

文章编号:1006-9941(2024)07-0761-11

BGAP的合成与展望

闫镒腾¹,孙善虎²,刘 杉¹,吉应旭¹,白森虎¹

(1.黎明化工研究设计院有限责任公司,河南 洛阳 471000; 2.西南科技大学分析测试中心,四川 绵阳 621000)

摘要: 含支化结构的聚叠氮缩水甘油醚(BGAP)含能黏合剂比线型聚叠氮缩水甘油醚(GAP)含能黏合剂具有更高的相对分子量、更宽的官能度(f)调节范围、更高的生成热、更低的黏度等,能够提高复合固体推进剂的能量水平以及改进其工艺性能和力学性能,是叠氮黏合剂的重要研究方向之一。如何可控调节官能度、相对分子量及其分布等重要结构参数,成为获得高质量BGAP含能黏合剂的关键。本文详细阐述了BGAP的一步裂解叠氮化法合成工艺并提出了可能的合成机理,介绍了BGAP的性能研究现状,分析了存在的问题和不足,展望了BGAP的合成和性能研究发展方向,强调优化BGAP的后处理工艺、提高BGAP的制备能力以及加强BGAP的基础性能和应用研究是今后研究的重点。

关键词: 支化聚叠氮缩水甘油醚(BGAP); 固体推进剂; 性能研究; 含能黏合剂; 合成

中图分类号: TJ55;V512

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2023262

0 引言

叠氮聚醚类含能黏合剂以其能量高、燃气特征信号低、燃速调节范围宽、热安定性好和感度低等优点,成为了提高固体推进剂、枪炮发射药和高能炸药性能的关键组分之一^[1-3]。其中,聚叠氮缩水甘油醚(GAP)是近年来研究较多、较为成熟的含能黏合剂,现已应用于微烟推进剂、洁净燃气发生剂、高能复合推进剂和改性双基推进剂等^[4-8]。然而,由于GAP的分子链柔顺性差,在产生力学响应时,主链承受载荷的原子质量分数较低、分子间作用力小,存在玻璃化转变温度(T_g)偏高以及固化网络不完善的问题,导致固体推进剂的工艺和力学性能较差^[9-11]。近年来,为了推动GAP高能推进剂的发展,GAP的结构和性能改性成为了国内外含能材料研究者关注的热点^[12-13]。GAP的改性可以分为物理改性和化学改性两大类。研究表明,采用聚乙二醇(PEG)^[14]、环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚(PET)^[15]、3,3'-双(叠氮甲基)氧杂丁烷-四氢呋喃共

聚醚(PBT)^[16]、端羟基聚丁二烯(HTPB)^[17]等力学性能优异的聚合物对GAP进行物理改性取得了一定的效果,具有潜在的应用价值,但因其与推进剂其他组分相容性和稳定性问题,较少见到在推进剂中应用此类方法的报道。GAP的化学改性主要分为共聚改性、交联改性和接枝改性,其中共聚改性是研究最多的改性方法^[1,8]。通过差异化的分子组成调控和拓扑结构设计,达到降低玻璃化转变温度和改善宽温范围内力学性能的目标,然而共聚改性得到的GAP相对分子量仍然较低(1000~5000),且主要为无规共聚,结构和性能重现性差^[18-20]。最后,目前GAP的物理或化学改性方法最严重的不足是无法解决其能量和力学性能间的矛盾,限制了这些方法的实际应用^[21-22]。

支化聚叠氮缩水甘油醚(BGAP)是在保持GAP分子结构单元不变的基础上,通过改变其分子链一级结构得到的一种新型多羟基叠氮聚醚^[7,23-24]。与GAP相比,相同相对分子质量的BGAP不仅黏度和玻璃化转变温度更低,可容纳更高的固体含量,具有更好的低温性能,而且官能度(f)和生成热高,相同条件下固化后的交联网络更完整,燃烧产生更多的能量^[25-26]。基于此,本文综述了国内外BGAP的2种一步合成方法,提出了可能的反应机理,归纳了

收稿日期:2023-12-13;修回日期:2024-01-23

网络出版日期:2024-04-08

作者简介:闫镒腾(1990-),男,博士,工程师,主要从事化学推进剂原材料合成与应用研究。e-mail:yitengyan0526@163.com

引用本文:闫镒腾,孙善虎,刘杉,等. BGAP的合成与展望[J]. 含能材料,2024,32(7):761-771.

YAN Yi-teng, SUN Shan-hu, LIU Shan, et al. Research Progress of Branched Glycidyl Azide Polymer[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024,32(7):761-771.

BGAP在火炸药应用领域的性能研究进展, 以期从事BGAP合成和性能研究的科研人员提供一定的参考。

1 BGAP的合成

BGAP的合成一般采用一步裂解叠氮化法, 以高分子质量的固体氯醇橡胶为原料, 在催化剂作用下, 与叠氮化钠(NaN_3)反应得到。反应过程中氯醇橡胶主链结构上醚键($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)断裂发生降解, 随后降解链通过分子间或分子内的取代反应发生接枝, 最终得到多官能度的BGAP^[7]。目前BGAP的合成路线主要有是否使用环氧单体2种, 本文分别对其进行综述。

1.1 使用环氧烷烃单体合成BGAP

1989年, AHAD E^[27]以重均相对分子质量(M_w)为 $0.5 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ 的聚环氧氯丙烷(PECH)固体橡胶、环氧氯丙烷(ECH)单体、乙二醇(EG)和碱金属叠氮化物为原料, 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应10 h得到重均相对分子质量为5000~36000的BGAP(表1), 并且对比了GAP和BGAP在黏度、玻璃化转变温度、能量等方面的差异(表2)。结果显示, 改变ECH的添加量, 可以有效调控BGAP的重均相对分子质量, 并且保持其官能度约为10。相同黏度下BGAP具有更高的重均相对分子质量、更低的玻璃化转变温度和更高的生成热, 这些优异的理化性质有利于改善推进剂的工艺、力学以及能量性能, 应用前景巨大。

作者进一步不添加乙二醇, 以ECH和其他环氧单体的共聚物(PEEC)为原料, 得到了BGAP的二元和三元共聚物, 并且共聚物中GAP的质量分数最高可达到95%^[28], 合成结果见表3。与PECH相比, 当以PEEC

为原料, 反应需要更少的 NaN_3 , 这是由于在PEEC中包含部分环氧烷烃或者具有更少的ECH结构单元。更重要的, 当以环氧丙醇为添加单体, 得到的支化叠氮共聚物具有更高的官能度, 并且可以引入部分反应活性更高的伯羟基($-\text{CH}_2\text{OH}$), 这对于后续推进剂配方工艺性能的调节是非常有利的。

国内中国工程物理研究院王平等^[29]也开展了BGAP的合成工艺实验, 并提出了控制官能度、数均相对分子质量(M_n)以及降低相对分子质量分布(D)的方法。结果表明, 低相对分子质量PECH($M_n \leq 500$)的形成是发生支化反应的必要条件, 因此在反应前期给予

表1 不同投料量对BGAP重均相对分子质量和官能度的影响^[27]

Table 1 Effect of reactant ratio on the weight-average relative molecular weight and functionality of BGAP^[27]

$m(\text{ECH})$ / g	$m(\text{PECH})$ / g	$m(\text{NaN}_3)$ / g	M_w of BGAP / 10^3	T_g / $^\circ\text{C}$	f
0.25	10	10.25	36.0	-50	10.5
0.75	10	10.75	21.4	-55	10.8
1.50	10	11.50	9.0	-60	9.5
3.50	10	13.50	5.0	-60	10.0

Note: m is the feed mass of the corresponding substance in bracket. M_w is weight-average relative molecular mass. T_g is the glass transition temperature. f is the functionality.

表2 BGAP和GAP的物化性质^[27]

Table 2 Physicochemical properties of BGAP and GAP^[27]

samples	M_w	η / $\text{Pa}\cdot\text{s}$ (25 $^\circ\text{C}$)	T_g / $^\circ\text{C}$	ΔH_f° / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
GAP	2000	4.5	-50	118.88
	3000	10.0	—	—
BGAP	4200	4.5	-60	176.64
	7400	10.0	-60	

Note: η is the viscosity. ΔH_f° is the heat of formation.

表3 不同原料投料量对BGAP合成的影响^[28]

Table 3 Effect of different contents of starting materials on the synthesis of BGAP^[28]

epoxide monomer	$m(\text{epoxide monomer})$ / g	$m(\text{PECH})$ / g	$m(\text{PEEC})$ / g	$m(\text{NaN}_3)$ / g	M_w of BGAP / 10^3	w_G / %	T_g / $^\circ\text{C}$	f
glycidol	0.5	—	10	7.3	25.0	67	-60	16
	1.5	—	10	8.0	12.0	61	-60	16
	1.0	10	—	9.9	17.0	91	-60	16
	1.5	10	—	10.3	8.0	87	-60	16
styrene oxide	0.5	—	10	8.4	25.0	67	-60	10
	1.5	—	10	9.2	15.0	61	-60	10
	1.0	10	—	11.0	14.0	90	-55	10
	2.5	10	—	12.5	7.0	80	-55	10

Note: w_G is the amount of GAP in BGAP.

一定的热量补偿,以促进ECH开环聚合,最终合成了数均相对分子质量为952~7500,官能度为2.7~9.0的BGAP,但为了得到相对分子质量分布较低($D=1.3$)的BGAP,反应需在惰性气氛下进行,并且要严格控制 NaN_3 投料比例和进料速度,限制了该合成工艺的工业化应用。

为了提高BGAP合成过程的安全性和降低反应能耗,天元航材科技股份有限公司齐长春等^[30]提供了一种低温合成BGAP的工艺,50~70 °C反应15 h,PECH的叠氮取代率为88%~99%。然而,低温也导致该合成工艺反应时间较长,并且后处理步骤较繁琐,工业化应用价值较低。此外,作者并未对产品的结构参数,如官能度、相对分子质量及其分布等重要结构信息进行表征分析。

1.2 不使用环氧烷烃单体合成BGAP

尽管添加环氧单体可实现PECH或者PEEC的一步降解和叠氮化,但由于 NaN_3 同时参与环氧单体和PECH的取代反应,导致 NaN_3 的过量比例较高,不仅带来巨大的安全隐患,同时使反应后处理的成本升高。

基于此,AHAD E^[31-32]进一步探究不添加环氧单体,通过使用碱性降解催化剂一步合成BGAP,反

应结果见表4和表5。结果显示,不添加催化剂时,尽管通过调节原料固体橡胶的重均相对分子质量、改变反应溶剂和反应时间等也可实现不同重均相对分子质量BGAP的合成,并且保持官能度均为10,但催化剂的使用明显加快了固体橡胶的降解,提高了叠氮化反应效率,使产品的官能度明显降低,从结构上为推进剂性能的调整提供了更多空间。

表4 120 °C下不使用催化剂制备得到的BGAP性能^[31]

Table 4 Properties of BGAP prepared at 120 °C without catalyst^[31]

reactant rubber	solvent	reaction time / h	product	$M_w / 10^5$	$T_g / ^\circ\text{C}$
PECH	DMSO	5	BGAP	1.90	-45
	DMSO	16		1.50	-45
	DMSO	32		1.20	-45
	DMF	5		1.40	-48
	DMF	16		1.00	-50
	DMF	5		0.90	-50
	DMF	5		0.50	-50
	DMA	5		0.65	-50
PEEC	DMA	16	BGEC	1.60	-50
	DMA	32		0.70	-55

Note: the functionalities of BGAP and BGEC in the table are about 10.

表5 120 °C下使用催化剂反应5 h制备得到叠氮聚醚的性能^[31]

Table 5 Properties of some azido polyethers prepared with catalysts for 5 h at 120 °C^[31]

reactant rubber	catalyst	$m(\text{solvent}) / m(\text{rubber})$	$m(\text{catalyst}) / m(\text{rubber})$	product	$M_w / 10^3$	$T_g / ^\circ\text{C}$	f
PECH	LiOCH_3	5	0.025	BGAP	15	-50	3.5
		5	0.050		9	-50	3.0
		5	0.075		6	-55	2.5
		10	0.075		4	-55	2.5
PEEC	NaOH	5	0.030	BGEC	26	-55	4.0
		5	0.090		10	-55	3.5

研究表明,为了获得均相反应体系,提高反应效率,在BGAP的合成中通常选用二甲基亚砜(DMSO)、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)和 N,N -二甲基乙酰胺(DMA)等极性溶剂,但是这些溶剂挥发性低、沸点高,导致BGAP产品中溶剂残留量较高,使得推进剂药柱会产生气孔,进而严重影响其力学和弹道性能^[27-32]。为此,加拿大BUI V T^[33]采用体积比为1:1的甲醇-盐水混合溶液作提取液,经过4次提取后,使产品中DMSO残留量仅为0.9%(表6),且相对分子质量分布变窄。重要的是,采用蒸馏法,洗涤废液中的甲醇可回

表6 有机相中DMSO含量随提取次数的变化结果^[33]

Table 6 Weight percent of DMSO in the organic phase as a function of the extraction times^[33]

extraction step	integrated peak area of ^1H NMR		
	DMSO	BGAP	$w(\text{DMSO}) / \%$
initial	157.0	22.8	82.0
1st	132.0	128.0	40.0
2nd	5.2	74.2	4.4
3rd	3.8	100.0	2.4
4th	2.0	131.0	0.9

Note: $w(\text{DMSO})$ is the mass percentage of DMSO in BGAP.

收再利用,并且回收率可达80%,但回收的DMSO却由于纯度较低无法直接作为BGAP的反应溶剂再次使用。

为了解决使用固体裂解催化剂导致的反应体系不均匀、结果重现性差的问题,曹一林^[34]通过使用液态催化剂、加入适量分散剂以及提高搅拌效率等方法,有效避免了反应体系分相,降低了BGAP的相对分子质量分布,并且通过调整预叠氮化反应时间、改变催化剂与PECH的质量比这2种方法实现了BGAP数均相对分子质量和官能度的有效调控,得到官能度为3~6,数均相对分子质量为1500~15000的BGAP(表7),为后期进一步优化推进剂固化反应工艺提供了结构依据。

北京理工大学冯增国等^[35]以国产工业PECH为原料,通过改变反应条件成功合成了数均相对分子质量较高的BGAP,结果见表8。虽然改变温度、时间等反应条件可以调节产品的数均相对分子质量和官能度,但当前工艺条件得到的BGAP数均相对分子质量($M_n=66000\sim 108000$)及其分布($D=1.88\sim 2.79$)太高,实验结果的重现性也较差,无法直接作为含能黏合剂使用,后续仍需通过提高裂解温度或加入裂解催化剂的方法以降低相对分子质量,才能满足推进剂应用要求。

表8 不同反应条件对BGAP合成的影响结果^[35]

Table 8 Effect of reaction conditions on the synthesis of BGAP^[35]

samples	temperature / °C	time / h	$M_n / 10^5$	D	hydroxyl number / mg KOH·g ⁻¹	f
BG-19	95	16	0.87	2.15	6.4	9.93
BG-20	95	24	0.72	2.79	6.3	8.09
BG-21	95	16	0.96	2.37	6.7	11.47
BG-22	95	8	1.08	1.88	5.4	10.40
BG-23	105	8	1.07	1.96	5.6	10.68
BG-24	105	13	0.66	2.09	7.8	9.18

Note: D is the molecular weight distribution of BGAP.

表9 NaOH用量对BGAP数均相对分子质量、羟值和官能度的影响^[36]

Table 9 Effect of NaOH dosage on the number-average molecular mass, hydroxyl number and hydroxyl functionality^[36]

$m(\text{NaOH})/m(\text{PECH})/m(\text{EG})$	M_n	hydroxyl number / mg KOH·g ⁻¹	f
1/50/5	4932	93.33	8.21
2/50/5	3910	100.85	7.03
3/50/5	2918	109.15	5.68
4/50/5	2316	138.65	5.72

2008年,为了拓展BGAP的应用方向,王平^[36]在文献[29]的基础上,通过选择氢氧化钠(NaOH)为裂解催化剂,得到了数均相对分子质量更低的BGAP,并且探究了NaOH用量对BGAP数均相对分子质量和羟值的影响(表9)。结果表明,随着催化剂含量的增加,PECH分子链中醚键降解程度加剧,产生更多的低分子链段,使得BGAP数均相对分子质量下降,官能度降低,这与文献[31-32]的研究结论是一致的。

表7 预叠氮化反应时间和催化剂含量对BGAP官能度和数均相对分子质量的影响结果^[34]

Table 7 Effect of pre-azidation reaction time and catalyst content on the hydroxyl functionality and number-average relative molecular mass of BGAP^[34]

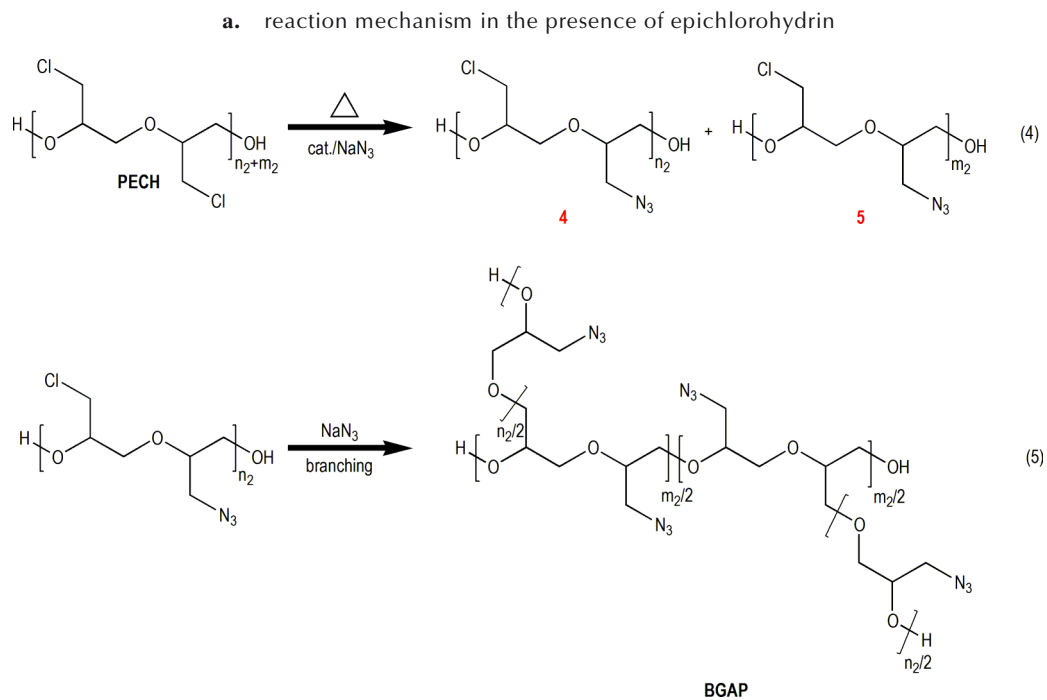
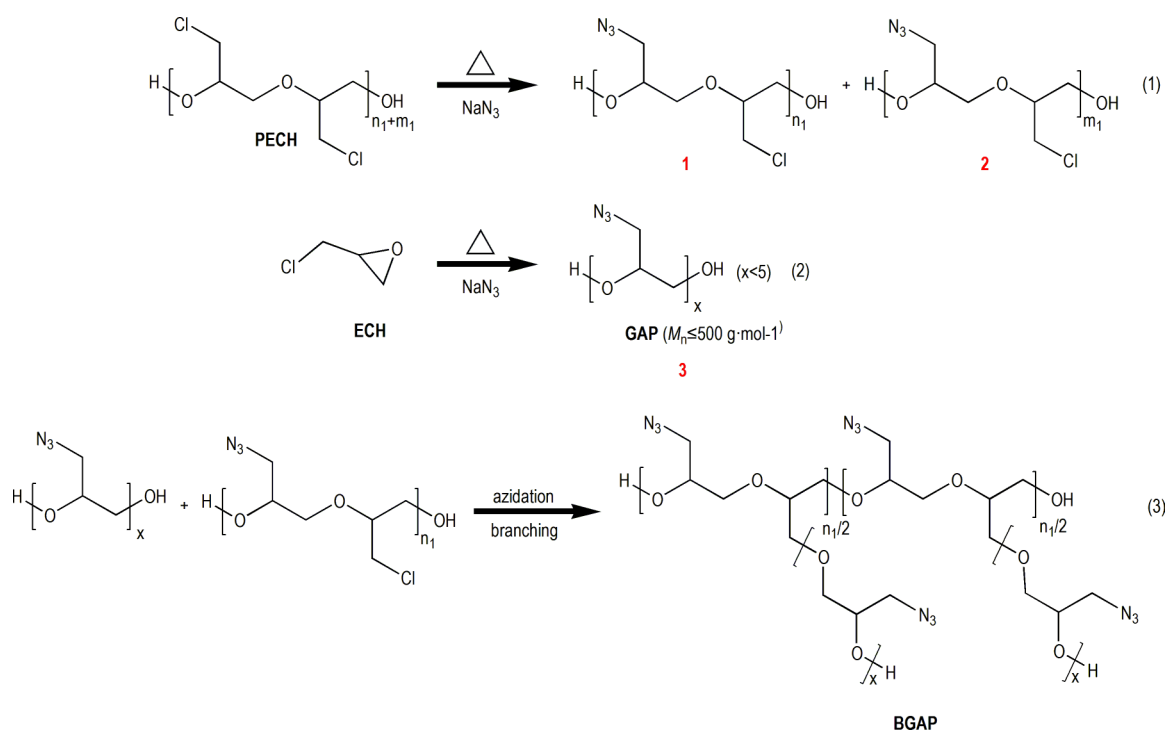
pre-azidation reaction time / min	$m(\text{catalyst}) / m(\text{PECH})$	$M_n / 10^3$	f
60	0.100	1.5	3.0
60	0.050	5.0	3.4
60	0.320	8.5	3.4
60	0.020	15.0	3.4
60	0.026	11.0	3.4
30	0.026	11.0	4.7
10	0.026	11.0	6.0
10	0.032	8.5	6.0

Note: Pre-azidation reaction time is the time before adding the catalyst. M_n is number-average relative molecular mass.

1.3 BGAP的合成机理

以PECH为例,在BGAP的一锅法合成过程中同时存在着PECH的主链—C—O—C的热降解断链反应、叠氮化以及支化取代反应,反应机理较为复杂。本文通过归纳反应中不同组分对BGAP官能度、相对分子质量及其分布的影响规律^[27-29,31-32,34-36],提出了BGAP的可能合成机理,如Scheme 1所示。

当使用环氧单体时(以ECH为例说明),在高温和弱碱性NaN₃条件下,PECH同时发生醚键断裂和部分



Scheme 1 Reaction mechanisms of BGAP with or without epichlorohydrin

叠氮化反应(式1),而ECH则同时发生开环聚合和叠氮化反应,得到相对分子质量约500的GAP短链3(式2),最后GAP短链通过取代反应接枝在降解产物1或2的侧链上,并完全叠氮化得到BGAP(式3)。当不添加环氧单体时,PECH则是在碱性裂解催化剂和 NaN_3 条件下,也同时发生断裂和部分叠氮化(式4),

与式1不同的是,该步催化降解得到的降解产物相对分子质量会更低,相对分子质量分布也会更窄^[31,34],然后得到的部分叠氮化降解产物4和5通过分子内或分子间取代反应在侧链上发生支化反应,同时叠氮化得到BGAP。

综上,目前BGAP均采用一步裂解叠氮法合成,通

过改变原料配比、反应条件(溶剂、温度和时间等)和添加催化剂等方法,可得到氮含量为41%、相对分子质量在500~190000、官能度为2~16的BGAP产品,相对分子质量和官能度的调节范围均较宽。其中,使用环氧单体参与BGAP的合成研究较多、工艺更成熟,且由于环氧单体结构种类多,不仅使BGAP的结构保持多样化,而且也后续推进剂配方性能的优化提供了基础。然而PECH或者PEEC在高温条件下也会发生断链得到长链GAP,因此环氧单体的添加会导致BGAP的结构参数调整更为复杂,不利于产品质量控制。使用裂解催化剂替代环氧单体合成BGAP具有工艺过程简单、生产效率高和NaN₃过量比例低等优点,但目前该方法得到的BGAP存在相对分子质量稳定性差和分散性较高的不足,导致产品质量不稳定,进而影响推进剂固化后的性能。未来BGAP的合成,一方面从工业生产、成本效益的角度优化目前BGAP的实验室合成工艺,如降低叠氮化钠过量比例、提高产品的批次制备能力和保证质量稳定性等,另一方面针对现有的BGAP后处理流程复杂、DMSO不易脱除、洗涤次数多、废水量大等问题,尽快确立工业可行的BGAP后处理工艺,推动其在推进剂领域的工程化应用。

2 BGAP的性能研究

相比于线型GAP,BGAP的生成热更高、相同的相对分子质量黏度和玻璃化转变温度更低,并且侧链上更多羟基的存在使其氧含量更高,将其作为含能黏合剂应用于固体推进剂和 高分子黏合炸药(polymer-bonded explosives,PBX)中,既可以改善其力学性能,又可进一步提高能量,具有巨大的应用前景^[27-28]。研究表明^[37-40],BGAP的性能与其结构参数密切相关,BGAP的重要结构参数包括官能度、羟值、相对分子质量及其分布等,这些参数对推进剂的性能,尤其是力学性能具有重要影响。黏合剂相对分子质量小,羟值高,一般黏度较低,推进剂药浆工艺性好,可容纳更多的固体填料,而相对分子质量高,羟值低,不仅低温力学性能好,且燃速及压力指数更低。为了使制造的推进剂性能具有较好的重现性,黏合剂除了具有合适的相对分子质量外,还应具有较低的分散性,即相对分子质量分布较低,在推进剂配方体系中,一般要求黏合剂中低、高相对分子质量的含量低于3%^[37]。官能度的高低及其分布将影响到固化后三维网络的完善程度。为了获得性能较好的推进剂,黏合剂的低、高官

能度聚合物含量要尽可能低,以降低悬吊自由链段的含量并便于调控交联网络。尽管国内外针对BGAP的合成开展了大量研究,但目前公开的关于BGAP的应用研究报告却相对较少。本文分别对BGAP热性能和固化后力学、流变等性能进行了分析。

2.1 热稳定性

为了具体对比GAP和BGAP的热分解行为差异,FENG H T等^[41]分别对三官能度GAP(GAPTRIOL)和BGAP热稳定性进行了研究(表10),结果发现,不同的热分析方法结果是一致的,即BGAP的热分解活化能(E_a)明显低于GAP,证实了BGAP具有更高的反应活性,为BGAP的实际应用提供了数据支持。

表10 不同方法得到的GAP和BGAP活化能对比结果^[41]

Table 10 Comparison of activation energy of GAP and BGAP obtained by various methods^[41]

methods	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
	BGAP	GAPTRIOL
DSC (dynamic)	138±4	160
DSC (isothermal)	145±9	178
TGA (dynamic)	136±8	155
TGA (isothermal)	134±4	—
ARC	132	182

Note: DSC is differential scanning calorimeter. TGA is thermogravimetric analysis. ARC is accelerating rate calorimeter. E_a is activation energy. GAPTRIOL is the tri-functional GAP.

2.2 力学性能

为了指导推进剂配方设计,BUI V T^[33]详细研究了BGAP中DMSO残留量、异氰酸酯结构和异氰酸酯指数(R)对BGAP聚氨酯(BGAP-PU)性能的影响(表11)。当BGAP中DMSO残留量低于2%,其对BGAP-PU的拉伸强度和断裂伸长率基本无影响,而 R 值增大,使得硬段间氢键化程度提高,拉伸强度逐渐增加,但同时硬段对软段运动的限制作用也增强,玻璃化转变温度升高。选择甲苯二异氰酸酯(TDI)为固化剂, R 值为1.05时,BGAP-PU具有最优的力学性能,但其拉伸强度和断裂伸长率仍然较低,均需进一步改善。

Raymond M P^[42]详细研究了BGAP及其共聚物BGEC的结构对BGAP-PU热性能和力学性能的影响,结果见表12。BGAP和BGEC结构中端羟基活性的高低表现出不同的力学性能,当使用相同的引发剂,由于BGEC结构中存在柔顺性较好的乙氧基结构,导致固化后BGEC的断裂伸长率均高于BGAP,且玻璃化转

表 11 DMSO 残留量、异氰酸酯结构和 R 值变化对 BGAP 聚氨酯性能影响结果^[33]

Table 11 Effect of residual DMSO, R ratio and type of isocyanate on the properties of polyurethanes from BGAP^[33]

entry	R	isocyanate	$\epsilon_b / \%$	σ_m / MPa	$T_g / ^\circ\text{C}$
1	1.20	TDI	190	0.25	-23
2	1.20	TDI	220	0.22	-25
3	1.20	TDI	240	0.12	-30
4	0.80	TDI	180	0.05	-38
5	1.05	TDI	230	0.24	-23
6	1.20	TDI	190	0.25	-23
7	0.85	MDI	180	0.32	-20
8	1.10	MDI	160	0.38	-18
9	1.25	MDI	170	0.42	-19
10	1.20	HDI	210	0.14	-32
11	1.10	HDI + N-100 (65:35)	220	0.21	-27
12	1.25	HDI + N-100 (65:35)	200	0.23	-28

Note: Residual DMSO of BGAP in the entry 1-3 are 2%, 4%, 6% respectively, while entry 4-12 are less than 1%. ϵ_b is the elongation at break. σ_m is the maximum stress. TDI is toluene diisocyanate. MDI is diphenylmethane 4,4'-diisocyanate. N-100 is a polyisocyanate based on HDI.

表 12 以 BGAP 和 BGEC 制得的含能聚氨酯性能^[42]

Table 12 Properties of the energetic polyurethanes from the branched BGAP and BGEC^[42]

entry	samples	polyol	σ_m / MPa	$\epsilon_b / \%$	$T_g / ^\circ\text{C}$
1	HG-1	GOL	0.25	230	-23
2	HG-2	GOL	0.24	290	-26
3	HT-1	TMP	0.43	160	-26
4	HT-2	TMP	0.34	155	-22
5	HP-1	PE	0.36	155	-20
6	CG-1	GOL	0.16	285	-39
7	CG-2	GOL	0.23	315	-39
8	CT-1	TMP	0.11	510	-42
9	CT-2	TMP	0.13	540	-41
10	CP-1	PE	0.28	700	-38
11	CP-2	PE	0.34	515	-38

Note: Entry 1-5 are prepared from BGAP homopolymer, entry 6-11 are prepared from GEC copolymer. Polyol is initiator used in the synthesis of BGAP and BGEC. GOL is glycerol. TMP is trimethylol propane. PE is pentaerythritol.

变温度更低,这与文献[28]的研究结果一致,该项研究作为 BGAP 基推进剂的配方设计提供了指导和借鉴。

为了开发环境友好的绿色固体推进剂,西安近代化学研究所胥会祥等^[43]以 BGAP 为基体,二聚酸二异氰酸酯(DDI)为固化剂,设计合成了一种新型低毒含能黏合剂, BGAP/DDI 和 GAP/异氰酸酯多聚体

(N-100)固化后力学性能结果见表 13。由于 BGAP 具有相对分子质量高、分子间作用强、自由体积大以及构象熵数目多等优点, BGAP/DDI 的拉伸性能、储能模量以及断裂功均优于 GAP/N-100,有望代替 GAP 应用于高能固体推进剂配方。

表 13 BGAP/DDI 和 GAP/N-100 固化体系的拉伸性能和不同温度下的储能模量^[43]

Table 13 Tensile mechanical performance and storage modulus at various temperatures of BGAP/DDI and GAP/N-100^[43]

binders	σ_m / MPa	$\epsilon_b / \%$	$\int \sigma d\epsilon$	E' / MPa		
				-20 $^\circ\text{C}$	0 $^\circ\text{C}$	20 $^\circ\text{C}$
BGAP/DDI	0.96	142.25	0.87	2.07	1.25	0.82
GAP/N-100	0.68	74.62	0.34	1.86	0.93	0.78

Note: $\int \sigma d\epsilon$ is the fracture work. E' is the storage modulus under 1 Hz.

2.3 流变性能

为了控制 BGAP 的产品质量,推广其在高能低特征信号推进剂中的应用,安百强等^[44]采用凝胶渗透色谱(GPC)与多检测器联用技术,对 BGAP 的相对分子质量、分子形状、支化因子等分子结构以及流变性能进行了研究。采用多根色谱柱联用的方法分离 BGAP 偏差最低,效果最好,并且证实当没有高相对分子质量线性 GAP 作标样,采用特性黏数法表征的支化程度准确度高于均方回转半径法。流变性能结果表明, BGAP 的支化程度对其温度依赖性、线性黏弹区、零剪切黏度以及零剪切活化能等流变性能都有影响,且 BGAP 支化程度与其重均相对分子质量差别越大,对其流变性能影响越显著。不足的是,对于 BGAP 的支化类型、支化点数量和产生支化反应的机理并未进行研究。

为了得到 BGAP 基推进剂药浆的相关工艺性能指标,中北大学王晶禹等^[45]采用流变学方法通过研究不同温度下 BGAP 基推进剂药浆储能模量随时间变化关系(图 1a),得到不同温度的固化速率-固化度曲线(图 1b),建立了准确度较高的药浆固化动力学模型方程。BGAP 基推进剂药浆属于假塑性非牛顿流体,其固化反应动力学为自催化反应,并且固化反应受温度影响较大,在 55~65 $^\circ\text{C}$ 间,固化完成时间最多相差 27 h。该项研究成果为 BGAP 基高能固体推进剂的浇铸成型工艺参数优化提供了技术支持,具有良好的应用价值。

2.4 其他性能

1993 年加拿大瓦耳卡德尔国防研究院就开展了 BGAP 在少烟、低易损性推进剂配方中的应用^[46]。该

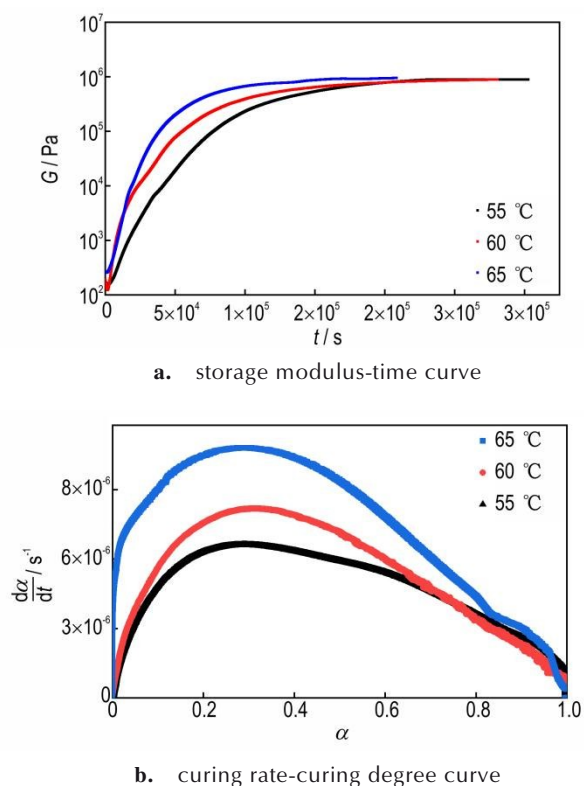


图1 BGAP基推进剂储能模量-时间曲线和不同温度下的固化速率-固化度曲线^[45]

Fig. 1 Storage modulus-time curve and curing rate-curing degree curve of BGAP propellant at different temperatures^[45]

推进剂配方以BGAP为含能黏合剂、双(2,2-二硝基丙基)缩甲醛/缩乙醛(A3)为增塑剂、相稳定硝酸铵(PSAN)为氧化剂,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为固化剂组成,在不加键合剂时,BGAP基推进剂固化后具有较好的力学完整性,最大拉伸强度为0.3~0.6 MPa,断裂伸长率为16%~47%,且可以有效补偿无氯氧化剂硝酸铵(AN)代替高氯酸铵(AP)后引起的比冲值下降的不足。

羟值是黏合剂固化反应中的重要控制指标之一,羟值的波动会严重影响推进剂的力学和工艺性能^[47]。为了建立准确度高、重复性好的BGAP羟值测试方法,航天科工集团四十六所高亚利等^[48]采用间接衍生法,通过简单、快捷的红外光谱法建立了BGAP浓度与其羟值的定量关系,具有一定的可靠性。不同BGAP样品的羟值测试结果见表14。样品的官能度在2.47~4.65之间,不同样品的羟值表现出明显差异性,并且羟值与数均相对分子质量变化成反比,这与聚醚特征是一致的。该方法满足了BGAP质量控制和配方设计的需求,为其在推进剂工程化应用方面提供了技术支

表14 不同BGAP样品的羟值测定结果^[48]

Table 14 Measured hydroxyl number for different BGAP^[48]

entry	m/g	absorbance	hydroxyl number / mg KOH·g ⁻¹	$M_n / 10^3$	f
1	0.2995	0.165	4.94	34.5	3.04
2	0.3191	0.199	5.61	31.1	3.11
3	0.3203	0.192	5.38	29.1	2.79
4	0.3099	0.239	7.01	25.7	3.21
5	0.3606	0.245	6.17	27.4	3.01
6	0.1538	0.241	3.37	41.2	2.47
7	0.5193	0.195	14.25	18.3	4.65

撑,但其衍生时间相对较长(≥ 1 h),仍需进一步优化。

综上,与线型GAP相比,BGAP不仅本体反应活性高、热稳定好,而且固化后也保持了较低的玻璃化转变温度、高拉伸强度、高断裂伸长率以及优异的低温力学性能。然而,当前BGAP的性能研究仅仅是围绕羟值的有效测定、本体热性能以及固化后力学、流变性能等基础性能的研究,对其应用于推进剂配方中的性能研究较少,下一步要开展BGAP与其他含能组分的相容性,不同配方体系力学、燃烧以及能量性能的研究,加快BGAP在实际型号发动机中的应用。

3 结论与展望

叠氮聚醚黏合剂是目前世界各国都广泛关注的含能黏合剂。其中,以BGAP代替GAP不仅具有合成工艺简单和成本低的优势,而且BGAP的相对分子质量和能量更高,黏度更低,加工工艺性能更好,已经成为降低GAP生产成本和改进其力学性能的重要研究方向。通过对近30年来国内外BGAP的合成和性能研究报道的汇总,本研究归纳的主要结论为:(1)目前BGAP的合成采用一步裂解叠氮化法,通过改变氯醇橡胶的相对分子质量、不同原料的投料配比和反应条件,可得到不同相对分子质量和官能度的BGAP,满足了不同应用场景需求,并且不添加环氧单体时具有更高的合成效率。(2)性能研究结果证实,与GAP相比,相同条件下BGAP的生成热提高了48.6%、热分解活化能下降约18%、拉伸强度和断裂伸长率分别提升了41.2%和90.6%,并且BGAP流体力学体积和分子链缠结程度低,具有更好的流变性能。BGAP含能黏合剂的应用对于提高固体推进剂能量水平,发展高性能的战略、战术导弹具有重要现实意义。未来我国BGAP黏合剂的发展方向和研究重点可以围绕以下几个方面:

(1)优化现有BGAP的制备和后处理工序,降低BGAP的生产和应用成本,提高批次制备能力,得到相对分子质量可控、分散性窄和批间重复性更好的高质量BGAP。

(2)受制备工艺及安全防护方面的限制,BGAP黏合剂的应用研究进展缓慢,对其在实际应用中的力学完整性和燃烧、安全、老化和贮存等性能的研究不够系统。因此,要加快和加深对BGAP基础性能的研究。

(3)充分利用BGAP的结构和性能优势,拓展在高能低特征信号推进剂、燃气发生剂、高能低易损性发射药、PBX混合炸药和钝感包覆剂等领域的应用。

参考文献:

- [1] JAROSZ T, STOLARCZYK A, WAWRZKIEWICZ-JALOWIECKA A, et al. Glycidyl azide polymer and its derivatives-versatile binders for explosives and pyrotechnics: Tutorial review of recent progress[J]. *Molecules*, 2019, 24(24): 4475.
- [2] 罗运军, 丁善军, 张弛. 含能热塑性弹性体研究进展[J]. *中国材料进展*, 2022, 41(2): 117-128.
LUO Yun-jun, DING Shan-jun, ZHANG Chi. Research progress on energetic thermoplastic elastomers[J]. *Materials China*, 2022, 41(2): 117-128.
- [3] 蒋亚强, 杨皓瑜, 黄继军, 等. 复合固体推进剂黏合剂研究进展[J]. *中国胶粘剂*, 2021, 30(12): 55-70.
JIANG Ya-qiang, YANG Hao-yu, HUANG Ji-jun, et al. Research progress of composite solid propellant binders[J]. *China Adhesives*, 2021, 30(12): 55-70.
- [4] 李海涛, 钱勛, 庞爱民. 低易损性推进剂研究进展及发展趋势[J]. *兵器装备工程学报*, 2022, 43(6): 19-23.
LI Hai-tao, QIAN Xu, PANG Ai-min. Research progresses and development trend of low vulnerability propellants[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2022, 43(6): 19-23.
- [5] 左海丽, 詹国柱, 楼阳, 等. PBT弹性体微相分离及其力学性能的影响研究[J]. *上海航天*, 2018, 35(4): 134-141.
ZUO Hai-li, ZHAN Guo-zhu, LOU Yang, et al. Effects of microphase separation on mechanical properties of PBT elastomers[J]. *Aerospace Shanghai*, 2018, 35(4): 134-141.
- [6] EROGLU M S, BOSTAN M S. GAP pre-polymer, as an energetic binder and high performance additive for propellants and explosives: A review [J]. *Organic Communications*, 2017, 10: 135-143.
- [7] 谭惠民. 固体推进剂化学与技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2015: 297-307.
TAN Hui-min. The chemistry and technology of solid rocket propellant[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2015: 297-307.
- [8] 闫镒腾, 白森虎, 薛金强, 等. GAP的合成与化学改性研究进展[J]. *含能材料*, 2023, 31(2): 190-200.
YAN Yi-teng, BAI Sen-hu, XUE Jin-qiang, et al. Progress in the synthesis and chemical modification of glycidyl azide polymer[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(2): 190-200.
- [9] BORN M, KARAGHIOSOFF K, KLAPOTKE T M. A GAP replacement: Improved synthesis of 3-azidooxetane and its homopolymer based on sulfonic acid esters of oxetan-3-ol [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2021, 86(18): 12607-12614.
- [10] BORN M, FESSARD T C, GÖTTEMANN L, et al. A GAP replacement, part 2: Preparation of poly(3-azidooxetane) via azidation of poly(3-tosyloxyoxetane) and poly(3-mesyloxyoxetane) [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2022, 87: 4097-4106.
- [11] 卢先明, 莫洪昌, 徐明辉, 等. 聚叠氮缩水甘油醚相对分子质量标准物质制备[J]. *化学分析计量*, 2018, 27(Z1): 1-5.
LU Xian-ming, MO Hong-chang, XU Ming-hui, et al. Preparation of relative molecular weight standard reference material of glycidyl azide polymer[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2018, 27(Z1): 1-5.
- [12] 倪冰, 覃光明, 冉秀伦. 化学共混改善GAP黏合剂力学性能研究进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2010, 8(5): 15-19.
NI Bing, QIN Guang-ming, RAN Xiu-lun. Research progress on chemical blend improving mechanical properties of GAP binder[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2010, 8(5): 15-19.
- [13] 王旭朋, 罗运军, 郭凯, 等. 聚叠氮缩水甘油醚的合成与改性研究进展[J]. *精细化工*, 2009, 26(8): 813-817.
WANG Xu-peng, LUO Yun-jun, GUO Kai, et al. Research advances in synthesis and modification of glycidyl azide polymer [J]. *Fine Chemicals*, 2009, 26(8): 813-817.
- [14] BYOUNG S M. Characterization of the plasticized GAP/PEG and GAP/PCL block copolyurethane binder matrices and its propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(2): 131-138.
- [15] 李平, 陈强, 李旭利, 等. GAP共聚体系静态力学性能研究[J]. *火炸药学报*, 2000, 23(2): 23-25.
LI Ping, CHEN Qiang, LI Xu-li, et al. Research on the mechanical property of GAP copolymer elastomer [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2000, 23(2): 23-25.
- [16] 刘晶如, 罗运军, 杨寅. GAP推进剂粘合剂固化体系力学性能的研究[J]. *精细化工*, 2007, 24(10): 1128-1131.
LIU Jing-ru, LUO Yun-jun, YANG Yin. Study of mechanical properties of GAP propellant binder curing system [J]. *Fine Chemicals*, 2007, 24(10): 1128-1131.
- [17] 王旭朋, 罗运军, 赵一博, 等. GAP/HTPB粘合剂固化胶片力学性能研究[J]. *化工新型材料*, 2009, 37(7): 66-68.
WANG Xu-peng, LUO Yun-jun, ZHAO Yi-bo, et al. Study on the mechanical properties of GAP/HTPB binder films [J]. *New Chemical Materials*, 2009, 37(7): 66-68.
- [18] BAYAT Y, CHIZARI M. Synthesis and kinetic study of PCL-GAP-PCL tri-block copolymer [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2018, 15(2): 243-257.
- [19] HAFNER S, KEICHER T, KLAPÖTKE T M. Copolymers based on GAP and 1,2-epoxyhexane as promising prepolymers for energetic binder systems [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 43(2): 126-135.
- [20] XU M, GE Z, LU X, et al. Structure and mechanical properties of fluorine-containing glycidyl azide polymer-based energetic binders [J]. *Polymer International*, 2017, 66(9): 1318-1323.
- [21] SUKHANOV G T, BOSOV K K, SUKHANOVA A G, et al. Synthesis and properties of glycidyl polymers bearing 1,2,4-triazol-5-one, 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one and glycidyl azide units [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021,

- 46(10): 1526-1536.
- [22] BODAGHI A, SHAHIDZADEH M. Synthesis and characterization of new PGN based reactive oligomeric plasticizers for glycidyl azide polymer [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(4): 364-370.
- [23] AHAD E. Direct conversion of epichlorohydrin to glycidyl azide polymer: US4891438[P]. 1990.
- [24] 李小换, 曹付齐. 固体推进剂用粘合剂研究进展[J]. *粘接*, 2012, 33(11): 67-71.
LI Xiao-huan, CAO Fu-qi. Research progress of binders for solid propellants[J]. *Adhesion*, 2012, 33(11): 67-71.
- [25] 齐晓飞, 付小龙, 刘萌. 固体推进剂用粘合剂的改性研究进展[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(1): 2-6.
QI Xiao-fei, FU Xiao-long, LIU Meng. Research progress in modification of polymers in solid propellants[J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(1): 2-6.
- [26] 安百强. 支化GAP分子结构与流变性能研究[D]. 北京: 航天动力技术研究院, 2020.
AN Bai-qiang. Study on molecular structure and rheological properties of branched GAP[D]. Beijing: China Academy of Aerospace Aerodynamics, 2020.
- [27] AHAD E. Branched hydroxyl-terminated aliphatic polyethers: US4882395[P]. 1989.
- [28] AHAD E. Branched azido copolymers: US5214110[P]. 1993.
- [29] 王平, 夏中均, 王晓川, 等. 支化叠氮缩水甘油醚聚合物的合成[J]. *含能材料*, 1998, 6(2): 54-58.
WANG Ping, XIA Zhong-jun, WANG Xiao-chuan, et al. Synthesis of branched glycidyl azide polymer[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1998, 6(2): 54-58.
- [30] 齐永新, 胡盼, 王建生, 等. 一种低温合成支化叠氮缩水甘油醚的制备方法: CN114196007A[P]. 2022.
QI Yong-xin, HU Pan, WANG Jian-sheng, et al. A low-temperature preparation method for the synthesis of branched azido-glycidyl ether: CN114196007A[P]. 2022.
- [31] AHAD E. Branched energetic polyether elastomers: US5130381[P]. 1992.
- [32] AHAD E. Branched energetic polyether elastomers: US5191034[P]. 1993.
- [33] BUI V T, AHAD E, RHEAUME D, et al. Evaluation of branched glycidyl azide polymer purified by solvent extraction [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 36(6), 2219-2224.
- [34] 曹一林, 张九轩. 高分子量多羟基聚叠氮缩水甘油醚的制备[J]. *含能材料*, 1997, 5(4): 179-183.
CAO Yi-lin, ZHANG Jiu-xuan. Preparation of high molecular weight poly-hydroxy-terminated glycidyl azide polymer [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1997, 5(4): 179-183.
- [35] 冯增国, 赵大箐, 侯竹林. 支化聚叠氮缩水甘油醚(B-GAP)的制备研究[J]. *兵工学报*, 1999, 20(1): 32-35.
FENG Zeng-guo, ZHAO Da-qing, HOU Zhu-lin. A preparative study on branched glycidyl azide polymer (B-GAP) [J]. *Acta Armamentarii*, 1999, 20(1): 32-35.
- [36] 王平, 郁卫飞, 刘春. 支化聚叠氮缩水甘油醚硝酸酯的制备[J]. *含能材料*, 2008, 16(4): 395-397.
WANG Ping, YU Wei-fei, LIU Chun. Preparation of branched glycidyl azide polymer nitrate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(4): 395-397.
- [37] 王道林, 钱勛, 孙晓飞, 等. 复合固体推进剂力学性能调控方法研究进展[J]. *固体火箭技术*, 2022, 45(5): 729-740.
WANG Dao-lin, QIAN Xu, SUN Xiao-fei, et al. Research progress on regulation method in mechanical properties of composite solid propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2022, 45(5): 729-740.
- [38] 胡义文. 基于叠氮粘合剂的弹性体和推进剂力学性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2018.
HU Yi-wen. Research on the mechanical properties of azide polyurethane elastomers and its propellant[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2018.
- [39] 张鑫, 唐根, 庞爱民. GAP/CL-20固体推进剂的力学性能[J]. *固体火箭技术*, 2019, 42(4): 476-482.
ZHANG Xin, TANG Gen, PANG Ai-min. Mechanical properties of GAP/CL-20 solid propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2019, 42(4): 476-482.
- [40] 王稼祥, 强洪夫, 王哲君. 复合固体推进剂细观力学研究进展[J]. *固体火箭技术*, 2020, 43(6): 788-798.
WANG Jia-xiang, QIANG Hong-fu, WANG Zhe-jun. Research progress on mesomechanics of composite solid propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2020, 43(6): 788-798.
- [41] FENG H T, MINTZ K J, AUGSTEN R A, et al. Thermal analysis of branched GAP [J]. *Thermochemica Acta*, 1998, 311: 105-111.
- [42] BUI V T, AHAD E, RHEAUME D, et al. Energetic polyurethanes from branched glycidyl azide polymer and copolymer [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 62: 27-32.
- [43] MA S, FAN H, ZHANG N, et al. Investigation of a low-toxicity energetic binder for a solid propellant: Curing, microstructures, and performance [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(47): 30538-30548.
- [44] 安百强, 聂海英, 黄志萍. 支化GAP分子结构与流变性能表征研究[J]. *固体火箭技术*, 2021, 44(1): 52-57.
AN Bai-qiang, NIE Hai-ying, HUANG Zhi-ping. Study on molecular structure and rheological properties of branched GAP [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2021, 44(1): 52-57.
- [45] 卢鑫浩, 叶宝云, 程王健, 等. B-GAP基推进剂药浆流变特性和固化动力学研究[J]. *含能材料*, 2022, 30(11): 1083-1089.
LU Xin-hao, YE Bao-yun, CHENG Wang-jian, et al. Research on rheological properties and curing kinetics of B-GAP-based propellant slurry [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(11): 1083-1089.
- [46] AHAD E. Branched-GAP properties, pilot plant and application [C]//24th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1993, 75/1-75/12.
- [47] 卢先明, 刘红妮, 莫洪昌, 等. GAP相对分子质量标准物质制备及定值与验证研究[J]. *固体火箭技术*, 2021, 44(3): 364-371.
LU Xian-ming, LIU Hong-ni, MO Hong-chang, et al. Preparation, definite value and verification of molecular weight standard reference material of GAP [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2021, 44(3): 364-371.
- [48] 高亚利, 王吉强, 张宇. 傅里叶变换红外光谱法测定B-GAP羟值[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2015, 13(4): 91-96.
GAO Ya-li, WANG Ji-qiang, ZHANG Yu. Hydroxyl value of B-GAP determined by fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2015, 13(4): 91-96.

Research Progress of Branched Glycidyl Azide Polymer

YAN Yi-teng¹, SUN Shan-hu², LIU Shan¹, JI Ying-xu¹, BAI Sen-hu¹

(1. *Liming Research & Design Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Luoyang 471000, China*; 2. *Analysis and Test Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000, China*)

Abstract: Branched glycidyl azide polymer (BGAP) has higher relative molecular mass, wider adjustment range of hydroxyl functionality (f), higher heat of formation and lower viscosity than linear glycidyl azide polymer (GAP). It can increase the energy level, and improve the processing and mechanical properties of the composite solid propellant. Therefore it has become a hot research topic in the field of the azido polyether binder. However, the essentially important key to obtain high quality BGAP energetic binder is how to control and regulate some structural parameters such as hydroxyl functionality, molecular weight and molecular weight distribution. This paper illustrates two synthetic methods and processes of BGAP, proposes the possible reaction mechanism, and summarizes the progress in performance research. Some problems and deficiencies are pointed out. Finally, the development prospects of BGAP in the field of synthesis and performance research are forecasted. It is concluded that optimizing the extraction procedure after reaction, improving the throughput per run, and strengthening the studies in fundamental performance and application will be the focuses in future researches.

Key words: branched glycidyl azide polymer (BGAP); solid propellant; performance research; energetic binder; synthesis

CLC number: TJ55;V512

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023262

(责编: 高毅)