

文章编号:1006-9941(2023)02-0190-11

## GAP的合成与化学改性研究进展

闫镒腾,白森虎,薛金强,刘杉,仝斌,钱露,吉应旭

(黎明化工研究设计院有限责任公司,河南 洛阳 471000)

**摘要:** 聚叠氮缩水甘油醚(GAP)的燃烧热高、燃烧温度低、热稳定性好、燃气洁净以及与氧化剂相容性好,是传统惰性黏合剂端羟基聚丁二烯(HTPB)的有利替代品之一,在高能推进剂配方中广泛使用,但其分子链中存在大体积极性叠氮侧基,阻碍了分子链的运动,降低了主链的柔韧性,导致其力学性能尤其是低温力学性能较差。化学改性可以较好地调节GAP的性能,引起了国内外含能材料研究者们广泛关注。本文详细阐述了一步法、两步法GAP的合成工艺;论述了各种GAP的化学改性方法,阐明了不同结构与性能的关系,分析了存在的问题和不足,展望了未来开发可控易行、绿色环保的高分子量GAP合成策略、性能研究方法以及在高能热塑性弹性体方面的应用前景。

**关键词:** 聚叠氮缩水甘油醚;复合固体推进剂;化学改性;黏合剂;合成

**中图分类号:** TJ55; V512

**文献标志码:** A

**DOI:**10.11943/CJEM2022200

### 0 引言

黏合剂的发展是固体推进剂发展的缩影,黏合剂决定着固体推进剂的主要性能(能量性能、力学性能和固体承载能力等)<sup>[1-2]</sup>。为了提高黏合剂能量,20世纪50年代开始,国内外含能材料研究者尝试在惰性黏合剂分子结构上引入含能基团,如叠氮基( $-N_3$ )、硝酸酯基( $-ONO_2$ )、硝基( $-NO_2$ )、硝胺基( $-NNO_2$ )、二氟氨基( $-NF_2$ )以及氟二硝基( $-F(NO_2)_2$ )等<sup>[3]</sup>,其中叠氮类黏合剂由于合成方法简单、工艺成熟,在高能固体推进剂和高分子含能材料领域被广泛应用。研究表明,叠氮基团的引入,不仅使其具有较高的生成热,而且不会改变结构中的碳氢比例,可以提高推进剂的气体释放量。此外,叠氮基团的热分解先于主链且独立进行,在提高推进剂和高分子黏合炸药(Polymer-Bonded Explosives, PBX)能量的同时,加速其分解,降低了爆温,进而减少对身管武器的烧蚀<sup>[4]</sup>。目前研究较多且具有应用潜力的叠氮类黏合剂主要为聚叠氮缩水甘油

醚(Glycidyl Azide Polymer, GAP)以及3,3-双(叠氮甲基)氧杂丁烷(BAMO)、3-叠氮甲基-3-甲基氧杂丁烷(AMMO)均聚物及其共聚物。其中GAP是目前研究最广泛的含能黏合剂之一。然而,由于GAP分子侧链上存在大体积侧基( $-CH_2N_3$ ),使其在产生力学响应时,主链上承受载荷的原子质量分数太低。同时,侧基的存在降低了高分子主链的柔顺性,使链与链之间存在较大的空间间隔,分子间作用力很小。此外,高分子量的GAP也很难得到。以上综合因素导致GAP力学性能不理想,尤其是低温伸长率偏低<sup>[5-7]</sup>。近年来,研究者们为了拓宽其应用领域,尝试了多种方法改善其性能<sup>[8-10]</sup>。为了系统阐述GAP基含能黏合剂的研究现状,本文首先综述了国内外GAP最新合成方法,然后归纳了通过化学改性方法改进GAP性能的研究进展,最后对GAP基含能黏合剂的发展趋势及研究方向作了展望。

### 1 GAP的合成

GAP的具体理化性质见表1。由表1可以看出,GAP不仅具有正生成热、密度大、氮含量高、成气量大等优点,且因不含卤族元素,燃气清洁,利于绿色环保高能推进剂的研制<sup>[11-14]</sup>。如Scheme 1所示<sup>[9]</sup>,GAP的合成方法有一步法和两步法。一步法是以叠氮化缩水

收稿日期:2022-08-06;修回日期:2022-08-23

网络出版日期:2022-12-22

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

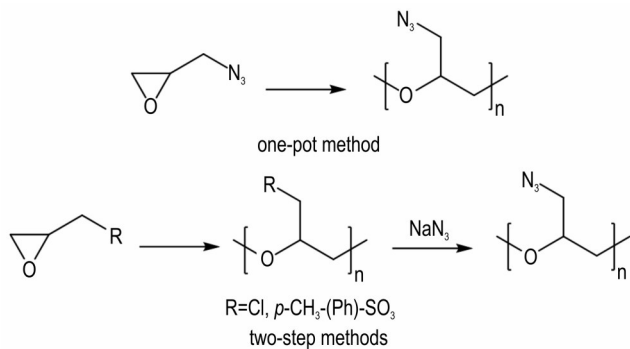
引用本文:闫镒腾,白森虎,薛金强,等. GAP的合成与化学改性研究进展[J]. 含能材料,2023,31(2):190-200.

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.

表1 GAP的理化性质<sup>[4, 8]</sup>Table 1 Physicochemical properties of GAP<sup>[4, 8]</sup>

property	value
$\eta$ / Pa·s	1.2
$\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.3
$\Delta_f H^0$ / kJ·g <sup>-1</sup>	1.4
N / %	42.0
$T_g$ / °C	-35
IS / J	0/10 at 9.04
FS / N	0/10 at 444.8
hydroxyl groups functionality	2.5-3

Note:  $\eta$  is the viscosity at 25 °C;  $\rho$  is the density;  $\Delta_f H^0$  is the heat of formation; N is the nitrogen content;  $T_g$  is the glass transition temperature; IS is the impact sensitivity; FS is the friction sensitivity.

Scheme 1 Synthetic routes of GAP via different methods<sup>[9]</sup>

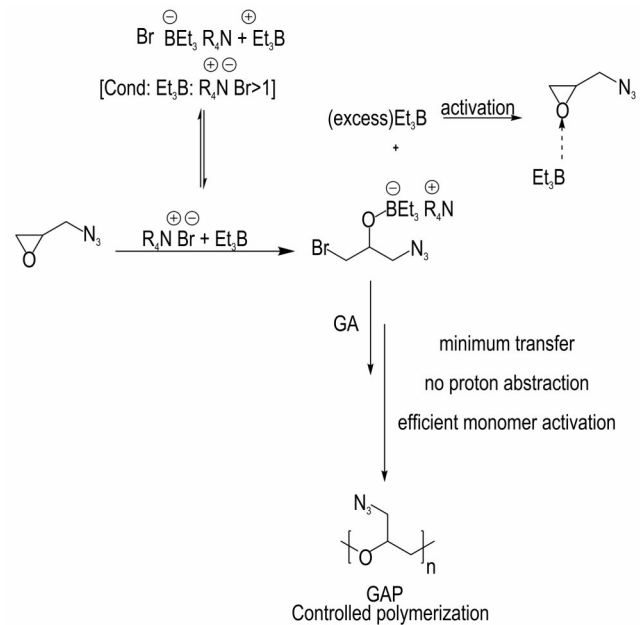
甘油(GA)为起始单体直接一步开环聚合(ROP)得到GAP。两步法是先合成GAP的前驱体聚环氧氯丙烷(PECH)或者其衍生物,然后在两亲性有机溶剂如二甲基亚砷(DMSO)或*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)等介质中,与叠氮化钠( $\text{NaN}_3$ )反应得到GAP。

### 1.1 一步法合成GAP

1992年,Shell等<sup>[11]</sup>尝试采用环氧氯丙烷直接聚合GA,但由于叠氮基的反应活性较高,对酸敏感而未能成功。之后,Boopathi等<sup>[15]</sup>采用硼酸络合物作为引发剂,成功实现了GA的阴离子活性聚合(Scheme 2)。该方法得到的GAP数均分子量( $M_n$ )最高可以达到11.0 kg·mol<sup>-1</sup>,分子量分布较窄,可进一步实现GA与CO<sub>2</sub>、常见环氧(EO)单体的共聚,成功将含能叠氮基团引入聚碳酸酯和聚醚链段,且用碳酸铵盐作为引发剂时,可成功合成端羟基GAP,数均分子量可以达到7.3 kg·mol<sup>-1</sup>,为其作为含能黏合剂奠定了结构基础。但该方法聚合过程中活性种会发生链转移,产生少量的支化副产物,且与其它单体共聚时,聚合物产率明显降低。

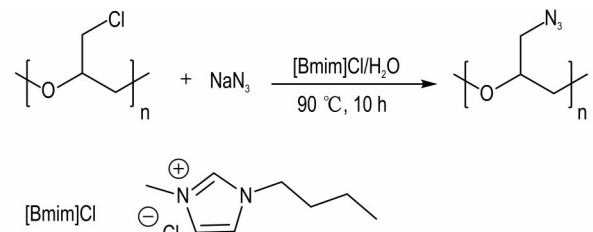
### 1.2 两步法合成GAP

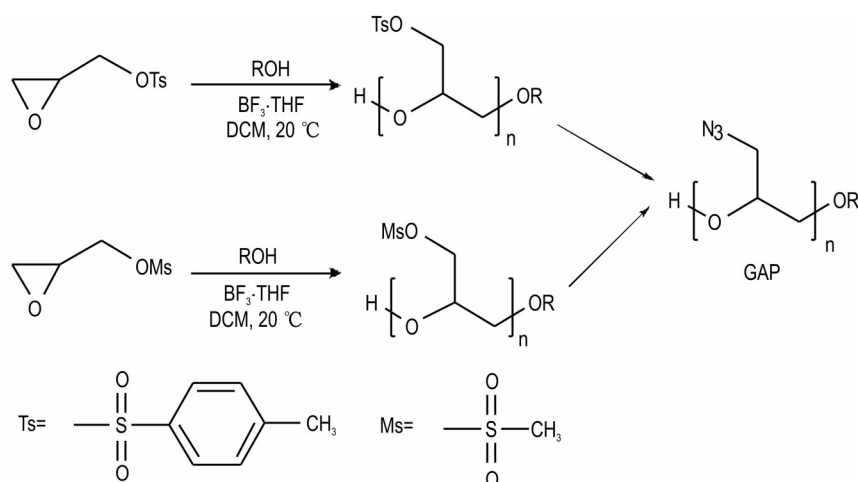
20世纪70年代,Vandenburg等<sup>[16]</sup>通过两步法首

Scheme 2 The controlled polymerization involving onium salts/triethyl borane catalyst system for GAP<sup>[15]</sup>

次实现了GAP的合成。两步法具有聚合反应可控、聚合物分子量大、安全性高及工艺成熟等优点。由于两步法在过去几十年已经被广泛研究,因此关于GAP的合成优化报道相对较少。考虑到DMSO、DMF等高沸点有机溶剂的使用会造成环境污染和健康危害,近年来关于GAP的绿色合成方法研究成为了一个热门领域。长春应化所郑春柏等<sup>[17]</sup>采用水/离子液体二元混合物作为反应介质,实现了GAP的绿色无催化合成(Scheme 3)。作者认为PECH在混合溶剂中的相对溶解度对反应程度有重要影响,通过优化离子液体与水的比例,产率最高可以达到89%,分子量为3.3~3.6 kg·mol<sup>-1</sup>。这种绿色叠氮化方法简化了合成工艺、避免了有机溶剂的浪费及其带来的健康危害,但作者并没有尝试不同咪唑型离子液体对聚合反应的影响,这是其未来需要进一步研究的方向。

近期Mura等<sup>[18]</sup>选择甲磺酸酯化和对甲苯磺酸酯化的环氧丙醇为起始单体,对其叠氮化反应的动力学进行了详细研究(Scheme 4)。结果表明,虽然二者在

Scheme 3 Synthesis of glycidyl azide polymers (GAPs) via binary ionic liquid-water mixtures without catalyst<sup>[17]</sup>

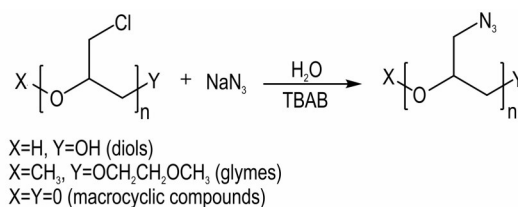


**Scheme 4** Synthesis and azidation of GAP via mesylate and tosylate intermediates<sup>[18]</sup>

实验室规模表现出相似的效果,但在工业规模上,使用低分子量甲磺酸酯解决了 GAP 在工业化生产中(运输、加热、冷却)需要使用大量试剂及处理副产物的难题,可以带来更可观的经济效益。

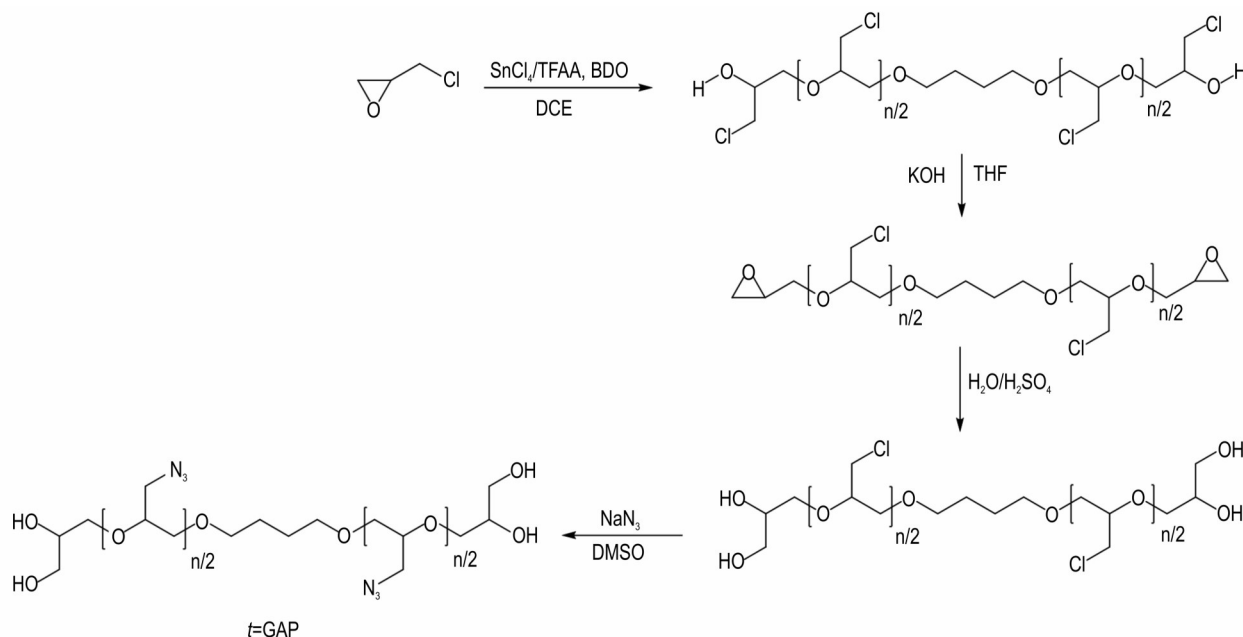
Grinevich 等<sup>[19]</sup>通过相转移催化剂(四丁基溴化铵, TBAB)改变了 PECH 齐聚物的叠氮化反应过程(Scheme 5)。结果表明,尽管合成过程仍然需要高温,但聚合反应时间显著缩短,且无需去除强极性溶剂。当采用低聚醚进行叠氮化反应时,产率可以达到 87%~97%,最终可得到一系列功能化的低聚 GAP 产物。

发射药、PBX 和推进剂配方中使用的 GAP 基含能黏合剂羟基官能度一般为 2<sup>[4]</sup>,端羟基为仲羟基,而在



**Scheme 5** Synthetic route of GAP employing TBAB<sup>[19]</sup>

聚氨基的扩链反应中,伯羟基与异氰酸酯的反应活性远高于仲羟基。因而,以仲羟基为主的 GAP 在固化时不易获得理想的交联网络。基于此, Soman 等<sup>[20]</sup>为了改善传统两步法合成的 GAP 二醇(GAP-diol)固化行为和力学性能,合成了端基四羟基化的 GAP(*t*-GAP),路线如 Scheme 6 所示。Soman 等首先采用常规方法在 1,2-二氯乙烷(DCE)中合成 PECH 二醇前驱体,然



**Scheme 6** Synthetic route of tetrafunctional GAP (*t*-GAP)<sup>[20]</sup>

后在碱性条件下端基环氧化,随后环氧基开环水解得到 PECH 四醇 (*t*-PECH),最后再叠氮化得到 *t*-GAP。结果表明,*t*-GAP的热性能与 GAP 相似,但粘度更大。固化动力学结果显示,使用二异氰酸酯固化 *t*-GAP 的反应速率明显快于混合异氰酸酯固化 GAP,表明使用更少的异氰酸酯可以实现快速固化,并且与混合异氰酸酯固化后的 GAP 相比,固化后的 *t*-GAP 拉伸强度几乎增加了 4 倍(表 2)。Soman 等认为相较于传统的 GAP 二醇,GAP 四醇可以更好地应用在高性能 PBX 炸药和推进剂配方中。

表 2 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)/异氰酸酯多聚体(N-100)固化 GAP-diol 及 IPDI 固化 *t*-GAP 的力学性能对比<sup>[20]</sup>

Table 2 Properties of GAP-diol cured with mixture of IPDI/N-100 and *t*-GAP cured with IPDI<sup>[20]</sup>

samples	$\eta$ / Pa·s	$E$ / MPa	$\sigma$ / MPa	$\varepsilon$ / %
GAP-diol	1.5-2	0.21±0.15	0.25±0.25	148.47±12.86
<i>t</i> -GAP	3-3.5	1.08±0.7	0.89±1.5	103.44±17.1

Note:  $E$  is the elastic modulus;  $\sigma$  is the tensile strength;  $\varepsilon$  is the elongation at break.

综上,一步法合成 GAP 周期短、操作简单,但由于催化剂易失活及 GA 的存在带来的操作危险,研究较少。两步法合成 GAP 具有聚合反应可控、安全性高及工艺成熟等优点,已经被广泛研究和应用,但其合成周期较长,增加了生产成本,且该方法得到的 GAP 分子量分散系数较高,导致其固化后力学性能较差。未来 GAP 的合成,一方面可以从工业化生产、成本效益的角度去优化目前 GAP 的两步法合成工艺。另一方面,采用新的高分子合成策略开展高分子量 GAP 的合成研究。

## 2 GAP 的化学改性

GAP 是目前研究最多的叠氮含能黏合剂之一。作为含能黏合剂,其还存在玻璃化转变温度较高,分子链自缠绕效果较弱,不易获得完整的交联网络以及力学性能调节困难等不足。改善 GAP 的力学性能,尤其是低温力学性能,是高能 GAP 推进剂得到更广泛应用的技术关键。尽管通过对 GAP 预聚物固化可以得到良好力学性能的含能黏合剂,但近年来 GAP 的其他改性方法也日益成为国内外含能材料研究者关注的热点。其中共聚改性是近年来研究较多的化学改性方法。共聚改性通过选择不同的单体、共聚方法来获得具有不同序列结构(如嵌段、交替、无规、接枝等)的产

物,从而达到高分子改性的目的<sup>[12]</sup>。这种序列结构赋予黏合剂某些特殊的性能,如嵌段共聚物的自组装能力可以使其有效包覆黏合剂配方中的其他组分,或者形成微相分离结构使其与不同类型的配方组分更相容等。表 3 汇总了近年来通过共聚和反应型增塑方法改性 GAP 的单体结构,下文将通过对不同单体改性 GAP 成果的介绍,说明 GAP 化学改性的研究进展。

### 2.1 GAP-四氢呋喃(THF)共聚物

将 GAP 与 THF 共聚是为了改善 GAP 的低温力学性能,更好地利用其优良特性<sup>[21]</sup>。研究表明,通过共聚将 THF 引入到 GAP 分子链中(表 3 entry 1)具有以下优点:(1)引入柔性较好的一(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O—链节单元,打破 GAP 分子主链的规整性,使其具有更低的玻璃化转变温度( $T_g$ )和结晶温度,进而低温力学性能得到改善;(2)一(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O—链节单元的引入增加了 GAP 分子主链的原子质量分数以及柔顺性,常温下力学性能进一步得以改善;(3)通过与其他单体共聚可以减少环状齐聚物的生成,有利于提高 GAP 基黏合剂的分子量<sup>[9]</sup>。为了提高 P(GA-THF)的合成效率,Kshirsagar 等<sup>[22]</sup>采用微波辐射的绿色合成方法对 PECH 的叠氮化工艺进行了研究。结果显示,使用微波辅助在 90 °C 下,8 min 内实现了共聚物的高效合成,收率达到 90%,分子量也可以满足实际应用需求。作者设想该绿色聚合方法也可用于其他含能聚合物及共聚物的合成,但由于叠氮基含量的降低,P(GA-THF)的能量以及在硝酸酯增塑剂中的溶解度均明显低于 GAP<sup>[23]</sup>。基于此,武汉大学黎厚斌等<sup>[24]</sup>设想通过在 THF 分子链中引入叠氮含能基团(表 3 entry 2),提高氮含量,进而弥补 GAP 与 THF 共聚导致能量下降的缺陷<sup>[21]</sup>。研究发现,PGAAT 的热稳定性、放热焓均与 GAP 相当,分子量可以达到 3.8 kg·mol<sup>-1</sup>,玻璃化转变温度降至 -60 °C( $T_{g(GAP)} = -48$  °C),比 THF 与 GAP 的共聚物( $T_g = -64$  °C)稍高,具备了较好的低温力学特性。PGAAT 对于摩擦和撞击均表现出钝感特性,而半静电释放感度( $E_{50\%}$ )为 181 mJ。然而,作者最后并未通过对比 PGAAT 和 P(GA-THF)共聚物的能量差异来证实其设想。


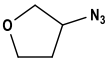
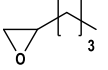
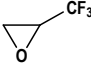
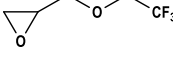
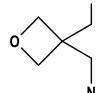
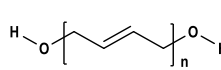
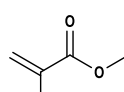
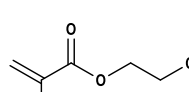
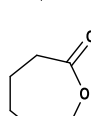
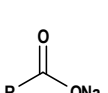

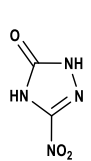
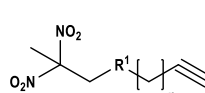
### 2.2 GAP-环氧共聚物

将柔性较好且结构规整度高的聚乙二醇(PEG)结构单元引入 GAP 分子主链结构中也可以降低 GAP 玻璃化转变温度,改善其力学性能。Hafner 等<sup>[25]</sup>采用“分子内增塑”的方法,将非极性的脂肪族长烷基链(1,2-环氧己烷,EpH)引入到 GAP 的极性聚醚结构骨

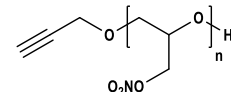
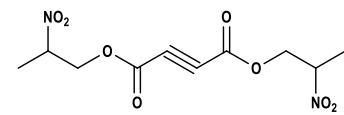
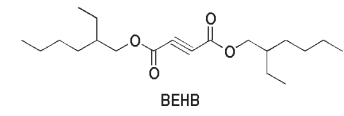
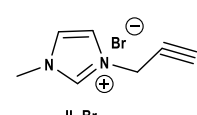
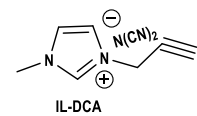


表3 GAP基改性聚合物的单体结构和共聚物缩写

Table 3 Monomer structures and copolymer abbreviations of GAP-based modified polymers

entries	monomer structures	copolymer abbreviations
1		P(GA-THF)
2		PGAAT
3		P(GA-co-1,2-EpH)
4		FGAP
5		P(TFEE-r-GA)
6		GAP-PBAMO
7		HTPB-b-GAP
8		P(MMA-g-GAP)
9		GAP-b-PAEMA
10		PCL-GAP-PCL
11		P(GA-co-carboxylate)
		p-GTO、 p-(GTO-co-GA)
12		p-GNTO、 p-GNTO-N
13		REP/GAP

续表

entries	monomer structures	copolymer abbreviations
14		GAP-g-PGN
15		GAP/RPs
		
		GAP/IL-Br
16		GAP/IL-NCA

架中(表3 entry 3),通过调节链段分子内或者分子间作用力,改进GAP的性能,结果见表4。由表4可以看出,环氧氯丙烷(ECH)与EpH共聚后,GAP的玻璃化转变温度和粘度明显降低,具备更好的加工工艺性能,并且可填充更多的固体填料。相较于GAP,由于共聚物中氮含量(约30.3%)下降,导致其撞击和摩擦感度明显降低,安全性得以提升,但同时共聚物的生成焓也明显下降(表4)。以上研究结果初步表明,该共聚物具有较好的低温性能,适合作为复合固体推进剂的黏合剂基体,但针对该共聚物的固化行为以及相关力学性能的研究是其进一步的研究方向。

过去几十年来,氟化聚合物因其具有低摩擦系数、高化学稳定性、高密度以及与含能材料良好的相容性等诸多优异特性受到广泛关注<sup>[26-28]</sup>。含氟聚合物作为一种活性黏合剂,能有效提高富燃料炸药和推进剂中硼和铝的燃烧效率。通过将GAP与氟化单体共聚,在改善其力学性能的同时,还可以赋予其一定的疏水特性。西安近代化学研究所徐明辉等<sup>[27]</sup>通过将ECH与1,1,1-三氟-2,3-环氧丙烷(TFEP)共聚得到了氟化GAP共聚物FGAP(表3 entry 4)。TFEP的引入赋予GAP更低的摩擦系数和更好的链段柔性,使其具有更

表 4 GAP 与共聚物 P(GA<sub>0.74</sub>-co-1, 2-EpH<sub>0.26</sub>) 的能量性能对比<sup>[25]</sup>

Table 4 Energetic properties of copolymer P(GA<sub>0.74</sub>-co-1, 2-EpH<sub>0.26</sub>) in comparison to commercial GAP<sup>[25]</sup>

	P(GA <sub>0.74</sub> -co-1, 2-EpH <sub>0.26</sub> )	GAP
formula	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> N <sub>9</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O
IS / J	30	7.9
FS / N	>360	>360
Ω / %	-159%	-121%
ρ / g·cm <sup>-3</sup>	1.174	1.284
-ΔH <sub>comb</sub> / kJ·mol <sup>-1</sup>	9865	2011
Δ <sub>f</sub> H <sub>m</sub> <sup>0</sup> / kJ·mol <sup>-1</sup>	94	114
Δ <sub>f</sub> H <sup>0</sup> / kJ·g <sup>-1</sup>	0.24	1.15
η / mPa·s at 20 °C	2970	5550
η / mPa·s at 40 °C	719	1160
η / mPa·s at 60 °C	245	373

Note: ΔH<sub>comb</sub> is the energy of combustion; Δ<sub>f</sub>H<sub>m</sub><sup>0</sup> is the enthalpy of formation.

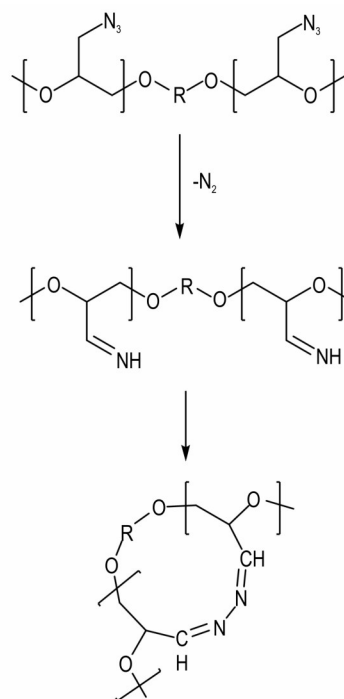
低的  $T_g$  和粘度,且 DSC 相容性测试结果表明,FGAP 与奥克托今(HMX)、黑索今(RDX)以及铝粉等均呈现出较好的相容性。与 GAP 相比,采用异氰酸酯多聚体(N-100)固化后的 FGAP-PU 表现出更好的拉伸强度和断裂伸长率。为了进一步改善该共聚物的力学性能,在该工作的基础上,作者选择柔性长链 2,2,2-三氟乙氧甲基取代之前的三氟甲基,延长了与聚合物主链间距离,合成了 P(TFEE-*r*-GA) 共聚物(表 3 entry 5)<sup>[28]</sup>。与 FGAP 相比,P(TFEE-*r*-GA) 具有更低的  $T_g$  和更优的力学性能。此外,慢烤燃实验(cook-off test)结果显示,该共聚物与铝粉混合物的反应热比 GAP/Al 高出 50%。综上,作者认为该共聚物可以作为一种候选含能黏合剂使用。

### 2.3 GAP-BAMO 共聚物

目前,国外高能低感发射药研究还广泛使用氧杂环丁烷含能聚合物。与三原子环氧相比,四原子组成的氧杂环在聚合反应中更易于控制产物的分子量和官能度,且得到的聚醚主链碳原子数更高,形成高分子网络后,可以获得较好的延伸率。3,3-双(叠氮甲基)氧杂丁烷均聚物(PBAMO)是一种半结晶聚合物,具有较高的正生成热+2460 kJ·kg<sup>-1</sup>,密度约为 1.3 g·cm<sup>-3</sup>,氮含量为 50%, $T_g$  为 -30 °C 左右,熔点约为 70 °C<sup>[29]</sup>。由于均聚物 PBAMO 结构规整性更高,易于形成结晶,是制备含能热塑性弹性体(Energetic Thermoplastic Elastomer, ETPE)的理想硬段部分。当选择 GAP 作为软段,可得到软、硬段均具备含能基团的高能富氮 ETPE。采用 ETPE 作为黏合剂,不仅可以发挥 TPE(热

塑性弹性体)的优点,还可减少固体氧化剂及硝胺炸药含量,同时 ETPE 能够吸收外界冲击能,降低发射药、固体推进剂和 PBX 炸药的冲击感度<sup>[30]</sup>。因此,含能热塑性弹性体是一类很有发展前途的含能材料。

Pisharath 等<sup>[31]</sup>采用大分子引发剂策略,利用 PECH 引发 BAMO 开环聚合,得到了 GAP-PBAMO 含能热塑性弹性体(表 3 entry 6)。研究结果显示该方法合成的共聚物数均分子量在 2.5~3.8 kg·mol<sup>-1</sup>。鉴于含能黏合剂的热分解行为会影响氧化剂的性能,作者也对该共聚物的热分解机理进行了研究。如 Scheme 7 所示<sup>[31]</sup>,在叠氮基分解阶段,二者的均聚物表现为一步降解,而在共聚物中叠氮基的分解却分为 2 个活化能不同的阶段,这与 GAP 和 PBAMO 嵌段间复杂的分子内相互作用有关。



Scheme 7 Mechanism of thermal decomposition of GAP-Poly(BAMO) copolymers<sup>[31]</sup>

### 2.4 GAP-烯类单体共聚物

端羟基聚丁二烯(HTPB)是继端羧基聚丁二烯(CTPB)后发展起来的一种性能更加优良的黏合剂。HTPB 不仅粘度低、安全性能高、成本低廉,而且主链结构中存在大量孤立双键,使其具有良好的柔顺性,玻璃化转变温度低,力学性能调节范围宽,但由于羟基含量较少,HTPB 的极性较低,导致 HTPB 与填料界面黏结能力较弱,与含能增塑剂相容性较差,从而限制了固体推进剂性能提高<sup>[32]</sup>。此外,HTPB 作为惰性黏合剂,

能量水平较低,在追求固体推进剂能量最大化的研究背景下,HTPB表现出明显不足。

为了结合 HTPB 和 GAP 黏合剂各自的优点,同时克服各自的不足,Cappello 等<sup>[33]</sup>提出了一种全新的共聚合策略,即通过端羟基 GAP 预聚物与端甲磺酸基 HTPB 预聚物的取代反应得到二者的共聚物(表 3 entry 7)。作者认为该策略具有以下优点:(1)相比于传统使用异氰酸酯连接剂合成二者的共聚物,该反应不仅可以有效抑制降解或者交联,而且可以在大气湿度下进行;(2)通过溶剂提取的方法,实现了共聚物和均聚物的良好分离;(3)共聚物可以作为均聚物混合物的相容剂,改善二者的相容性,稳定相分离的形态。除了通过上述亲核取代的方法实现 GAP 与 HTPB 的键合外,通过热引发自由基共聚的方法也实现了二者的共聚,得到了 HTPB 接枝 GAP 型黏合剂,有望在火箭燃料中得到应用<sup>[34]</sup>。

研究表明,同时包含 GAP 和乙烯基结构单元的共聚物也有望作为黏合剂应用在火箭燃料中<sup>[35-36]</sup>。活性自由基聚合集活性聚合和自由基聚合的优点为一体,不仅可以得到分子量可控、分子量分布较窄、结构明确的聚合物,而且可聚合单体种类较多、聚合条件温和可控,容易实现工业化生产。Al-Kaabi 等<sup>[35]</sup>采用活性自由基聚合法(可逆加成-断裂链转移,RAFT),选择 *N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸钠作为链转移剂,成功实现了 GAP 与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的活性接枝共聚(表 3 entry 8)。该共聚物只表现出 1 个玻璃化转变温度( $T_g=75\text{ }^\circ\text{C}$ ),作者认为该共聚物可以作为高能热塑性弹性体,用于制备钝感弹药。虽然该共聚过程实现了活性聚合,但是叠氮基位置不确定,工艺重复性较差,进而会对其性能产生不利影响。无独有偶,南开大学何尚锦等<sup>[36]</sup>也通过活性自由基聚合法(原子转移自由基聚合法,ATRP)实现了 GAP 与甲基丙烯酸氯乙酯的活性嵌段共聚(表 3 entry 9)。不同的是,该共聚物呈现了 2 个玻璃化转变温度( $T_{g1}=-18\text{ }^\circ\text{C}$ , $T_{g2}=36\text{ }^\circ\text{C}$ ),且软段的玻璃化转变温度明显高于 GAP( $T_g=-48\text{ }^\circ\text{C}$ ),表明软硬段间存在明显的相分离,该共聚物也可以作为含能热塑性弹性体使用。

## 2.5 GAP-PCL 共聚物

聚己内酯(PCL)是一种重要的可生物降解同时生物相容性优异的脂肪族聚环酯。PCL 由于熔点低(55~60 $^\circ\text{C}$ )、玻璃化转变温度低、韧性好、热稳定性高以及热塑性加工性能优异,不仅在药物载体、生物工程材料领域被广泛应用<sup>[37]</sup>,而且也已经被用作端羟基嵌

段聚酯醚黏合剂(HTCE)<sup>[4]</sup>。将该黏合剂用于固体推进剂配方中,既可保持优异的力学性能,又降低了推进剂的制造成本,同时也增强了退役推进剂的可降解性。基于此,Chizari 和 Bayat 等<sup>[38]</sup>尝试通过 PCL 与 GAP 共聚来改善 GAP 的低温力学性能(表 3 entry 10)。作者同样采用大分子引发剂法选择低分子量( $M_n=1.0\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) GAP 预聚物作引发剂,成功得到了 PCL-GAP-PCL 三嵌段共聚物( $M_n=1.8\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )。热性能结果表明,共聚物的热稳定性优于 GAP,且 PCL 柔性链段的引入,提高了 GAP 分子链段的活动性,使 GAP 的玻璃化转变温度明显降低( $T_{g(\text{PCL-GAP-PCL})}$  vs  $T_{g(\text{GAP})}=-64.3\text{ }^\circ\text{C}$  vs  $-48\text{ }^\circ\text{C}$ ),但惰性链段的引入也降低了 GAP 的能量。最后,作者也并未对该共聚物固化后的力学性能进行深入研究。

## 2.6 GAP-羧酸钠共聚物

为了实现叠氮基的有效引入,GAP 及其共聚物的合成通常使用过量的叠氮化钠。这种合成工艺不仅导致反应后处理的成本升高,排放大量有毒的 NO,而且也带来巨大的安全隐患。为了解决这个问题,Kim 等<sup>[39]</sup>在 PECH 叠氮化反应中,通过选择 5 种长链羧酸钠/叠氮化钠混合物作为亲核试剂,在实现叠氮基的引入及改善 GAP 力学性能的同时,使过量的叠氮化钠不会留在液体废物中,实现了环境友好化合成(表 3 entry 11)。结构表征结果显示,共聚物中不同结构重复单元的含量与反应中叠氮化钠/羧酸盐投料比例有关,而与羧酸盐取代基结构无关。性能结果表明,共聚物的粘度和  $T_g$  均明显低于 GAP,共聚物对摩擦和撞击都钝感,且共聚物的燃烧热特性与羧酸盐取代基有关。当选择癸酸钠作为亲核试剂时,共聚物具有最高的燃烧热,但由于含有更多的碳、氢元素,其氧平衡数值明显低于 GAP。与 GAP 相比,作为固体推进剂用黏合剂,该共聚物在能量和热性能方面均表现出更好的性能,有益于改善 GAP 的加工性能及拓宽其应用领域。

## 2.7 GAP-TO/NTO 共聚物

随着复合固体推进剂体系的发展,能量依然是评价其性能的最重要指标。提高能量可以从提高燃烧组分的生成热及燃烧反应的放热量,或者降低燃气产物平均分子量等角度考虑<sup>[3]</sup>。因此,近年来高氮含能化合物成为了最具吸引力的含能材料,一些含氮氮双键( $-\text{N}=\text{N}-$ )、氮氮三键( $-\text{N}\equiv\text{N}$ )和硝基( $-\text{NO}_2$ )的氮杂环类化合物的密度和生成焓与六硝基六氮杂异伍尔兹烷(CL-20)相近甚至更高。其中 1,2,4-三唑-5-酮(TO)和 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)的三唑类衍



生物,以其良好的热稳定性和较高的正生成焓,获得了含能材料研究人员的青睐。尤其是NTO作为一种高密度钝感炸药,其爆轰性能甚至可与常规炸药RDX媲美,感度与2,4,6-三氨基-1,3,5-三硝基苯(TATB)相似,使得NTO成为了一种重要的“合成子”(synthon),用以改变不同类别化合物的结构和性能<sup>[40]</sup>。Sukhanov等<sup>[41]</sup>利用PECH与TO或者NTO的取代反应,合成了GAP与TO及NTO的共聚物(表3 entry 12)。热性能和密度结果显示,没有取代基的三唑环结构的引入(p-GTO、p-(GTO-co-GA))明显改善了GAP的热稳定性,但当三唑环引入硝基后(p-GNTO、p-GNTO-N),热稳定性明显降低。这是由于硝基在热解时会产生具有自催化分解作用的氮氧化物,进而使放热峰提前,热稳定性下降。硝基或者三唑环结构的引入可以提高GAP的密度。不同GAP含量的p-(GTO-co-GA)粘度结果显示,GAP含量的增加可以显著降低溶液的动态粘度。最后,作者也证实了p-(GTO-co-GA)可以通过点击反应(Click Reaction)引入更多的三唑结构。综上,这种高密度、高耐热性的共聚物可以作为一种高能量黏合剂候选物,用于制备高性能复合材料。

## 2.8 反应型GAP增塑剂(REPs)

反应型GAP增塑剂是通过将增塑剂与聚合物结构上的反应性基团通过共价键连接得到,不仅是避免增塑剂从聚合物基体迁移的最有效方法之一,而且能够减少推进剂配方中增塑剂的使用,进而改善推进剂的贮存老化性能<sup>[42-46]</sup>。从GAP的结构来看,端羟基和叠氮侧基均是最直接有效的反应基团,但端羟基通常是作为反应位点与异氰酸酯进行固化反应,因此更多研究者将修饰位点转向了叠氮侧基。点击反应原料来源广泛、反应条件简单温和、反应程度高、选择性好以及产物易于分离纯化,已经广泛应用于功能高分子材料、碳纳米管和新药研发等领域。基于此,含能材料研究者选择点击反应作为连接GAP与小分子增塑剂的桥梁。

Ma等<sup>[43]</sup>通过点击反应成功将4种含能增塑剂与GAP预聚物相连(表3 entry 13)。作者首先通过粘度和 $T_g$ 测试研究了合成的增塑剂/GAP(Rep/GAP)混合物的塑化特性。结果表明,该增塑剂与GAP的相容性较好,可以明显降低GAP的粘度和 $T_g$ ,但降低幅度与其结构密切相关。选择IPDI作为固化剂,作者对其固化Rep/GAP后的热性能和力学性能进行了研究。热性能结果表明,Rep/GAP-PU的热稳定性无明显变化。

力学性能结果显示,虽然不同结构的Rep符合不同的应力-应变模型,但拉伸性能(拉伸强度、断裂应变)均优于GAP-PU,且可以通过调节增塑剂与GAP的比例进行进一步优化。

Bodaghi等<sup>[44]</sup>同样借助点击反应,选择硝酸酯类增塑剂低聚缩水甘油醚硝酸酯(PGN)炔基衍生物代替传统小分子增塑剂,得到了一种新的GAP-g-PGN共聚物(表3 entry 14)。结果表明,该类增塑剂具有与GAP相容性好、挥发性低、玻璃化转变温度低、迁移性低、生成焓高以及热稳定性高等优点。当选择PHP-GN作为增塑剂,GAP的接枝度分别为5%、10%时,GAP-g-PGN的 $T_g$ 分别降为-53.9℃和-52.4℃,但进一步提高接枝度,共聚物的 $T_g$ 反而增高。作者认为GAP-g-PGN链间偶极作用及PGN侧链的物理缠接降低了聚合物链段的运动能力,从而导致 $T_g$ 升高。同年,该组又设计合成了2个2-炔-丁二酸二酯型增塑剂(表3 entry 15),并通过点击反应实现了与GAP的共价连接(GAP/RPs)<sup>[45]</sup>。在对其结构进行详细表征后,作者发现BNHB和BEHB的引入分别使GAP的粘度降为2.5 Pa·s和3.8 Pa·s, $T_g$ 分别降为-47.7℃和-41.0℃。燃烧热实验结果表明,增塑剂中含能硝基的引入可以弥补叠氮基被消耗造成的能量损失。但不足的是,作者全篇并未对GAP-BNHB和GAP-BEHB的感度进行深入研究。

虽然GAP基离子液体聚合物已有文献报道,但Fareghi-Alamdari<sup>[46]</sup>首次使用离子液体作为GAP的增塑剂,设计合成了2种3-炔丙基咪唑型离子液体(表3 entry 16)。作者首先研究了不同结构离子液体对GAP玻璃化转变温度的影响。结果表明,2种离子液体均可以明显降低GAP的 $T_g$ ,且随着增塑剂添加比例的增加, $T_g$ 进一步下降。作者分析这主要是由于增塑剂的引入削弱了聚合物链段之间的作用,并且增加了聚合物体系的自由体积。在相同添加量下,使用双氰胺阴离子代替溴离子,使GAP的 $T_g$ 下降了9℃。分析认为,在阳离子不变的情况下,阴离子尺寸的增加,增加了二者间的范德华力和离子运动能力。粘度测试结果显示,GAP/IL-Br的粘度均要高于GAP,而GAP/IL-DCA的粘度明显低于GAP,这同样是因为IL-DCA具有更大的自由体积和离子尺寸。但是由于部分叠氮基被转化为三唑环,使得燃烧热降低了6%~22%。

综上,GAP的共聚改性,不仅降低了GAP的粘度和玻璃化转变温度,而且也降低了后续固化改性的难度,但共聚物的分子量均相对较低(1.0~3.0 kg·mol<sup>-1</sup>),



且绝大多数为无规共聚,结构重复性较差,仍然需要对其后续固化反应参数、固化反应动力学进行详细研究。此外,共聚和反应型增塑的化学改性方法也减少了叠氮基的含量,降低了GAP的能量水平。采用高氮高能化合物改性GAP,尽管能提高GAP的生成焓和密度,但同样使GAP对外界的刺激感度上升,安全性下降。我们认为,后续可以选用适宜大批量生产及方便使用的单体或者引入其他钝感含能基团(如氨基),寻求性能和能量之间的平衡。针对目前反应型增塑剂的反应位点均为GAP叠氮基的不足,未来反应型增塑剂的发展可以从以下两方面考虑:(1)在PECH或者GAP的合成过程中引入具有增塑功能的结构,降低分子链间作用力;(2)在使用非异氰酸酯固化剂前提下,“释放”GAP的端羟基,并将其作为与增塑剂的反应位点,不仅显著提高主链可承受载荷的原子质量分数,而且直接与端基反应,结构更加明确,性能重现性好。

### 3 结论与展望

本文从改善GAP性能的角度出发,详细介绍了近年来国内外GAP的最新合成策略,以及通过各种化学改性的方法提高GAP的分子量、热稳定性,降低玻璃化转变温度,改善力学性能的研究思路。目前GAP的合成研究主要集中在从工业化生产、成本效益的角度优化现有合成工艺。此外,新型合成方法(如阴离子活性聚合)也为高分子量GAP的合成及性能的调节提供了一种可行方案。GAP的化学改性主要是针对其玻璃化转变温度较高,分子链自缠绕效果较弱等不足,通过差异化的分子组成调控和拓扑结构设计,并结合多种合成策略进行改性。未来GAP基含能黏合剂的发展可以围绕以下几个方向深入研究:

(1)建立聚合物分子结构与物化性能、爆轰性能、安全性能间关系的理论模型。通过计算模拟,优化结构并开展合成研究。

(2)对目前具有应用前景的改性方法进一步改进,如GAP-BAMO共聚、反应型增塑剂以及将GAP的共聚改性与接枝塑化相结合等,开发可控易行、绿色环保的合成策略。

(3)尽管目前有很多GAP的化学改性方法,但很多停留在预聚物阶段,有必要对其实际固化后或者应用于推进剂配方中的各项性能进行深入研究。

(4)开展GAP基叠氮热塑性弹性体的研究。以GAP为软段的ETPE是一类有巨大发展潜力的含能材

料,能够满足退役固体火箭发动机的安全高效拆解、实现推进剂资源再利用。未来GAP基ETPE可以围绕新型催化剂技术、连续法合成工艺及多功能化等方向进行深入研究。

#### 参考文献:

- [1] 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):849-855.  
JIANG Ya-qiang, YANG Hao-yu, HUANG Ji-jun, et al. Research progress of composite solid propellant binders[J]. *China Adhesives*, 2021, 30(12): 849-855.
- [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] 李欢.二氟氨基类含能黏合剂的合成及性能研究[D].南京:南京理工大学,2015.  
LI Huan. Study on synthesis and properties of difluoroamino energetic binders[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2015.
- [4] 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.
- [5] OCHS J, VELOSO A, MARTÍNEZ-TONG D E, et al. An insight into the anionic ring-opening polymerization with tetrabutylammonium azide for the generation of pure cyclic poly(glycidyl phenyl ether) [J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 2447-2455.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] IKEDA T. Glycidyl triazolyl polymers: poly(ethylene glycol) derivatives functionalized by azide-alkyne cycloaddition reaction [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2018, 39: 1700825.
- [11] FRANKEL M B, GRANT L R, FLANAGAN J E. Historical development of glycidyl azide polymer [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 1992, 8(3): 560-563.
- [12] YANG J, ZHANG Guang-pu, WANG Jian, et al. *Parthenocissus*-inspired, strongly adhesive, efficiently

- self-healing polymers for energetic adhesive applications [J]. *Journal of materials chemistry A*, 2021, 9: 16076–16085.
- [13] 徐明辉, 杨伟涛, 卢先明, 等. GAP/PET 嵌段型热塑性聚氨酯弹性体的低温力学性能[J]. 火炸药学报, 2022, 45(1): 67–42.  
XU Ming-hui, YANG Wei-tao, LU Xian-ming, et al. Cryogenic mechanical properties of GAP/PET block thermoplastic elastomer [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2022, 45(1): 67–42.
- [14] 邢曦伟. GAP-ETPE 基复合熔铸载体炸药制备及安全性能研究 [D]. 太原: 中北大学, 2022.  
XING Xi-wei. Study on preparation and safety performance of GAP-ETPE-based composite casting carrier explosive [D]. Taiyuan: North University of China, 2022.
- [15] BOOPATHI S K, HADJICHRISTIDIS N, GNANOU Y, et al. Direct access to poly (glycidyl azide) and its copolymers through anionic (co-)polymerization of glycidyl azide [J]. *Nature Communications*, 2019, 10.
- [16] VANDENBURG E J. Polyethers containing azidomethyl side chains: US3645917 [P]. 1972-02-29.
- [17] XU X, LIU M, YIN Y, et al. Synthesis of glycidyl azide polymers (GAPs) via binary ionic liquid-water mixtures without catalysts [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(5): 1364–1367.
- [18] MURA C, FRUCI S, LAMIA P, et al. Synthesis of GAP and PAMMO homopolymers from mesylate polymeric precursors [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 34(2): 216–233.
- [19] GRINEVICH T V, SOLOV'YANOV A A, VINOGRADOV D B, et al. Oligo (glycidyl azides): New approaches to synthesis and properties [J]. *Doklady Chemistry*, 2014, 454(6): 39–41.
- [20] SOMAN R R, ATHAR J, AGAWANE N T, et al. Synthesis, characterization and rheology of tetrafunctional glycidyl azide polymer vis-a-vis difunctional GAP [J]. *Polymer Bulletin*, 2016, 73(2): 449–461.
- [21] MOHAN Y M, RAJU K M. Synthesis and characterization of GAP-THF copolymers [J]. *Int. J. Polym. Mater*, 2006, 55: 203–217.
- [22] KSHIRSAGAR A D, MAHULIKAR P P. Microwave-assisted synthesis of poly (glycidyl azide-co-tetrahydrofuran) [J]. *Polymer Bulletin*, 2017, 74(5): 1727–1742.
- [23] 宋晓庆, 周集义, 王文浩, 等. 聚叠氮缩水甘油醚改性研究进展 [J]. 含能材料, 2007, 15(4): 425–430.  
SONG Xiao-qing, ZHOU Ji-yi, WANG Wen-hao, et al. Research progress of glycidyl azide polymers modification [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 425–430.
- [24] DONG Q, LI Y, WU F, et al. Synthesis, characterization and thermal properties of poly (glycidyl azide-r-3-azidotetrahydrofuran) as azido binder for solid rocket propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(10): 1143–1148.
- [25] 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.
- [26] 徐明辉, 莫洪昌, 陈森, 等. 共聚型含氟 GAP 基热塑性弹性体的合成与性能 [J]. 含能材料, 2021, 29(11): 1025–1030.  
XU Ming-hui, MO Hong-chang, CHEN Miao, et al. Synthesis and properties of fluorine-containing GAP copolymer-based thermoplastic elastomers [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(11): 1025–1030.
- [27] 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.
- [28] XU M, GE Z, LU X, et al. Fluorinated glycidyl azide polymers as potential energetic binders [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(75): 47271–47278.
- [29] 葛震, 罗运军. 热塑性聚氨酯弹性体材料 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2021: 230–242.  
GE Zhen, LUO Yun-jun. Thermoplastic polyurethane elastomer [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2021: 230–242.
- [30] 张光普, 罗运军. 叠氮超支化共聚物的制备、表征及其增塑 GAP-ETPE 推进剂的应用 [J]. 含能材料, 2021, 29(11): 1039–1048.  
ZHANG Guang-pu, LUO Yun-jun. Preparation, characterization and plasticizing GAP-ETPE propellants of azide hyperbranched copolymer [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(11): 1039–1048.
- [31] PISHARATH S, ANG H G. Synthesis and thermal decomposition of GAP-poly (BAMO) copolymer [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92(7): 1365–1377.
- [32] 张平安, 张习龙, 袁剑民, 等. 端羟基聚丁二烯化学改性研究进展 [J]. 固体火箭技术, 2020, 43(6): 763–775.  
ZHANG Ping-an, ZHANG Xi-long, YUAN Jian-min, et al. Recent advances in the chemical modification of hydroxyl terminated polybutadiene [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2020, 43(6): 763–775.
- [33] CAPPELLO M, FILIPPI S, MORI L, et al. Glycidyl azide-butadiene block copolymers: 2 synthesis from a mesylated precursor [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(8): 974–981.
- [34] EROGLU M S, HAZER B, GÜVEN O. Synthesis and characterization of hydroxyl terminated poly (butadiene)-g-poly (glycidyl azide) copolymer as a new energetic propellant binder [J]. *Polymer Bulletin*, 1996, 36: 695–701.
- [35] AL-KAABI K, Van REENEN A J. Synthesis of poly (methyl methacrylate-g-glycidyl azide) graft copolymers using *N*, *N*-dithiocarbamate-mediated iniferters [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(1): 398–403.
- [36] ZHANG Y, ZHAO J, YANG P, et al. Synthesis and characterization of energetic GAP-*b*-PAEMA block copolymer [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2012, 52(4): 768–773.
- [37] LABET M, THIELEMANS W. Synthesis of polycaprolactone: a review [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38(12): 3484–3504.
- [38] 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.
- [39] KIM H, JANG Y, NOH S, et al. Ecofriendly synthesis and characterization of carboxylated GAP copolymers [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(36): 20032–20038.
- [40] 刘鑫, 李亚南, 常佩, 等. NTO 及其衍生物合成与应用研究进展 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2021, 19(2): 18–23.  
LIU Xin, LI Ya-nan, CHANG Pei, et al. Research progress in synthesis and application of NTO and its derivatives [J]. *Chemical Propellants and Polymeric Materials*, 2021, 19(2): 18–23.
- [41] 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.
- [42] 范家珂. 基于点击化学的GAP基复合交联体系力学性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2022.  
FAN Jia-ke. Research on mechanical properties of GAP based composite crosslinking system based on click chemistry [D]. Taiyuan: North University of China, 2022.
- [43] MA M, SHEN Y, KWON Y, et al. Reactive energetic plasticizers for energetic polyurethane binders prepared via simultaneous Huisgen azide-alkyne cycloaddition and polyurethane reaction [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(4): 746–756.
- [44] 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.
- [45] FAREGHI-ALAMDARI R, JAFARI N, SHAHIDZADEH M, et al. Reactive plasticizers covalently linked to glycidyl azide polymer via catalyst-free Huisgen azide-alkyne cycloaddition [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(9): 893–897.
- [46] FAREGHI-ALAMDARI R, JAFARI N, SHAHIDZADEH M, et al. Post modification of poly glycidyl azide with ionic-liquid-based reactive plasticizer through catalyst-free click reaction [J]. *Chemistry Select*, 2018, 3(23): 6617–6621.

## Progress in the Synthesis and Chemical Modification of Glycidyl Azide Polymer

YAN Yi-teng, BAI Sen-hu, XUE Jin-qiang, LIU Shan, TONG Bin, QIAN Lu, JI Ying-xu

(Liming Research & Design Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Luoyang 471000, China)

**Abstract:** Glycidyl azide polymer (GAP) has been considered as excellent energetic binder or plasticizer in high energetic solid propellants because of its high heat of combustion, low burning temperature, good thermal stability, clear exhaust and good compatibility with oxidizers. However, the presence of bulky, polar azide side group and reduced backbone flexibility, causing poor mechanical properties, especially the inferior low-temperature mechanical properties. Owing to chemical modification could better regulate the performance of GAP, it has attracted extensive attention. This paper illustrates the synthetic methods and processes of GAP, such as direct and indirect methods; summarizes various chemical modification methods of GAP and clarifies the relationship between the structures and properties of the GAP-based copolymers. At last, the future development of controllable, facile and green synthesis strategies for high molecular weight GAP, performance research methods and application prospects in high energy thermoplastic elastomers are described and discussed.

**Key words:** glycidyl azide polymer; composite solid propellants; chemical modification; binder; synthesis

**CLC number:** TJ55; V512

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2022200

(责编: 王馨逸)