min, reducing mass loss by 17.90%, decreased the maximum adiabatic decomposition temperature rise rate by $0.134\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, and lowered gas pressure release per unit mass by 12.0 kPa. In absorptive compositions, it extended the methyl violet discoloration time by 34 min while reducing mass loss by 14.18%. Free radical scavenging tests and intermediate structural analyses revealed the underlying stabilization mechanism: carotenoids effectively suppress autocatalytic decomposition via nitrogen-oxygen free radical capture, achieving nearly 90% scavenging efficiency at $8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Additionally, secondary derivatives formed during carotenoid degradation were free of nitrosamine groups, significantly reducing toxicological concerns.

Key words: nitrocellulose; NC/NG; stabilizer; carotenoids; nitrogen oxygen free radical

CLC number: TJ55

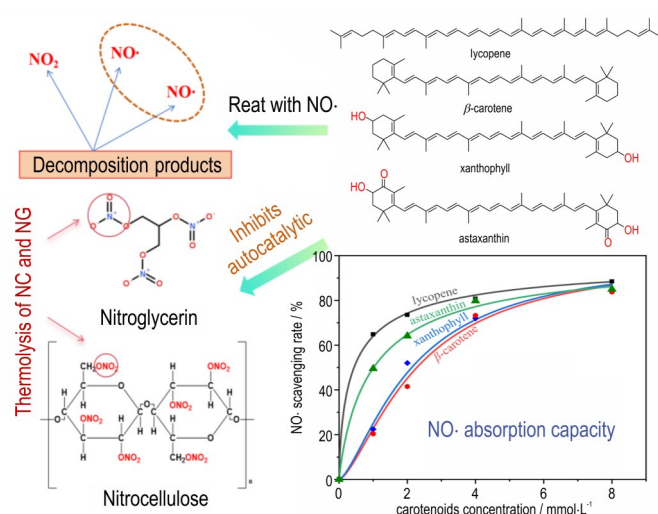
Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2025044

Grant support: Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22305196), Natural Science Foundation of Sichuan Province (No. 2025ZNSFSC1374)

(责编: 高毅)

图文摘要:



The stabilizing effect of four representative carotenoids (lycopene, β -carotene, xanthophyll and astaxanthin) on NC and NC/NG was investigated via differential thermal analysis, methyl violet test, vacuum stability test and adiabatic accelerated calorimetry.