

文章编号: 1006-9941(2007)04-0425-06

## 聚叠氮缩水甘油醚改性研究进展

宋晓庆<sup>1</sup>, 周集义<sup>2</sup>, 王文浩<sup>2</sup>, 王建伟<sup>2</sup>, 白森虎<sup>2</sup>

(1. 河南科技大学化工与制药学院, 河南 洛阳 471003; 2. 黎明化工研究院, 河南 洛阳 471001)

**摘要:** 综述了 GAP 在含能热塑性弹性体、含能增塑剂、含能固化剂中的应用。介绍了 GAP 通过共聚、封端或使用特殊起始剂等方法改性。其中, GAP 基热塑性弹性体、GAP 共聚物、端酯基(或烷氧基)端叠氮基的 GAP 增塑剂和高相对分子质量的 GAP 具有良好的应用前景。

**关键词:** 材料科学; GAP; 热塑性弹性体; 增塑剂; 固化剂; 改性

**中图分类号:** V512; TJ7

**文献标识码:** A

### 1 引言

GAP 因具有正生成热、密度大、氮含量高、机械感度低、燃气清洁等优点, 成为高能低特征信号推进剂用的含能粘合剂<sup>[1]</sup>, 在含能热塑性弹性体、含能增塑剂、含能固化剂方面有着广泛的应用。但相对分子质量高的 GAP 很难得到, 因为 GAP 分子结构有局限, 且其聚环氧氯丙烷(PECH)原料由环氧氯丙烷(ECH)经阳离子开环聚合而得。这给调节推进剂力学性能带来了很大的困难。为此, 研究者们通过多种方法来改善 GAP 力学性能、降低其感度或提高其氮含量, 包括在 PECH 中引入 THF 链节来提高聚合物的承载原子数, 通过与其他粘合剂如 PEG、HTPB、BAMO 等复配, 选用特殊结构的起始剂或改变 GAP 的端基等。本文综述了 GAP 在热塑性弹性体、含能增塑剂、含能粘合剂等领域应用, 同时介绍了近年来 GAP 改性的主要研究进展。

### 2 GAP 基热塑性弹性

目前, 各国研制和装备的不敏感炸药中, 绝大多数是浇注高分子粘结炸药, 尤其是在对硬目标的侵彻战斗中。但这种炸药存在两个不足, 一是粘合剂为热固性弹性体, 固化时有“适用期”问题, 而且处理超过服役期炸药一般以焚烧的方式, 污染环境; 二是粘结剂为惰性组份, 影响了配方的能量。为解决这两个问题, 研究者对热塑性弹性体(TPE)进行了熔铸塑料粘结炸药(PBX)技术的研究。由于惰性 TPE 的熔化特性, 炸药的加工可以采用广泛应用的熔铸炸药的设备, 而不必采用捏合机。熔铸 PBX 装药和浇注固化的 PBX 相

比, 具有可修复和易加工的优点, 但使用惰性 TPE 粘结剂, 装药的能量不高。因此, 国外正在进行含能热塑性弹性体(ETPE)的研究。

GAP 基热塑性弹性体为 AB 型共聚物, 它们是由线性 GAP 和 MDI 制得<sup>[2,3]</sup>。GAP 的羟基与异氰酸酯的—NCO 反应, 生成氨酯键。该共聚物中, 弹性的 B 链段由无定形的 GAP 提供, 而热塑性的 A 链段由 MDI 的氨酯部分提供。共聚物中每个氨酯键中的 H 都可与另一个氨酯键中的 O 或聚醚中的 O 生成氢键形成物理交联, 形成含能的聚氨酯热塑性弹性体。其结构式见图 1。

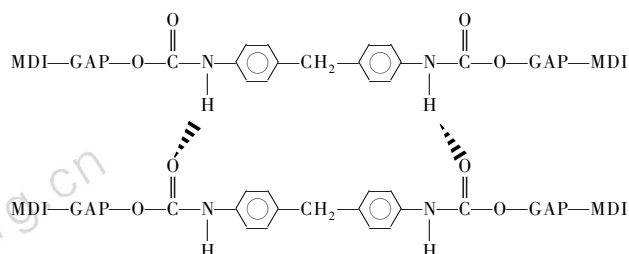


图 1 热塑性弹性体硬段结构

Fig. 1 Illustration of a hard segment is a co-polyurethane thermoplastic elastomer

端羟基的 GAP 的官能度应为 2 或稍低。在 GAP 与异氰酸酯反应时 NCO/OH 摩尔比最好为 1 左右, 以生成线型的聚氨酯链。过量的异氰酸酯将生成脲基甲酸酯或缩二脲, 导致交联。共聚物的力学性能与形成的氢键数目有直接关系, 当产物的相对分子质量最高时, 线性的聚氨酯形成的氢键最佳。当 NCO/OH 摩尔比约为 1 时, 产物的相对分子质量最高, 这时形成氢键的数目最多, 形成强硬段区, 提高 ETPE 的性能。在进行聚合之前对端羟基的含能预聚物进行干燥, 并且聚合在干燥的条件下进行, 因为伯羟基与异氰酸酯的反应活性是水的十倍, 而仲羟基与异氰酸酯的反应活性与水相当。

收稿日期: 2007-04-09; 修回日期: 2007-07-05

作者简介: 宋晓庆(1982-), 男, 在读研究生, 研究方向为高分子材料合成。e-mail: xiaoqing668920@163.com

Ampleman 等人<sup>[2]</sup>对含有 GAP 基的含能热塑性弹性体粘结剂的 LOVA 发射药与醋酸丁酸纤维素 (CAB)LOVA 发射药进行 700 cm<sup>3</sup> 密闭爆发器对比实验,结果见表 1。落锤实验结果见表 2。

表 1 不同粘结剂的几种发射药的 700 cm<sup>3</sup> 密闭爆发器实验结果

sample	powder power/J · g <sup>-1</sup>	flame temperature/K	p <sub>max</sub> /MPa
CAB base	1012	2539	188
Inert TPE	1231	3164	205
ETPE based on GAP	1304	3407	225
ETPE based on GAP	1334	3556	225

表 2 不同粘结剂的几种发射药的落锤实验结果

Table 2 Drop weight test results of several gun propellants containing different ETPEs

sample	T/ °C	terminal pressure/MPa	strain/%
CAB base	20	98	2.6
	-20	131	2.5
ETPE based on GAP	20	18	7.5
	-20	48	6.8

由表 1、表 2 可以看出,GAP 基含能热塑性弹性体发射药不像 CAB 基那样坚硬易碎。这种新型配方可使火药力提高 20% ~ 30%,火药力可达到了 1300 J · g<sup>-1</sup>,实际应用于高能低易损性发射药配方中有良好的力学性能。他们用相对分子质量分别为 2000、1000、500 的 GAP 制得硬段含量分别为 10%、20%、40% 的热塑性弹性体,其中基于 GAP-1000 粘结剂的配方综合性能最好。但通过使用扩联剂提高高分子量 GAP 制得的热塑性弹性体硬段含量,是一个值得研究的方向。

Ampleman 等人<sup>[4,5]</sup>合成了 GAP 基的含能热塑性弹性体,并对含 ETPE 的药柱黏度、真空稳定性、撞击感度、摩擦感度、冲击波感度、枪击感度等进行了测试。测试发现 GAP 基 ETPE 对熔融浇注炸药的降感有着积极的作用,并且 GAP 基的 ETPE 与各种组分有很好的相容性。随着 ETPE 含量的增加,推进剂的感度下降。但并非 ETPE 含量越多越好,随着其含量的增加体系黏度变大,炸药产生气泡等缺陷,所以一般以 15% ~ 20% 为宜。

为制得多官能度 GAP, Desilets 等人<sup>[6]</sup>将线性 PECH 经氢氧化物催化进行端环氧基化,而后在酸性条件下与水或其他多元醇反应制得四官能度或更多官能度的 PECH,其反应式见图 2。所合成的多官能度 PECH 可用于合成聚电解质,或经叠氮化后制得多官能度 GAP 应用于含能热塑性弹性体。

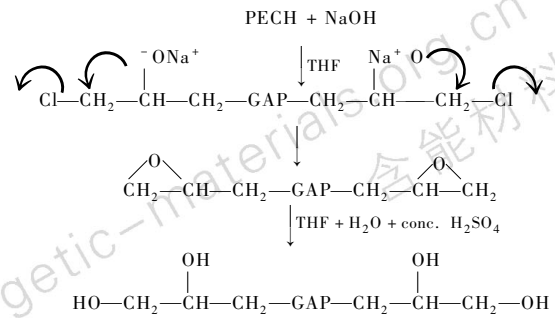


图 2 四官能度 GAP 的合成

Fig. 2 Synthesis of tetra-functional GAP

由 GAP、聚 BAMO、2,4-TDI 和扩链剂 1,4-丁二醇合成的嵌段共聚物 BAMO-GAP 是较好的含能热塑性弹性体粘合剂<sup>[7]</sup>,其熔化转化温度为 75 ~ 80 °C。GAP 嵌段和 BAMO 嵌段在熔化时互溶,该共聚物的熔融粘度在熔点以上随温度升高迅速降低,因此可以提高以该热塑性弹性体为粘合剂的含能配方的固含量,此方法易于加工。Braithwaite 等人<sup>[8]</sup>制备了 BAMO-GAP 热塑性弹性体,考察了 BAMO-GAP 热塑性弹性体与其他复配 BAMO 的热塑性弹性体的性能,不同 BAMO 基热塑性弹性体的燃速试验结果见表 3。

表 3 BAMO 基热塑性弹性体燃速实验结果

Table 3 Measured burning rates of ETPE based on BAMO

sample	burning rate/ cm · s <sup>-1</sup>					
	3.445 MPa	6.89 MPa	13.78 MPa	20.67 MPa	41.34 MPa	62.01 MPa
BAMO-AMMO (25% BAMO)	0.462	0.659	0.909	0.968	-	-
BAMO/BAMO-AMMO (62.5% BAMO)	0.559	0.902	1.552	1.902	-	-
BAMO-GAP (25% BAMO)	1.176	1.930	2.504	2.845	3.640	3.287
BAMO-GAP (35% BAMO)	1.041	1.925	-	3.287	3.708	3.790
BAMO-PGN (25% BAMO)	0.597	0.836	-	1.661	2.032	2.738

由表 3 可以看出,BAMO-GAP 热塑性弹性体在燃速方面有着优异的性能。与其他组份相比,BAMO-GAP 具有较高的燃速,说明 BAMO-GAP 共聚物的热塑性弹性体对提高推进剂燃速有很大的贡献。

### 3 GAP 增塑剂

GAP 增塑剂作为含能齐聚物增塑剂有感度低,机械性能好,含氮量高和不易迁移等优点<sup>[9]</sup>。GAP 增塑剂与 GAP 粘合剂有相同主链结构,所以有较好的相容性。研究者研制出端叠氮基、端酯基、端叠氮基端酯基的 GAP 增塑剂。

Ampleman 等人<sup>[10]</sup>以吡啶为催化剂,加入甲苯磺

酰氯与 PECH 的端羟基反应, 然后与  $\text{NaN}_3$  进行叠氮化反应, 合成了 GAPA 增塑剂。Frankel 等人<sup>[11]</sup> 以氯乙醇作起始剂制得单官能度的 PECH, 而后与苯磺酰氯反应, 生成的  $\alpha$ -(2-氯)- $\omega$ -苯磺酰基 PECH 在 DMF 中与  $\text{NaN}_3$  反应进行叠氮化反应, 制得端基为叠氮基的增塑剂。由于苯磺酰氯成本较高, 后又改用氯化亚砷代替苯磺酰氯。Willson 等人<sup>[12]</sup> 先将 PECH 进行硝化, 使端羟基转化为硝酸酯基, 再与叠氮化钠反应制得端叠氮基的 GAP 增塑剂。他们制得的 GAPA 性能: 氮含量 49.33%,  $M_w = 508$ ,  $\rho = 1.24 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 冲击感度为  $16.272 \text{ N} \cdot \text{m}$ 。此方法虽然能制得氮含量较高的 GAPA, 但是硝化步骤复杂, 安全性不高。

Flanagan<sup>[13]</sup> 以 N-甲基咪唑或吡啶为催化剂, 用羧酸、酸酐、酰氯等将端羟基的 GAP 转化为端酯基的 GAP, 即 GAPE。他们制得的 GAPE 的性能:  $\rho = 1.235 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、冰点为  $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ 、冲击感度为  $18.08 \text{ N} \cdot \text{m}$ 、摩擦感度为  $105.84 \text{ N}$ 。此方法制得的 GAPE 感度较 GAPA 低, 但氮含量没有 GAPA 高。

端酯基的含能增塑剂具有较低感度, 而端叠氮基的增塑剂具有较高的氮含量, 感度高。3M 公司的 Johannessen<sup>[14]</sup> 提出以  $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  等基团作为端基的 GAP 增塑剂。并用二丙二醇单甲醚、甲醇、氯乙醇等分别作为 PECH 的起始剂, 后经叠氮合成了具有不同端基的 GAP 增塑剂, 并提出将其用于非爆轰的火炸药中。

根据 Johannessen 的思路, Bouchez<sup>[15]</sup> 等人合成了端酯基端叠氮基的 GAP 增塑剂。以氯醇作起始剂,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  为催化剂, ECH 在二氯乙烷中聚合, 得到一端为氯甲基一端为羟基的 PECH, 而后对羟基进行酯化, 进而叠氮化制得  $\alpha$ -酯基,  $\varepsilon$ -叠氮基的 GAP。化学反应式见图 3。他们合成出的  $\alpha$ -酯基,  $\varepsilon$ -叠氮基 GAP 增塑剂性能:  $M_n = 740$ ,  $M_w = 850$ , 氮含量为 41.9%,  $\rho$  ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) =  $1.269 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 摩擦感度 ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  Julius Petus 设备):  $50 \text{ J}$ , 测试 30 次无爆炸。真空安定性 ( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $193 \text{ h}$ ):  $2.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。可见端酯基端叠氮基 GAP 增塑剂是一种综合性能优良的含能增塑剂。

#### 4 GAP 基固化剂

理想的固化剂应满足: ①液体; ②均为伯异氰酸酯基团; ③官能度大于 3; ④带有能量基团; ⑤与粘合剂相容性好。两官能度含能固化剂由于分子结构的限制, 只能使 GAP 推进剂的能量不下降, 而无法改善其力学性能。Frankel<sup>[16]</sup> 合成了具有 GAP 基三官能度

的固化剂, 这类含能固化剂和 GAP 具有类似的分子结构, 因而与 GAP 一样有着良好的相容性。特别是 TIGAP 完全满足理想固化剂的条件, 但原文献未报导它的合成工艺。林培谦等人<sup>[17]</sup> 借助于 Frankel 的思路, 以季戊四醇作起始剂制得四官能度的 PECH, 而后叠氮化, 再与 HDI 反应合成了四官能度的 GAP 固化剂。其化学反应式见图 4。他们还考察了  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  下 GAP 基含能固化剂胶片力学性能, 结果见表 4。

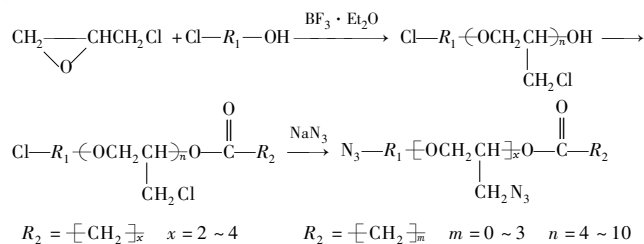


图 3  $\alpha$ -酯基,  $\varepsilon$ -叠氮基 GAP 增塑剂的合成路线

Fig. 3 synthesis of  $\alpha$ -ester group,  $\varepsilon$ -azide group terminated GAP plasticizer

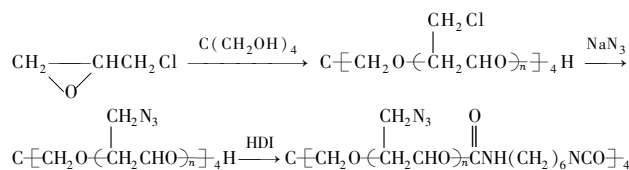


图 4 GAP 基含能固化剂的合成

Fig. 4 Synthesis of energetic of curing agent based on GAP

表 4 GAP 基固化剂胶片的力学性能

Table 4 Mechanical performance of curing agents based on GAP

$\overline{M}_n$	$n(\text{NCO})/n(\text{OH})$	tensile strength/MPa	elongation/%
2451	1.05	0.35	291
2451	1.10	0.37	244
2451	1.20	0.37	229
1436	1.05	0.63	157
1436	1.10	0.65	147
1436	1.20	0.70	129

由表 5 可见, 随着固化剂相对分子质量的增大, 胶片拉伸强度变小, 而断裂伸长率增加。当固化剂的相对分子质量一定时,  $\text{NCO}/\text{OH}$  值增大拉伸强度增大, 而断裂伸长率降低。合成的含能固化剂与 GAP 与 TEGDN 有良好的物理相容性, 尤其是力学性能, 优于 GAP/N100 体系 (拉伸强度  $0.53 \text{ MPa}$  和断裂伸长率  $56.5\%$ ) 的力学性能, 但是, 该含能固化剂能否应用到实际中还有待考察。

#### 5 GAP 共聚或嵌段共聚物

##### 5.1 GAP-THF 共聚物

为了提高 GAP 的相对分子质量, 研究者们以环氧

氯丙烷和四氢呋喃共聚制得了 GAP-THF 共聚物<sup>[18-20]</sup>。其中,曹一林和张九轩<sup>[18]</sup>以  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  作催化剂使 ECH 和 THF 进行共聚,而后进行叠氮化,合成了 GAP-THF 共聚物。其结构式见图 5。

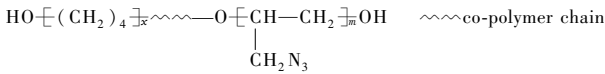


图 5 GAP-THF 共聚物的结构式

Fig. 5 Illustration of GAP-THF copolymer

他们对 GAP-THF 共聚物的力学性能进行了考察,以相对分子质量为 6000 的该共聚物为例,其抗拉强度和断裂伸长率分别为:1.20 MPa 和 626%,而相对分子质量为 3000 的均聚 GAP 的抗拉强度和断裂伸长率则为 0.86 MPa 和 296%。由于主链上引入了柔性链段,THF 型 GAP 共聚物的力学性能明显优于均聚 GAP,但与硝酸酯的相溶性比均聚 GAP 差,而且叠氮基的侧链少,生成热也较均聚 GAP 低。GAP-THF 粘合剂可与许多与丁羟不相容的高能富氧组份相容,具有协同稳定性<sup>[21]</sup>,相比这些高能富氧组份对能量的贡献,其能量损失可忽略。因此,与其他组分的择优复配可充分发挥其优点。

## 5.2 GAP-HTPB-GAP 嵌段共聚物

由于 GAP 受到侧链的影响,其低温性能较 HTPB 差。使用过程中虽然可以通过加入增塑剂改善推进剂的低温性能,但由于增塑剂受溶解度参数的限制,即使 GAP 与增塑剂达到 1:1 的比例也不能很好地改善其低温性能。为此,Subramanian<sup>[22]</sup>提出了将 GAP 与 HTPB 制备成嵌段共聚物的思路。利用  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  作催化剂使 ECH 通过阳离子开环聚合与丁羟 (HTPB) 反应生成 PECH-PB-PECH,而后由  $\text{NaN}_3$  进行叠氮化制得 GAP-PB-GAP 嵌段共聚物。其结构式见图 6。他对 GAP-HTPB-GAP 推进剂进行了燃速试验和力学性能试验,并与 HTPB 推进剂进行了对比。结果见表 5 和表 6。



图 6 GAP-PB-GAP 嵌段共聚物结构式

Fig. 6 Illustration of GAP-PB-GAP copolymer

表 5 GAP-HTPB-GAP 与 HTPB 燃速实验结果

Table 5 Burning rate of GAP-HTPB-GAP and HTPB propellants at 4 MPa

sample	catalyst	buring rate /mm · s <sup>-1</sup>	formation heat /J · g <sup>-1</sup>
HTPB	-	6.6	299
HTPB	0.023wt% copper chromite	7.4	301
GAP-PB-GAP	-	7.6	347
GAP-PB-GAP	0.023wt% copper chromite	8.7	341

表 6 GAP-HTPB-GAP 与 HTPB 力学性能试验结果

Table 6 Mechanical properties of GAP-HTPB-GAP and HTPB propellants

sample	weight ratio of TMP and binder	tensile strength /MPa	elongation /%	glass transition temperature
HTPB	19.67	0.115	106	-60
HTPB	6.79	0.033	600	-63
GAP-PB-GAP	19.67	0.172	110	-59
GAP-PB-GAP	6.79	0.043	120	-59
GAP	-	-	-	-40 to -35

由表 5 和表 6 数据可以看出,惰性粘合剂 HTPB 上引入了 GAP 嵌段后,其燃速和生成热较 HTPB 有较大提高。抗拉强度有所增高,力学性能得到了改善。玻璃化温度接近 HTPB,表现出很好的低温性能。但是实验发现 GAP-PB-GAP 的固化时间较 HTPB 变长,因为 GAP 的端基为仲羟基,与异氰酸酯反应活性不如伯羟基。

Vasudevan 和 Sundararajan<sup>[23]</sup>也用类似的方法合成了 GAP-PB-GAP 共聚物,考察了 GAP-PB-GAP 推进剂的多项性能,通过电镜观察,表明该粘合剂对 AP 的包覆效果较 HTPB 粘合剂的包覆效果好。Murali 和 Raju<sup>[24]</sup>合成了 GAP-HTPB 的接枝共聚物,通过 DSC 分析发现,该共聚物有两个玻璃化转变温度,分别在 -74.03 °C 和 -35.84 °C,这主要是由于 HTPB 和 GAP 链段不相容性所致<sup>[25]</sup>。

## 5.3 GAP 的其他共聚物

为提高力学性能、降低感度,还有很多研究者通过不同方法对 GAP 进行改性。其中,箕浦秀二等人<sup>[26]</sup>利用相转移催化剂制得聚硝酸酯缩水甘油醚型共聚 GAP(GAP-PCN);Mohan 等人<sup>[27]</sup>为制得玻璃化温度较低的改性 GAP,以不同相对分子质量的聚乙二醇制得 PEG 型共聚 GAP(GAP-PEG),以相对分子质量 600 的 PEG 制得的共聚物玻璃化转变温度最低,为 -72 °C; Eroglu 等人<sup>[28]</sup>使用  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  作为催化剂制得了 GAP 和丙烯酸甲酯型 (PAMMA-GAP-PAMMA) 嵌段共聚物,该嵌段共聚物的玻璃化转变温度在 34 - 54 °C 之间,可用于制备含能热塑性弹性体。

## 6 BMPD 作起始剂的 GAP

GAP 的制备通常以乙二醇、丁二醇等二醇为起始剂,为了增加氮含量,Murali 等人<sup>[29]</sup>使用含有可以被叠氮基取代的基团作起始剂,比如以 2,2-双溴甲基 1,3-丙二醇 (BMPD)。其产物结构式见图 7。

使用 BMPD 作为起始剂虽然制得高氮含量的 GAP,但进一步研究发现,BMPD 作为起始剂相对于其

他二醇作起始剂参与 ECH 开环聚合时, 反应体系的氧鎓离子增加, 不利于链段的生长。相同反应体系, 由 1,4-丁二醇作起始剂所得 PECH 的相对分子质量为 810, 而由 BMPD 作起始剂的 PECH 相对分子质量仅为 540。因此, BMPD 作起始剂制备 GAP 使得 GAP 的相对分子质量较其他二醇偏低。

## 7 高活性 GAP

除了上文提到的 Desilets 等人<sup>[6]</sup>采用的方法制得多官能度且带有伯羟基的 GAP 之外, Manzara 等人<sup>[30]</sup>以 BF<sub>3</sub> 作催化剂用环氧乙烷或丁内酯对 GAP 进行封

端, 使仲羟基转化为伯羟基, 制得高活性的 GAP, 但伯羟基的转化率较低。Hinshaw 等人<sup>[31]</sup>使 GAP 首先和光气反应, 然后与两端带有伯羟基的二醇或一端带有伯羟基另一端带有氨基的封端剂反应, 制得高活性的 GAP, 但是反应过程中使用的光气有剧毒且转化率较低。

Hinshaw<sup>[31]</sup>对 GAP 的封端进行了改进, 用含有硅氧烷基的异氰酸酯作封端剂与 GAP 反应, 在氯仿、二氯乙烷等有机溶剂中, 以二月桂酸二丁基锡作催化剂进行反应被封端。以 2-三甲基硅乙氧基异氰酸酯 (NCO—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, TMSI) 作封端剂为例, 其化学反应式见图 8。

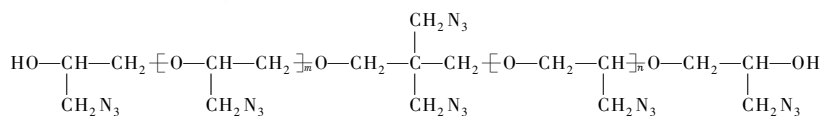


图 7 BMPD 作起始剂的 GAP 结构式

Fig. 7 Illustration of GAP initiated by BMPD

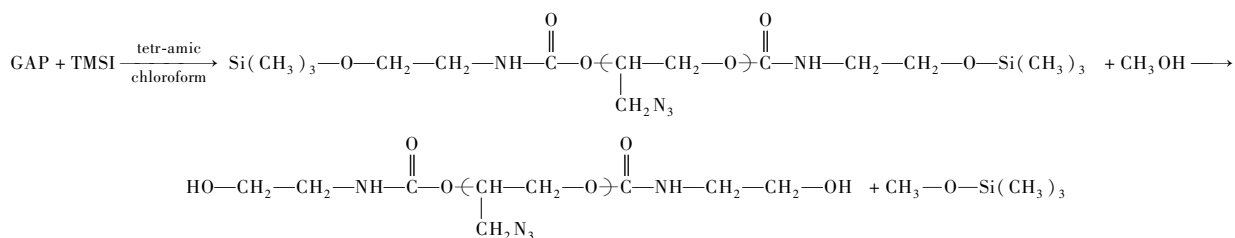


图 8 以 TMSI 作为封端剂制备高活性 GAP

Fig. 8 Synthesis of high activity GAP by using TMSI as end-capping agent

GAP 与 TMSI 反应后, 用甲醇醇解, 使端基转变为伯羟基, 得到高活性的 GAP。生成的 CH<sub>3</sub>—O—Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 很容易转变为 Cl—O—Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 进而恢复为 TMSI, 使—Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 循环利用, 是一种制备高活性 GAP 比较好的方法。

## 8 结论

(1) 含能热塑性弹性体的研制和应用目前已取得了显著的进展, GAP 在含能热塑性弹性体中的应用已经成为 GAP 未来发展的一个重要方向。

(2) 氮含量高的 GAP 稳定性不够理想, GAPE 可显著降低增塑剂感度, 但氮含量有所下降。一端为酯基(或烷氧基)、一端为叠氮基的 GAP 增塑剂以优良的综合性能成为了含能增塑剂研究的热点。

(3) GAP 改性的主要目的是改善 GAP 的力学性能和提高氮含量, 但往往二者不能兼备。如 GAP-THF 无规共聚物、GAP-HTPB-GAP 嵌段共聚物, 粘合剂的低温性能虽然提高了, 氮含量却减少了。GAP-BMPD-GAP 氮含量虽然提高了, 其相对分子质量却下降了。

但是 GAP 共聚或嵌段共聚物仍具有潜在的研究价值。

(4) 如果能合成出高相对分子质量的 GAP, 就能达到提高力学性能而又不影响氮含量的目的, 而 GAP 的原料 PECH 是通过 ECH 的阳离子开环聚合制得的, 阳离子开环聚合很难制得高相对分子质量的 PECH。如何制得高相对分子质量的 GAP 已经成为该领域的一个重要研究方向。

### 参考文献:

- [1] 龚士杰. GAP 推进剂综述[J]. 推进技术, 1991, 14(1): 67-70.  
GONG Shi-jie. progress of GAP propellants[J]. *Journal of propulsion technology*, 1991, 14(1): 67-70.
- [2] Ampleman G, Marois A, Beaupre F. synthesis of energetic copolyurethane thermoplastic elastomers for recyclable GAP-based HELOVA gun propellants[R]. *Insensitive Munitions & Energetic Materials technology Symposium*, 1998.
- [3] 何利明, 肖忠良, 张续柱, 等. 国外火药含能粘合剂研究动态[J]. 含能材料, 2003, 2: 99-102.  
HE Li-ming, XIAO Zhong-liang, ZHANG Xu-zhu, et al. the research and development on energetic binders for propellants abroad[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 2: 99-102.

- [4] Ampleman. New Insensitive melt-cast explosives based on energetic thermoplastic elastomers[A]. Insensitive Munitions& Energetic Materials technology Symposium[C], Quebec, 2001.
- [5] Patrick Brousseau, Guy Ampleman, Sonia Thiboutot. New melt-cast explosives based on energetic thermoplastic elastomers[A]. 33th ICT [C], Karlsruhe, 2002.
- [6] G Ampleman, S Desilets, A Marois. Energetic thermoplastic elastomers based on glycidyl azide polymers with increased functionality [A], 27th ICT [C], Karlsruhe, 1996.
- [7] Sanderson. Synthesis of energetic thermoplastic elastomers containing both polyoxirane and polyoxetane blocks[P]. USP7101955 2006.
- [8] P Braithwaite, W Edwards, A J Sanderson. The synthesis and combustion of high energy thermoplastic elastomer Binders[A]. 32th ICT [C], Karlsruhe, 2001.
- [9] Tony Manzara, Rob Hunler. Glycidyl azide polymer plasticizer DSC and rheological result Tony Manara[A]. 31th ICT[C], Karlsruhe, 2000.
- [10] Ampleman. Synthesis of a diazido terminated energetic plasticizer[P]. USP:5124463, 1990.
- [11] Milton Barnard Frankel, Michael Alan Cunningham, Edgar Roland Wilson. Glycidyl azide polymer azide[P]. UKP 2285624, 1995.
- [12] Willson. Azide-terminated azide compound[P]. USP4781861, 1998.
- [13] Flanagan. Glycidyl azide polymer esters[P]. USP4938812 1990.
- [14] Birger Johannessen, Anthony P Manzara. Non-detonable poly (Glycidyl azide) product[P]. USP 5565650, 1996.
- [15] Jean-Marc, Bouchez, Herve, Graindorge, et al. Claude Soriaux. Polyglycidyl azides comprising an acyloxy terminal group and an azide terminal group[P]. USP 6323352, 2001.
- [16] Frankel M B. Energetic Azide Curing Agents [P]. EP 0296310, 1998.
- [17] 林培谦. 含能固化剂的合成及应用研究[D]. 南京: 南京理工大学硕士论文, 2004.  
LIN Pei-qian. Study on the synthesis and application of energetic curing agent [D]. Nanjing; Nanjing university of science and technology, 2004.
- [18] 曹一林, 张九轩. 固体火箭技术[J]. 1997(20): 45-51.  
CAO Yi-lin, ZHANG Jiu-xuan. study on the tetrahydrofuran copolymerized GAP binder[J]. *Journal of solid rocket technology*, 1997, 20: 45-51.
- [19] R R Soman, N T Agawane, A Hazarika, et al. Synthesis, characterization and thermal degradation of glycidyl azide polymer-tetrahydrofuran (GAP-THF) Copolymer[J]. *Int J Polym Mater*, 2003, 20(4): 423-434.
- [20] Y M Mohan, K M Raju. Synthesis and characterization of GAP-THF copolymers[J]. *Int J Polym Mater*, 2006(55): 203-217.
- [21] Schoyer H F R, Schnorhk A J. High-Performance propellants based on hydrazinjum nitroformate[J]. *J Propulsions and Power*, 1995, 11(4): 7-8.
- [22] K Subramanian. Hydroxyl-terminated poly (azidomethyl ethylene oxide-b-butadiene-b-azidomethyl ethylene oxide) synthesis, characterization and its potential as a propellant binder[J]. *European polymer Journal*, 1999, 35: 1403-1411.
- [23] V Vasudevan, G Sundararajan. Synthesis of GAP-PB-GAP Triblock Copolymer and Application as Modifier in AP/HTPB Composite Propellant[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1999, 24: 295-300.
- [24] Y M Mohan, K M Raju. Synthesis and Characterization of HTPB-GAP Crosslinked Copolymers [J]. *Designed Monomers Polymers*, 2005, 8(2): 159-166.
- [25] Y M Mohan. Synthesis and characterization of high energetic polymers and co-polymers As propellant binders[D]. Sri Krishnadevaraya University Anantapur; Ph. D. Thesis, 2005.
- [26] 箕浦秀二, 加藤一成, 高野羲教. アジ化ポリエーテル[P]. JP: 4-039328, 1990.
- [27] Y M Mohan, M P Raju, K M Raju. Synthesis and characterization of GAP-PEG copolymers[J]. *J Polym Mater*, 2005, 54: 651-666.
- [28] H Arslan, M S Eroglu, B Hazer. Ceric ion initiation of methyl methacrylate from poly (glycidyl azide)-diol[J]. *Eur Polym J*, 2001 (37): 581-596.
- [29] Y Murali Mhan, K Mohana Raju. Synthesis and Characterization of Glycidyl azide polymer with enhanced azide content[J]. *International Journal of Polymeric Materials*, 2006, 55: 441-455.
- [30] Anthony P Manzara, Birger Johannessen. Primary hydroxyl-terminated polyglycidyl azide[P]. USP 5164521, 1992.
- [31] Jerald C Hinshaw, R Scott Hamilton. Polymers used in elastomeric binders for high-energy compositions[P]. USP 5747603, 1998.

## Research Progress of Glycidyl Azide Polymers Modification

SONG Xiao-qing<sup>1</sup>, ZHOU Ji-yi<sup>2</sup>, WANG Wen-hao<sup>2</sup>, WANG Jian-wei<sup>2</sup>, BAI Sen-hu<sup>2</sup>

(1. Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China;

2. Li Ming Research Institute of Chemical Industry, Luoyang 471001, China)

**Abstract:** The application of GAP in energetic thermoplastic elastomers (ETPE), energetic plasticizers and energetic curing agent were reviewed. A view was given on the modification of GAP by co-polymerization, end-capping and use special initiator method. The thermoplastic elastomers based on GAP, the copolymers of GAP, ester group or alkyl group terminal, azide group terminal GAP plasticizers and high molecular GAP has excellent application foreground.

**Key words:** material science; GAP; thermoplastic elastomers; plasticizers; curing agent; modification