

文章编号:1006-9941(2025)08-0928-12

## 聚叠氮缩水甘油醚合成及功能化研究进展

邓文文,叶宝云,邱绵汲,张致源,王泽宇,安崇伟,王晶禹

(中北大学环境与安全工程学院,山西太原 030051)

**摘要:** 聚叠氮缩水甘油醚(GAP)作为一种含能聚合物,具有能量高和成膜性能好等特点,在推进剂、炸药等领域有广泛应用前景。综述了GAP合成工艺优化、GAP改性技术、GAP基含能热塑性弹性体(ETPE)及具有自修复功能的GAP基ETPE等方面的最新研究进展。分析了GAP两种合成方法,提出了发展安全、绿色、高效的GAP合成路线及现有优化工艺的完善与工程化应用是发展方向。针对GAP低温力学性能差、结构无规等问题,重点综述了共聚改性、互穿网络技术、微波辐射技术及氟化聚合物对GAP力学性能、热稳定性等方面的提升效果,提出了发展低成本改性工艺、深入研究GAP改性材料的长储性和环境适应性是推动改性GAP工程化发展的方向。综述了GAP基ETPE结构调控对力学性能、热稳定性和玻璃化转变温度的影响;特别是针对具有自修复功能的GAP基ETPE,国内外学者通过引入动态共价键和超分子作用机制,实现了对微缺陷的主动修复,显著提高了推进剂和炸药的力学性能与环境适应性。

**关键词:** 聚叠氮缩水甘油醚;含能热塑性弹性体;自修复;固体推进剂

**中图分类号:** TJ55

**文献标志码:** A

**DOI:**10.11943/CJEM2025085

### 0 引言

复合固体推进剂作为导弹、火箭等动力装置的核心组成部分,其性能直接影响武器系统的战术指标。黏结剂作为推进剂的连续相,不仅承担着粘结固体填料的作用,其分子结构还显著影响推进剂的力学性能、能量特性及工艺适配性<sup>[1-4]</sup>。

热固性黏结剂一般是一种低分子量液体预聚物,作为固体推进剂中的连续相,其应易于与氧化剂颗粒混合,并且还应含有能够参与链延伸或交联反应的活性官能团,从而形成交联固化网络<sup>[5]</sup>。传统的黏结剂包括端羟基聚丁二烯(HTPB)、端羟基环氧乙烷-四氢呋喃嵌段共聚醚(HTPE)、端羧基聚丁二烯(CTPB)、聚乙二醇(PEG)等。其中,HTPB具有力学

性能好、玻璃化转变温度低、流动性好等优点,因此是目前复合固体推进剂最常用的黏结剂之一<sup>[6-7]</sup>。HTPE其主链富含大量的醚键,并且不含有侧链,这样的结构赋予了分子链出色的柔顺性。由于缺乏侧基,其玻璃化转变温度相对较低,这保证了它在低温条件下的卓越力学性能和良好的低温适应性。但是HTPB和HTPE等属于惰性黏结剂,且通过异氰酸酯基固化后的交联固化体系与高能氧化剂二硝酰胺铵相容性差,难以满足现代武器系统对推进剂高比冲、高密度的需求。

含能黏结剂是一类兼具黏结功能和能量释放特性的高分子材料,与传统惰性黏结剂不同,含能黏结剂本身含有氧化或可燃基团,如硝基、叠氮基、硝酸酯基等,在燃烧或爆炸过程中能参与化学反应并释放能量,从而提升体系的整体能量输出,采用含能黏结剂替代惰性黏结剂已成为当前研究热点。聚叠氮缩水甘油醚(GAP)作为典型的含能黏结剂,是一种主链具有聚醚结构、侧链含有叠氮基团的端羟基聚醚,具有高密度( $1.30\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )、高氮含量、较低的机械感度(撞击感度 $>30\text{ J}$ )以及燃气清洁等优点,在固体火箭推进剂、高能炸药和燃气发生剂等方面具有广泛

收稿日期:2025-04-29;修回日期:2025-06-04

网络出版日期:2025-08-19

基金项目:国家自然科学基金(22275170)

作者简介:邓文文(2001-),男,硕士研究生,主要从事含能黏结剂制备与应用研究。e-mail:d1632846321@163.com

通信联系人:叶宝云(1989-),女,博士,副教授,主要从事含能黏合剂制备与应用及固体推进剂研究。e-mail:18334788650@163.com

引用本文:邓文文,叶宝云,邱绵汲,等.聚叠氮缩水甘油醚合成及功能化研究进展[J].含能材料,2025,33(8):928-939.

DENG Wen-wen, YE Bao-yun, QIU Mian-ji, et al. Progress in Synthesis and Functionalization of Glycidyl Azide Polymer[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2025, 33(8):928-939.

的应用前景<sup>[8-11]</sup>。但是因为 GAP 分子结构中存在大量的亚甲基叠氮基团,使得分子链运动受阻,柔顺性差,导致玻璃化转变温度  $T_g$  偏高、低温韧性不足,制约了其工程化应用。针对上述问题,国内外学者分别从 GAP 分子设计、共聚改性及功能化修饰三个维度开展了研究。这些改性策略有效突破了 GAP 的本征性能瓶颈,推动其在宽温域固体推进剂、柔性含能材料等领域的工程化应用。本研究针对近年来国内外学者在 GAP 结构设计及改性方面的研究进展,从 GAP 合成工艺设计、GAP 共聚合成与功能化改性、GAP 应用三个方面进行了综述,提出了 GAP 未来发展方向。

## 1 GAP 合成工艺与优化

GAP 作为含能材料领域的关键黏结剂,其合成工艺的改进对提升推进剂力学性能与安全性至关重要。目前 GAP 的合成方法有一步法和两步法。

### 1.1 一步法

一步法合成主要包括两种途径:其一,通过将叠氮化钠( $\text{NaN}_3$ )引入环氧氯丙烷(ECH)体系,实现 ECH 的聚合与叠氮化反应,从而合成 GAP;其二,以叠氮缩水甘油醚(GA)为单体,直接采用离子开环聚合(ROP)的方式合成 GAP。一步法具有流程短、效率高等优点<sup>[12]</sup>。Mohan<sup>[13]</sup>开发了一种简便的低分子量端羟基 GAP 合成方法,通过一步法在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中,以  $\text{NaN}_3$  为促进剂,利用不同二醇引发环氧氯丙烷聚合。得到了分子量较低 GAP,但其具有较低的玻璃化转变温度( $-70\sim-72\text{ }^\circ\text{C}$ )。Boopathi<sup>[14]</sup>采用 GA 为单体,以铵盐为引发剂,三乙基硼烷(TEB)为活化剂,通过阴离子开环聚合直接得到了 GAP。通过 GA 与  $\text{CO}_2$  的交替共聚制备了交替聚(叠氮缩水甘油酯碳酸酯),为制备含活性叠氮基团的聚醚和聚碳酸酯提供更加简便的方法,合成工艺路线如图 1 所示。虽然  $\text{CO}_2$  的共聚虽然能够引入碳酸酯链段改善力学性能,但可能降低单位质量的含能密度,并且 TEB 易燃易爆,对空气和水敏感,增加了工艺难度和安全风险。

### 1.2 两步法

GAP 两步合成法是通过环氧氯丙烷阳离子聚合制备聚环氧氯丙烷(PECH),然后将前驱体在两亲性有机溶剂二甲基亚砷(DMSO)或 DMF 等介质中,与  $\text{NaN}_3$  进行反应引入叠氮基团,最终得到 GAP 产品,

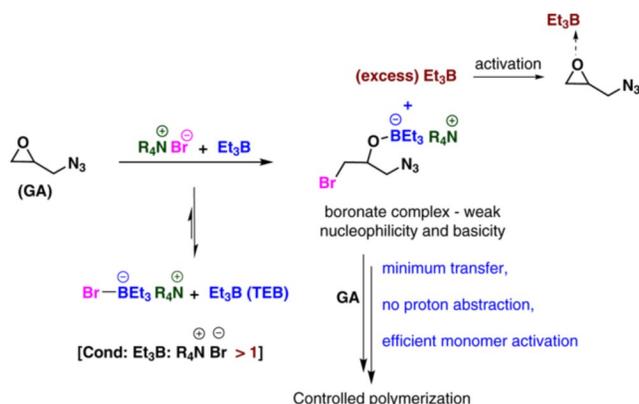


图 1 GAP 一步法合成工艺路线<sup>[14]</sup>

Fig.1 One-step synthetic process route of GAP<sup>[14]</sup>

该方法已实现工业化生产。但该方法存在溶剂毒性高、副反应多、分子量受限等问题。为解决上述问题,开发绿色、高效的 GAP 合成技术成为研究热点。近年来,国内外学者通过溶剂替代、催化体系优化及前驱体革新等策略,显著提升了合成过程的环保性与经济性。

XU 等<sup>[15]</sup>针对传统 GAP 合成两步法依赖有毒溶剂(如 DMSO、DMF)和催化剂,存在环境污染、操作风险及后处理复杂的问题,开发了一种无催化剂、无有机溶剂的绿色合成途径。其采用离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑氯化物[Bmin]Cl 与水的混合溶剂为反应介质,通过优化离子液体与水的比例(质量比 4:1),直接引发  $\text{NaN}_3$  与环氧氯丙烷前驱体的反应,无需外加催化剂,成功实现了 GAP 的高效制备。当[Bmin]Cl 和水的质量比为 4:1 时,反应转化率最高,所得 GAP 分子量能够达 3300~3600,符合黏结剂应用的分子量要求,还有效避免了环境污染。虽然离子液体叠氮化具有低温反应、安全性显著等优势,但其缺点在于:(1)离子液体合成需多步反应,且叠氮化时用量较大,成本较高,经济性不足;(2)[Bmin]Cl 在经过循环后催化活性会大幅下降,需要补充离子液体,导致其循环性能有限。离子液体法在实验室小规模合成中具有安全、低温的优势,但大规模应用需进一步优化其循环稳定性并降低合成成本。未来研究可探索混合溶剂体系或固相叠氮化技术,以平衡经济性与环保需求。

聚环氧氯丙烷二醇是制备 GAP 的关键前驱体。传统聚环氧氯丙烷二醇的合成依赖含氯溶剂(如氯苯、二氯甲烷)和强酸性条件,存在毒性高,且导致分子量分布宽( $\text{PDI}>1.5$ )和端基功能化不完整,影响后续叠氮化反应效率等问题。Timofeev 等<sup>[16]</sup>等提出了一种无含

氯溶剂的活性阳离子开环聚合新工艺, 高效合成了聚环氧氯丙烷二醇。其采用预制的低分子量环氧氯丙烷低聚物作为引发剂, 在三氟化硼乙醚络合物( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ )共引发剂的作用下, 通过无氯化溶剂的活性阳离子开环聚合合成了结构精准的聚环氧氯丙烷二醇, 该工艺路线图如图 2 所示。该工艺通过优化引发剂与单体比例, 在甲苯或本体体系中实现可控聚合, 避免了含氯溶剂的使用, 并确保端羟基的完整性, 为后续叠氮化制备 GAP 提供了理想前驱体。

以 PECH 叠氮化制备 GAP 虽然是一种简便的方法, 但其需要在 DMSO 或 DMF 中亲核取代得到 GAP,

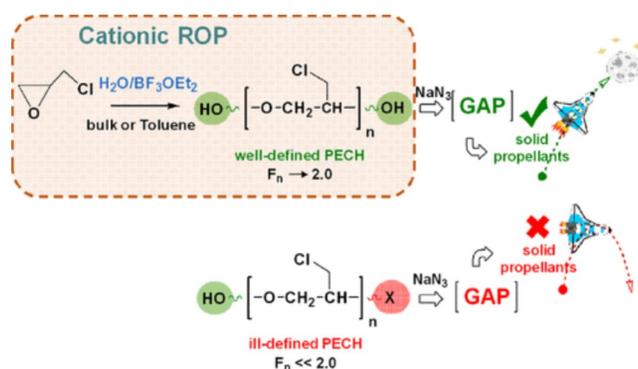


图 2  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  为共引发剂两步法合成 GAP 工艺路径图<sup>[16]</sup>

Fig.2 Two-step synthesis route of GAP using  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  as a co-initiator<sup>[16]</sup>

并且需要使用有机溶剂对产物进行处理, 会导致环境污染和危害人体健康。因此 Shin 等<sup>[17]</sup>基于四丁基溴化铵和乙二醇基深度共晶溶液(DES)中开发了一种具有环保、安全的方法合成 GAP, 合成路线如图 3 所示。DES 通常由生物可降解或低毒组分构成, 毒性和挥发性相较于 DMSO/DMF 等传统有机溶剂更低, DES 回收成本较低, 可以通过蒸发、萃取等方法分离回收, 同时 DES 组分稳定, 回收后无需额外纯化可直接使用, 通常可循环使用 3~5 次。这种合成方法有效避免合成过程中使用有机溶剂, 并且 DES 具有可回收利用的优点。

相对于一步法, GAP 的两步合成法相对成熟, 能较好控制反应过程, 且原料相对容易获取, 一定程度上有利于工业化生产。但是其在合成过程仍然存在缺点, 如涉及危险试剂, 对合成的安全性要求高, 操作不当易引发安全事故; 同时副反应较多, 影响产品质量和产率; 后处理复杂, 需要耗费较多资源来提纯产品, 且存在对环境污染等问题。目前针对 GAP 合成过程中存在的问题, 国内外学者通过采用绿色溶剂替代、催化体系优化和前驱体革新等策略, 显著提升了合成过程的环保性, 为高品质 GAP 的合成提供了新的方法和途径。未来的研究应继续关注这些技术的完善与应用,

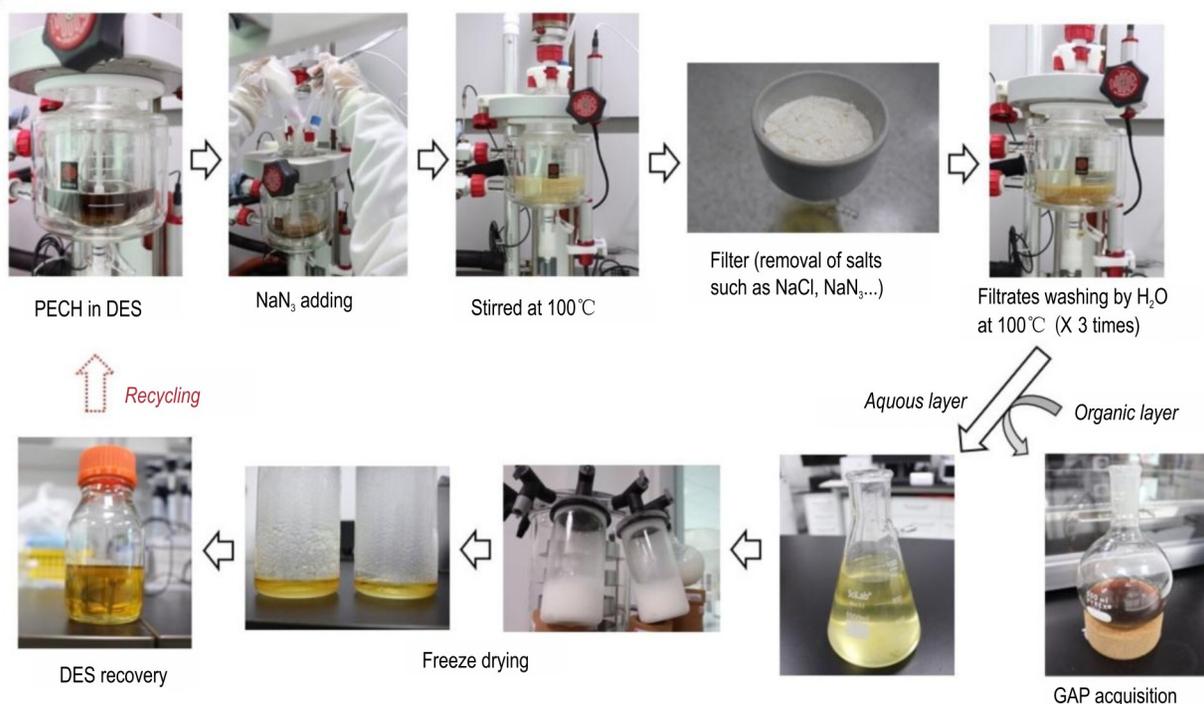


图 3 基于四丁基溴化铵和乙二醇基深度共晶溶液(DES)的新型方法合成 GAP<sup>[17]</sup>

Fig.3 GAP was synthesized by a novel method based on tetrabutylammonium bromide and ethylene glycol-based deep eutectic solution (DES)<sup>[17]</sup>

同时探索更为安全、绿色、高效的合成路线,以推动 GAP 在含能材料中的广泛应用。

## 2 GAP 改性技术研究

GAP 具有诸多优点,但其本身存在低温力学性能较差等问题,国内外学通过采用共聚改性、互穿网络、支化、碳纳米材料等方式对 GAP 进行了改性研究。研究表明,GAP 与 HTPB、PEG、四氢呋喃(THF)、聚己内酯(PCL)等共聚,可以显著改善高分子聚合物的性能<sup>[18]</sup>。

### 2.1 GAP 共聚改性

为了改善 GAP 的力学性能,Mohan 等<sup>[19-20]</sup>首先将 GAP-二醇与 4,4-偶氮双(4-氰基戊酸)(ACPA)通过缩合反应合成 GAP 大引发剂(GAPMI)。虽然 GAP 上的叠氮基团可能通过 1,3-偶极环加成与 HTPB 中的双键反应,但通过严格控制反应条件,温度保持在 60~

70 °C,反应时间控制在 4~6 h 和优化反应物比例,成功实现了 HTPB 与 GAPMI 的交联接枝,得到了 HTPB-GAP 交联共聚物。核磁共振分析表明,在优化条件下,1,3-偶极环加成副反应被有效抑制,产物中 GAP 与 HTPB 链段相容性良好,DSC 测试显示单一的玻璃化转变温度(-45 °C)。该共聚物兼备了 HTPB 的力学性能与 GAP 的能量性能,并且改善了二者不相容的问题。加速老化实验(70 °C, 30 d)表明产物保持稳定,未出现相分离现象。

Fahimeh 等<sup>[21]</sup>为了改善 GAP 机械性能和玻璃化转变温度,以低分子量的 GAP 为大引发剂,BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O 为催化剂,对环氧丙烷进行开环聚合,合成了聚丙二醇-叠氮缩水甘油醚-聚丙二醇(PPG-GAP-PPG)三嵌段共聚物,该三嵌段共聚物的第一次分解温度为 240 °C,第二次为 349 °C,具有更稳定的热性能,并且比纯 GAP 具有更低的 T<sub>g</sub>(-63 °C),合成路线见图 4。

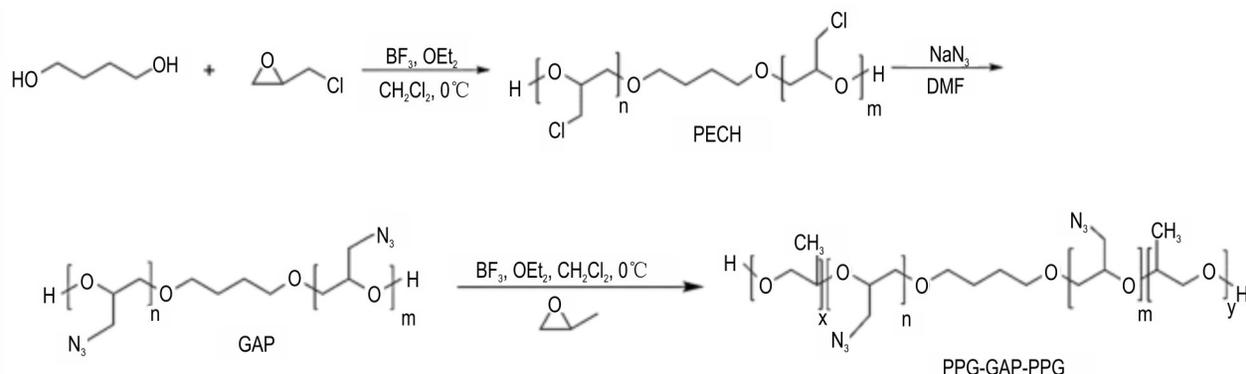


图 4 PPG-GAP-PPG 三嵌段共聚物的合成<sup>[21]</sup>

Fig.4 Synthesis of PPG-GAP-PPG triblock copolymer<sup>[21]</sup>

GAP 共聚改性是一种先进的材料改性技术,通过对其分子结构进行精细修饰,能够精准地解决其力学性能不足、热稳定性欠佳等核心缺陷。然而,在实际应用中,这种改性技术需要在能量密度的提升、成本的控制以及工艺复杂度的降低之间进行精细的权衡。未来发展方向是开发高性能-低成本-绿色化协同的共聚体系,推动含能材料领域的应用突破。

### 2.2 GAP 互穿网络改性

与常规共聚物相比,高能互穿聚合物网络(IPN)能够更好的解决聚合物不相容的问题,开发出物理化学性能更优异的聚合物。Tanver 等<sup>[22]</sup>通过原位聚合方法制备出了 GAP 和 HTPB 交联的 IPN。将 GAP 与 HTPB 一起进行异氰酸酯固化,如果 GAP 的末端羟基

被 O-酰化阻断,则不会与异氰酸酯反应,只有 GAP 的侧叠氮基与炔基反应。因此为构建新的 IPN 结构,首先合成出酰基封端叠氮缩水甘油醚(Acyl-GAP),之后用不同的固化剂逐层施展 Acyl-GAP 和 HTPB 制备得到了 Acyl-GAP/HTPB 的 IPN。该方法不仅改善了 GAP 与 HTPB 的相容性,并且该互穿聚合物网络具有更优异的机械强度。图 5 为 GAP 和 HTPB 的互穿聚合物网络结构示意图。

GAP-IPN 改性是一种创新的材料技术,通过物理和化学双网络的互穿结构,实现了材料性能的显著提升。它在力学增强方面表现出色,能够大幅提高材料的强度和韧性;在热稳定性调控上,有效改善了材料的耐高温性能;同时,还拓展了材料的多功能化应用,例如阻燃、抗静电等。然而,这种改性技术也存在一些挑

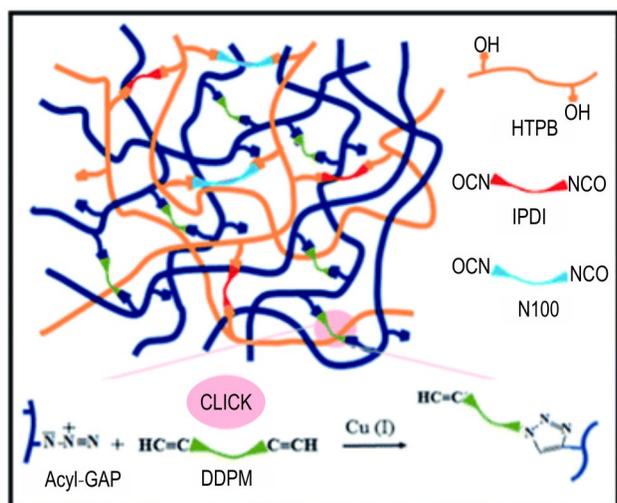


图5 Acyl-GAP和HTPB聚氨酯的点击化学反应和IPN结构示意图<sup>[22]</sup>

Fig.5 Schematic diagram of click chemical reaction and IPN structure of Acyl-GAP and HTPB polyurethane<sup>[23]</sup>

战,如工艺复杂、成本较高,以及能量密度可能下降等问题。未来,结合动态化学和纳米技术,有望开发出高性能、可回收且低成本的新型IPN体系。

### 2.3 GAP氟化改性

近年来,氟化聚合物由于其热稳定性好、力学性能优异等特点受到广泛关注。See等<sup>[23]</sup>基于氟化聚合物的优点,以 $\text{BF}_3\text{-THF}$ /二元醇为引发剂,采用阳离子聚合反应制备得到了新型GAP基氟化聚合物—GAP-FP,合成路线如图6所示。结果表明,GAP-FP具有更低的黏度(2300 MPa)和 $T_g$ ( $-50.4\text{ }^\circ\text{C}$ ),均低于相应的FP和GAP均聚物的值,同时含氟聚合物分解产生的碳氟化合物能够氧化GAP分解产生的亚胺中间体,可以提高GAP的能量释放效率。

含氟GAP基聚氨酯材料(PU)有更好的机械性能,充分利用点击化学,通过三唑环将氟接枝到多功能GAP上具有潜在的优势。Zhou等<sup>[24]</sup>通过叠氮与炔基的点击化学反应,将聚[2-(炔丙基氧甲基)-3-羟基-3-(3,3,3-三氟丙基)氧杂环丁烷](PHP3F)接枝到GAP上,制备出了1,2,3-三唑-5-( $\alpha$ -羟基)-氟化聚醚(GAP-g-3F)含氟黏结剂;然后将其与固化剂反应后得到了基于GAP-g-3F的聚氨酯网络(GAP-g-3F-PU)。结果表明,该聚合物具有优越的机械性能,拉伸强度是GAP-PU的12倍,并且含氟GAP可以增强聚氨酯软硬链段之间的相容性,降低软硬段之间分离度。

GAP的氟化改性是一种通过引入氟原子或含氟聚合物来提升其性能的有效手段。这种改性方

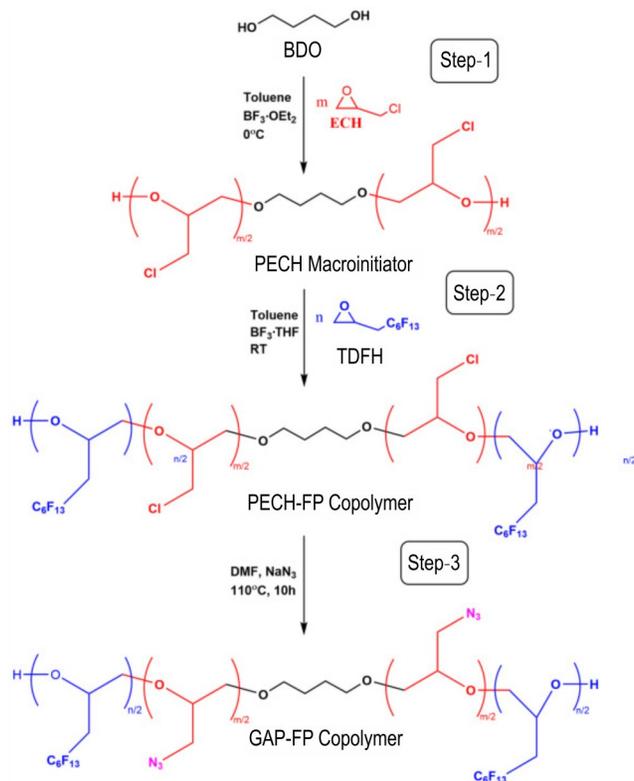


图6 GAP-FP共聚物的分步合成方案<sup>[23]</sup>

Fig.6 Stepwise synthesis scheme of GAP-FP copolymer<sup>[23]</sup>

式能够显著增强GAP的热稳定性,使其在高温环境下保持结构完整性和性能稳定性;同时,它还能大幅提升GAP的低温韧性,使其在寒冷条件下仍能保持良好的柔韧性和抗冲击性;此外,机械强度的显著提高也使得改性后的GAP在应用中更加耐用。然而,氟化改性也面临着一些挑战。一方面,含氟材料的成本较高,导致改性后的GAP价格上升,限制了其大规模应用;另一方面,氟化改性的工艺较为复杂,需要精确控制反应条件,增加了生产难度和成本。此外,为了实现氟化改性,可能需要在能量密度方面做出一定妥协,从而影响其在某些高能需求领域的应用。

近年来,GAP的改性研究取得了显著进展,国内外学者通过化学交联、共聚、接枝及纳米复合等手段,成功改善了GAP的力学性能、热稳定性及能量释放效率<sup>[25-30]</sup>。然而,如何平衡能量性能与加工稳定性、降低高成本改性工艺,推进工业化,仍是未来研究的关键挑战。未来的研究应聚焦于进一步优化GAP改性工艺以降低成本,同时确保材料的加工稳定性与能量性能之间的平衡。探索更环保的合成方法及替代原料,结合先进的纳米技术和交联策略,将有助于开发出更高性能的GAP基聚合物。此外,针对GAP改性材料

的长期储存性能和环境适应性进行更深入的评估,将帮助实现其在实际应用中的有效推广与工业化生产。

### 3 GAP基含能热塑性弹性体(ETPE)

热塑性弹性体(TPE)具有优异加工性能和可回收特性,但传统TPE(如聚氨酯、氟橡胶)能量密度较低。为提高能量密度,研究者通过向TPE中引入 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{N}_3$ 等含能基团,开发了含能热塑性弹性体(ETPE)。其中,叠氮基ETPE因具有高放热量、与硝胺炸药相容性好等优势备受关注。特别是基于GAP开发的ETPE,其叠氮基团优先分解的特性可促进含能材料高效燃烧<sup>[31]</sup>,兼具热塑性加工优势和优异能量特性,同时GAP的高生成热和低感度可显著提升推进剂性能。因此,GAP基ETPE成为当前最具发展前景的推进剂粘合剂。

#### 3.1 GAP基ETPE

GAP基ETPE是目前研究最多的ETPE。根据硬段结构是否具有含能基团又可以分为低能GAP基ETPE和高能GAP基ETPE两种。低能GAP基ETPE的硬段是由二异氰酸酯和惰性扩链剂构成,大量的氨基甲酸酯片段能够产生更多的氢键点位,提高微相分离程度,进而赋予GAP基ETPE更加优异力学性能<sup>[32-35]</sup>。菅晓霞等<sup>[36-37]</sup>以GAP3000为软段,以1,4-丁二醇(BDO)和二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)为硬段,制备得到了GAP基ETPE。研究发现,随着硬段含量增加,GAP基ETPE的拉伸强度增加,断裂伸长率下降;更换一缩二乙二醇(DEG)为扩链剂后,ETPE的力学性能有所提升,当硬段质量百分含量为40%时,热塑性弹性体的抗拉强度为6.12 MPa,延伸率为71%,具体测试结果如表1所示。宋晓庆等<sup>[38]</sup>也对GAP基ETPE的力学性

表1 GAP/MDI/BDO(DEG)型ETPE力学性能<sup>[36-37]</sup>

Table 1 Mechanical properties of GAP/MDI/BDO (DEG) type ETPE<sup>[36-37]</sup>

model	w(HS) / %	$\sigma_m$ / MPa	$\varepsilon_m$ / %
BDO	35	4.5	108
	40	6.1	71
	50	7.1	49
DEG	30	11.1	318
	35	14.6	414
	40	10.0	310
	45	11.0	192

Note: w(HS) is hard segment content.  $\sigma_m$  is the maximum tensile strength;  $\varepsilon_m$  is the maximum elongation.

能进行了研究,发现GAP相对分子量越高,GAP基ETPE断裂伸长率越好;刘丽平等<sup>[39]</sup>研究了GAP/MDI/BDO的制备工艺,采用熔融预聚体法合成GAP基ETPE,研究表明,采用恒速滴加扩链剂方法合成的ETPE具有良好的热稳定性和力学性能,拉伸强度为14.52 MPa,断裂伸长率为518.78%。

GAP基ETPE中的含能硬段有含能小分子二元醇和含能结晶性聚合物两大类。酒永斌<sup>[40]</sup>以GAP3000为软段,二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、扩链剂2,2-二叠氮甲基-1,3-丙二醇为硬段,制备了GAP/HMDI基ETPE,其 $T_g$ 随着硬段含量的增加而升高,为进一步改善低温性能,酒永斌<sup>[41]</sup>等通过引入环氧乙烷-四氢呋喃无规共聚醚(PET)和GAP共混作为软段,结果表明,PET在软硬段中均匀分布,并通过分子内增塑作用降低了GAP的 $T_g$ ,而硬段 $T_g$ 随PET含量增加出现先降低后升高的趋势,结果如表2所示。结晶性聚合物中聚3,3-双(叠氮甲基)氧杂环丁烷(PBAMO)因其具有较好的延伸率,生成热高等优点,常作为GAP基ETPE中的硬段,使得ETPE兼具能量高和力学性能性能好的优点。

表2 不同PET含量ETPE的 $T_g$ <sup>[41-42]</sup>

Table 2 The  $T_g$  of ETPE with different PET contents<sup>[41-42]</sup>

ETPE	$T_{g1}$ / °C	$T_{g2}$ / °C	$T_{g3}$ / °C
PET-0	-20.0		52.0
PET-5	-33.7		47.6
PET-10	-35.9		43.9
PET-20	-35.0		44.1
PET-30	-35.7	-70.1	45.8
PET-40	-36.5	-74.6	45.2

Note:  $T_{g1}$  is the  $T_g$  of the GAP segment,  $T_{g2}$  is the  $T_g$  of PET, and  $T_{g3}$  is the  $T_g$  of the hard segment.

马卿等<sup>[42]</sup>以PBAMO3400为硬段,GAP3500为软段,甲苯二异氰酸酯(TDI)、BDO为扩链剂,制备了(AB)<sub>n</sub>型共聚物,发现硬段含量分数为66.7%的ETPE具有较好的耐热性和结晶性能。

当前的研究表明,GAP基ETPE在推进剂等高性能应用中表现出诸多优势。在GAP基ETPE中,GAP作为软段部分,通过惰性和含能硬段的设计,有效提高了材料的力学与热稳定性<sup>[43-45]</sup>。使用不同的扩链剂及优化合成工艺,研究者获得了具有更高抗拉强度和断裂伸长率的ETPE,同时保持了良好的低温性能。这些改进为推进剂的燃烧速率和能量释放提供了新的解决方案,为未来的高能聚合物材料研究奠定了基础。未

来的研究应聚焦于优化 GAP 基 ETPE 的合成工艺, 探索新型含能小分子及共聚策略, 以进一步提升材料的综合性能。同时, 强化对 GAP 基 ETPE 在不同应用领域中的实际性能评估, 将有助于推动其在推进剂、发射药和炸药中的应用。

### 3.2 具有自修复功能的 GAP 基 ETPE

复合固体推进剂在生产、运输以及储存的过程中常常受到各种载荷的作用, 容易产生微小空洞和微裂纹, 导致推进剂力学性能恶化, 甚至会破坏黏结剂的主体结构<sup>[46-47]</sup>。近年来, 自修复黏结剂在含能材料中的应用得到了广泛关注, 特别是以 GAP 为基体的自修复黏结剂因其独特的能量特性与可修饰性成为研究热点<sup>[48-49]</sup>。其是通过引入动态共价键(如二硫键、Diels-Alder 加成)、超分子作用(氢键、金属配位), 赋予 GAP 在保持

高能量密度的同时, 实现对微缺陷的主动修复功能, 可以显著提升含能体系的环境适应性<sup>[50-58]</sup>。

国内外学者基于 GAP 分子结构中活泼羟基与叠氮基团的可修饰性, 通过构建动态交联网络(如二硫键、金属配位键)、设计了响应型修复单元(热致/湿致触发体系), 在 GAP 基自修复黏结剂的制备、修复机理及性能调控方面取得了重要进展。Ding 等<sup>[59]</sup>以 GAP 作为软段, 通过二硫键反应交换制备了表面能驱动自修复的含能线性自修复聚氨酯(EPU)(图 7a)。结果表明, 断裂后 90 °C 愈合 24 h 后, 最大拉伸强度可达到 7.03 MPa, 愈合率高达 102%。之后, Ding 等<sup>[60]</sup>基于 EPU 开发了具有超高固含量(72.4%)的含能复合材料。该材料表现出高达 3.21 MPa 的机械强度和 92.8% 的自修复率(图 7b)。

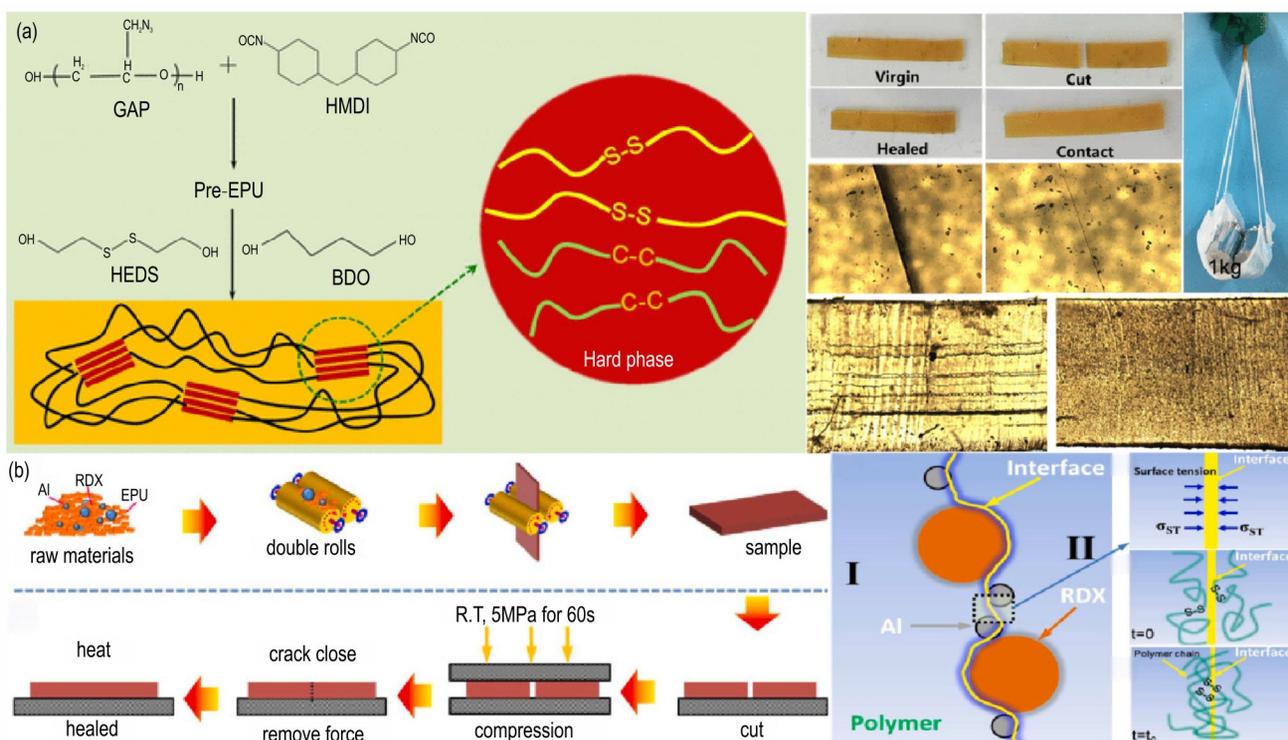


图 7 (a) 聚氨酯的合成过程及 EPU 薄膜愈合状态<sup>[59]</sup>; (b) 聚合物复合材料的制备和愈合机制<sup>[60]</sup>

Fig.7 (a) The synthesis process of polyurethane and the healing state of EPU films<sup>[59]</sup>; (b) Preparation and healing mechanism of polymer composites<sup>[60]</sup>

Hu 等<sup>[61]</sup>通过引入交联剂三甲基丙烷(TMP), 以 GAP 为软端、2-羟乙基二硫化物(HEDS)为扩链剂, 制备了 GAP 基聚氨酯弹性体(GAPUV), 该粘合剂剪断后在 85 °C 下 24 h 内完成愈合, 且加入铝粉后的 GAPUV 划痕修复效率超过 95%。此外, GAPUV 中的热交换二硫键允许通过在溶剂中简单地加热 ECMs 来完全回收填料颗粒, 实现可持续循环利用。亚胺键、硼

酸酯键等其他动态共价键也可用于自修复材料的制备, 但在 ECMs 中的应用较为有限。

氢键是自修复聚合物设计中研究最为广泛的动态键之一, 氢键的强度远低于共价键的强度, 较低的键强度导致更快的键断裂和形成, 从而促进聚合物分子间的快速重排, 进而实现自修复功能<sup>[62]</sup>。单重氢键、双重氢键作用较弱, 无法赋予材料较好的

力学性能。由于氢键具备可逆性、方向性及饱和性等特点,通过氢键的多重协同作用可显著增强材料的稳定性与结合能,从而提升其韧性<sup>[63-64]</sup>。其中,多重氢键如三重<sup>[65]</sup>、四重<sup>[66]</sup>和六重氢键<sup>[67]</sup>等在自修复材料的制备中发挥着重要作用,它们通过分子间相互叠加和协同作用赋予材料卓越的力学与自修复性能。

Yang等<sup>[68]</sup>受爬山虎触角强粘附机制的启发,以GAP、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、4,4-亚甲基二苯胺(MDA)制备EPU黏结剂,通过多级、多相动态氢键赋予其在室温下快速自愈的高效性能(图8a)。将EPU与1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)共同制备ECM材料,成功实现了微裂纹的自修复,其力学性能在12 h内恢复如初。进一步增加氢键的受体与供体,

形成致密的氢键会进一步提升黏结剂的机械性能,但紧密排列的硬段降低了氢键的动态性,使黏结剂的自修复性能降低。基于此,Yang<sup>[69]</sup>通过引入酰基氨基脲(ASCZ)结构形成紧密氢键,并通过调节IPDI(非对称结构)和HMDI(对称结构)的比例调控微相分离结构与氢键密度,从而提高氢键的动力学性能和聚合物链的迁移性,赋予含能自修复黏结剂优秀的自修复性能(图8b)。最终,所合成的含能自修复黏结剂(EPA)拉伸强度为3.61 MPa,韧性为32.81 MJ·m<sup>-3</sup>,在80 °C下经过24 h自修复过程基本恢复其力学性能。将该EPA与Al粉配制的ECMs材料展现了卓越的力学强度和裂纹自愈能力,在常温下经过72 h自愈后,表面划痕完全消失,力学性能得到全面恢复,最大韧性达到2.45 MJ·m<sup>-3</sup>。

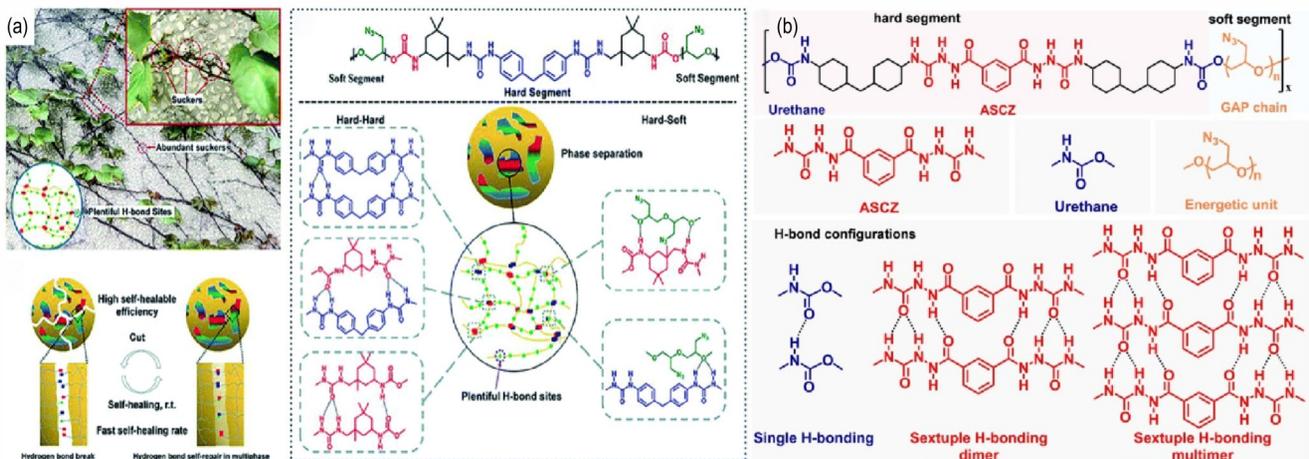


图8 (a)自愈能量胶粘剂的设计策略与结构<sup>[68]</sup>; (b)GAP系列粘合剂硬段聚集的示意图<sup>[69]</sup>

Fig.8 (a) Design strategies and structures of self-healing energy adhesives<sup>[68]</sup>; (b) Schematic diagram of hard segment aggregation of GAP series adhesives<sup>[69]</sup>

由于GAP基自修复粘合剂中软段通常占到总结构的50%~90%,因此会影响其机械性能,为提高含能自修复粘合剂的力学性能,Qiu等<sup>[70]</sup>采用不对称脂环结构的IPDI与弯曲联苯环结构的双2-(氨基苯基)二硫(2-AFD)构成硬段,同时结合半结晶型聚合物聚己内酯(PCL)与含能黏结剂GAP构成软段,成功合成了一系列基于二硫键与氢键的共聚型含能自修复黏结剂(GPPU)。通过调控硬段含量,实现了力学性能与自修复效率之间的良好平衡,其中GPPU-2在动态二硫键与氢键的协同作用下,其韧性可达38.95 MJ·m<sup>-3</sup>,且在80 °C下修复90 min后,自修复率达到86%,合成机理与制备过程如图9。

GAP基自修复黏结剂通过动态共价键(如二硫键、Diels-Alder加成)、超分子作用的创新融合,实现

了含能材料损伤的智能修复与性能长效维持,成为提升推进剂、炸药等体系可靠性的重要手段。当前研究已证明其在高能量密度、界面粘接稳定性及热/机械应力耐受性方面的显著优势,尤其在固体推进剂药柱抗裂纹扩展和PBX炸药微缺陷修复中展现出潜力。然而,动态修复机制与含能基团活性间的兼容性、多次修复后性能衰减及规模化生产工艺仍是制约其工程化应用的瓶颈。未来需进一步探索多机制协同修复策略(如光/热响应动态网络)、仿生自适应结构设计及绿色低碳制备技术,同时结合多尺度模拟与原位表征手段深入解析“修复-能量释放”耦合机制,以推动GAP基自修复黏结剂在下一代含能材料中广泛应用。

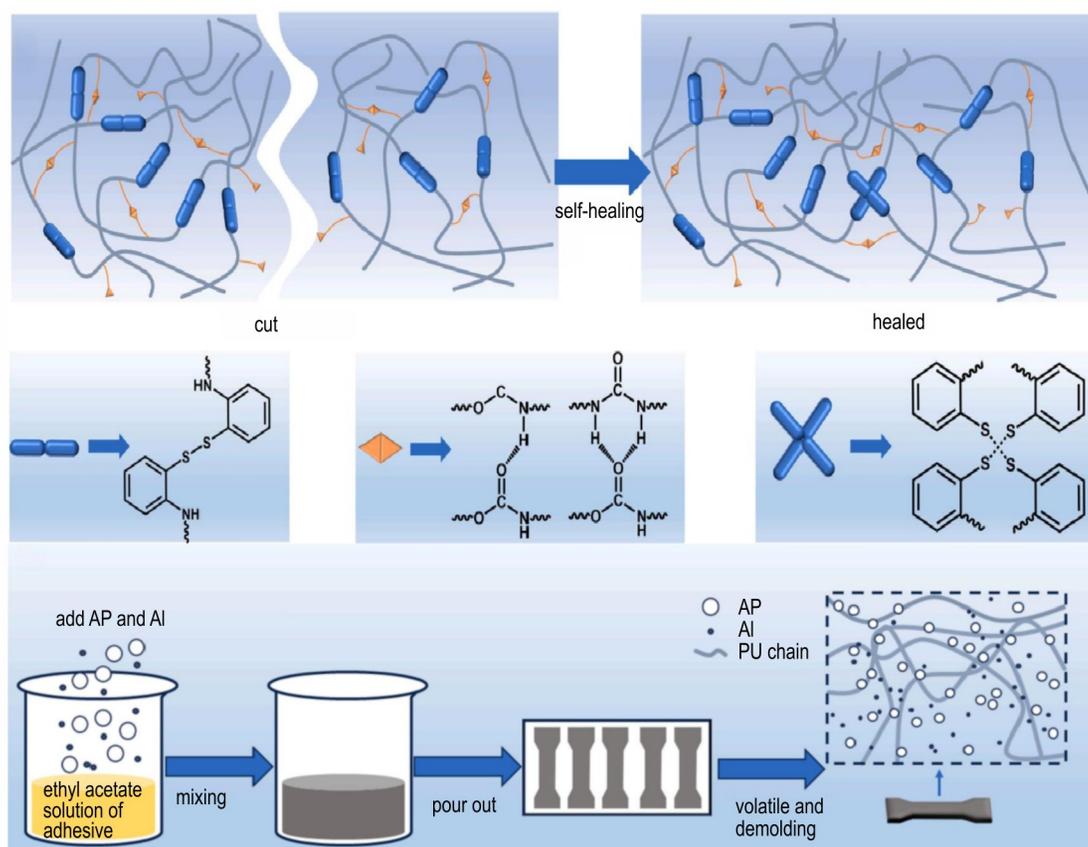


图9 黏结剂自修复机理以及推进剂制备过程<sup>[70]</sup>

Fig.9 Binder self-healing mechanism and propellant preparation process<sup>[70]</sup>

#### 4 总结与展望

GAP作为一种高能含能黏结剂,凭借高密度、高氮含量和低感度等特性,在推进剂和炸药领域具有重要应用价值<sup>[71]</sup>。本研究综述了GAP的研究进展,包括合成工艺、改性技术、ETPE开发、自修复功能以及面临的挑战和未来发展方向,主要得到以下结论:

(1)合成工艺优化:一步法效率高但易支化,两步法成熟但需有毒溶剂。绿色合成技术(如离子液体、DES)提升了环保性,但溶剂回收和副反应控制仍需优化;

(2)改性技术突破:通过共聚(如HTPB-GAP拉伸强度达8.5 MPa)、氟化(GAP-FP的 $T_g$ 降至 $-50.4^\circ\text{C}$ )等手段,显著改善了GAP的力学与能量性能;

(3)功能化应用拓展:GAP基ETPE(如GAP/PBAMO)兼具能量与力学性能;自修复材料通过动态键(二硫键修复率 $>90\%$ )实现了裂纹主动修复,提升了环境适应性。

结合当前的研究进展,GAP的合成及功能化应用可以从以下方向重点关注:

(1)开发绿色规模化合成工艺,如光催化、固相叠氮化等低毒性高效的合成工艺,降低离子液体/DES成本并优化循环稳定性,探索高效、选择性催化剂(如金属有机框架MOFs),减少副反应提高叠氮化效率。

(2)性能平衡与兼容性改进,引入柔性链段(如聚酯、聚酯)降低 $T_g$ ,改善低温韧性。通过支化/超支化结构增强流变性能,提升加工适应性;添加碳纳米管(CNTs)、石墨烯等纳米材料,提高机械强度和热稳定性。利用纳米催化剂(如金属氧化物)调控GAP分解动力学,优化能量释放效率;结合动态共价键(二硫键、亚胺键)和超分子作用(氢键、金属配位),开发可逆交联网络,实现自修复功能。

(3)探究多功能化与智能化应用,通过动态键设计(如Diels-Alder反应)实现微裂纹原位修复,延长固体推进剂寿命;开发光/热触发修复体系,适应极端环境(如太空低温、高温燃烧);结合刺激响应性聚合物(如温敏、pH敏感),实现可控燃烧速率或爆轰性能。

GAP基材料通过多学科交叉创新,正推动含能材料向高性能、智能化方向发展,有望在航空航天等领域实现突破性应用。

## 参考文献:

- [1] 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 Yunjun, DING Shanjun, ZHANG Chi. Research progress on energetic thermoplastic elastomers[J]. *MATERIALS CHINA*, 2022, 41(2): 117-128.
- [2] CHATURVEDI S, DAVE P N. Solid propellants: AP/HTPB composite propellants [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12(8): 2061-2068.
- [3] 杨冲. HTPB改性GAP黏合剂体系性能及应用研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.  
YANG Chong-chong. Research on the Performance and Application of HTPB Modified GAP Adhesive System [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.
- [4] 庞爱民, 黎小平. 固体推进剂技术的创新与发展规律[J]. 含能材料, 2015, 23(1): 3-6.  
PANG Ai-min, LI Xiao-ping. The innovation and development laws of solid propellant technology[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(1): 3-6.
- [5] MOHAN Y M, MANI Y, RAJU K M. Synthesis of azido polymers as potential energetic propellant binders [J]. *Designed Monomers and Polymers*, 2006, 9(3): 201-236.
- [6] LYSIEN K, STOLARCZYK A, JAROSZ T. Solid propellant formulations: A review of recent progress and utilized components[J]. *Materials*, 2021, 14(21): 6657.
- [7] ZHANG Q, SHU Y, LIU N, et al. Hydroxyl terminated polybutadiene: Chemical modification and application of these modifiers in propellants and explosives [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2019, 16(2): 153-183.
- [8] CHENG T. Review of novel energetic polymers and binders - high energy propellant ingredients for the new space race [J]. *Designed Monomers and Polymers*, 2019, 22(1): 54-65.
- [9] 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.
- [10] 刘轩, 孙晓飞, 洪昕林, 等. GAP基含能热塑性弹性体制备及其在复合固体推进剂中的应用进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2018, 16(6): 16-22.  
LIU Xuan, SUN Xiao-fei, HONG Xin-lin, et al. Preparation of GAP-based energetic thermoplastic elastomers and their application progress in composite solid propellants [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2018, 16(6): 16-22.
- [11] LUIGI T. De Luca et al. Chemical Rocket Propulsion: A comprehensive Survey of Energetic Materials [M]. Germany: Springer, 2016: 104.
- [12] 罗运军, 葛震. 含能黏合剂化学与工艺学 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2020: 50-142.  
LUO Yun-jun, GE Zhen. Chemistry and Technology of Energetic Adhesives [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2020: 50-142.
- [13] MOHAN Y M, RAJU K M. Synthesis and characterization of low molecular weight azido polymers as high energetic plasticizers international [J]. *Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2004, 9(5-6): 289-304.
- [14] 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(1): 293.
- [15] 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.
- [16] GEORGY V. TIMOFEEV, MAKSIM I. HULNIK, IRINA V. VASILENKO, et al. Chlorinated solvent-free living cationic ring-opening polymerization of epichlorohydrin using  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  as co-initiator: Toward perfectly functionalized poly(epichlorohydrin) diols [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(8): 6549-6561.
- [17] SHIN J A, JUNG J, MOON Y, et al. Facile synthesis of glycidyl azide polymer (GAP) in a tetrabutylammonium bromide/ethylene glycol based deep eutectic solvent [J]. *ChemistrySelect*, 2023, 8(30): 1-5.
- [18] 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 progress on the synthesis and modification of polyazide glycidyl ether [J]. *Fine Chemicals*, 2009, 26(8): 813-817.
- [19] MOHAN Y M, RAJU K M. Synthesis and characterization of HTPB-GAP cross-linked co-polymer [J]. *Designed Monomers and Polymers*, 2005, 8(2): 159-175.
- [20] MOHAN Y M, RAJU K M. PRAJU K M. Synthesis and characterization of GAP-PEG copolymers [J]. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2005, 54(7): 651-666.
- [21] GHOROGHCHIAN F, BAYAT Y. ABRISHAMI F. Synthesis and optimization of polypropylene glycol-glycidyl azide polymer-polypropylene glycol as a novel triblock copolymer binder [J]. *Journal of Chemical Sciences*, 2020, 132(106).
- [22] TANVER A, HUANG M H, LUO Y J, et al. Energetic interpenetrating polymer network based on orthogonal azido-alkyne click and polyurethane for potential solid propellant [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(79): 64478-64485.
- [23] SEE Y F A, PISHARATH S, ONG Y J, et al. Fluoroalkylated-GAP copolymers (GAP-FP) as promising energetic binders [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2022, 181: 105415.
- [24] ZHOU Y Q, PENG R F, JIN B. Superior enhancement in mechanical properties of polyurethane-based multifunctional GAP partially grafted with fluorinated polyether via catalyst-free click reaction [J]. *ChemistrySelect*, 2024, 9(30): 1-8.
- [25] OU Ya-peng, ZHAO Qian, ZHANG Wei, et al. Fabrication of glycidyl azide polymer-hydroxyl terminated polyether semi-interpenetrating network via synchronous dual curing system [J]. *Materials Letters*, 2019, 237: 152-155.
- [26] ZHOU Yan-qiu, ZHANG Qing-yuan, PENG Ru-fang, et al. Interpenetrating polymer networks of polyurethane and polytriazole: Effect of the composition and number average molecular weight of glycidyl azide polymer on the mechanical properties and morphology [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2024, 35(5): 1-11.
- [27] 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 the Molecular Structure and Rheological Properties of Branched GAP. Beijing: Aerospace Power Technology Research Institute, 2020.
- [28] 齐晓飞, 付小龙, 刘萌. 固体推进剂用黏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. Beijing: Aerospace

- Power Technology Research Institute[J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(1): 2-6.
- [29] 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. *Acta Armamentarii*, 1999, 20(1): 32-35.
- [30] 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 polyglycidyl ether nitrate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(4): 395-397.
- [31] 尚帆,王江宁,宋秀铎,等. 热塑性弹性体黏合剂在固体推进剂中的应用研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2014, 23(12): 54-58.  
SHANG Fan, WANG Jiang-ning, SONG Xiu-duo, et al. Research progress on the application of thermoplastic elastomer adhesives in solid propellants[J]. *Chinese Adhesives*, 2014, 23(12): 54-58.
- [32] Arun Kanti Sikder, Sreekantha Reddy. Review on energetic thermoplastic elastomers (ETPEs) for military science[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, (38): 14-28.
- [33] AHAD E. Azido thermoplastic elastomers: US5223056 [P], 1993-06-29.
- [34] DIAZ E, BROUSSEAU P, AMPLEMAN G, et al. Heats of combustion and formation of new energetic thermoplastic elastomers based on GAP, polyNIMMO and polyGLYNU[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(3): 101-106.
- [35] AMPLEMAN G, MAROIS A, DESILETS S. Energetic copolyurethane thermoplastic elastomers: US6479614[P], 2002-11-12.
- [36] 营晓霞,肖乐勤,左海丽,等. GAP基热塑性弹性体的合成及表征[J]. 含能材料, 2008, 16(5): 614-617.  
YING Xiao-xia, XIAO Le-qin, ZHUO Hai-li, et al. Synthesis and characterization of GAP-based thermoplastic elastomers [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(5): 614-617.
- [37] 左海丽,肖乐勤,营晓霞,等. GAP/MDI/DEG 含能热塑性弹性体的合成与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(12): 20-23.  
ZUO Hai-li, XIAO Le-qin, YING Xiao-xia, et al. Synthesis and properties of energetic thermoplastic elastomers [J]. *Polymer materials and Engineering*, 2010, 26(12): 20-23.
- [38] 宋晓庆,王文浩,周集义,等. GAP基热塑性弹性体的合成与表征[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(4): 70-72.  
SONG Xiao-qing, WANG Wen-hao, ZHOU Ji-yi, et al. Synthesis and Characterization of GAP-based Thermoplastic Elastomers [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2011, 9(4): 70-72.
- [39] 刘丽平,黄振亚,王鑫. GAP基含能热塑性弹性体的合成与表征[J]. 火炸药学报, 2014, 37(5): 62-66.  
LIU Li-ping, HUANG Zhen-ya, WANG Xin. Synthesis and characterization of GAP-based energetic thermoplastic elastomers [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(5): 62-66.
- [40] 酒永斌,罗运军,葛震,等. 一种含能热塑性聚氨酯弹性体的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(6): 34-37.  
JIU Yong-bin, LUO Yun-jun, GE Zhen, et al. The properties of an energetic thermoplastic polyurethane elastomer [J]. *Polymer materials and Engineering*, 2011, 27(6): 34-37.
- [41] 酒永斌,罗运军,葛震,等. 以混合聚醚为软段的含能热塑性聚氨酯弹性体的性能研究[J]. 固体火箭技术, 2010, 33(5): 537-540.  
JIU Yong-bin, LUO Yun-jun, GE Zhen, et al. Research on the properties of energetic thermoplastic polyurethane elastomers with mixed polyether as the soft segment [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2010, 33(5): 537-540.
- [42] 马卿,周小清,周建华,等. 含能聚氨酯热塑性黏合剂 GAP/PBAMO 的性能[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(4): 73-76.  
MA Qing, ZHOU Xiao-qing, ZHOU Jian-hua, et al. The performance of energetic polyurethane thermoplastic adhesive GAP/PBAMO [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2011, 9(4): 73-76.
- [43] YOU J S, NOH S T. Thermal and mechanical properties of poly (glycidyl azide)/polycaprolactone copolyol-based energetic thermoplastic polyurethanes [J]. *Macromolecular Research*, 2010, 18(11): 1081-1087.
- [44] DING S J, ZHU G C, ZHAO S, et al. Enhanced self-healing driving force in polymer materials by regulating molecular structure[J]. *Materials Today Chemistry*, 2023, 27: 101278.
- [45] LIANG C, LI J, XIA M, et al. Performance and kinetics study of self-repairing hydroxyl-terminated polybutadiene binders based on the diels-alder reaction[J]. *POLYMERS*, 2017, 9(6): 200.
- [46] CHANG K, JIA H, GU S Y. A transparent, highly stretchable, self-healing polyurethane based on disulfide bonds[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 112: 822-831.
- [47] CHEN W P, HAO D Z, HAO W J, et al. Hydrogel with ultrafast self-healing property both in air and underwater[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(1): 1258-1265.
- [48] WANG D, XU J, CHEN J, et al. Transparent, mechanically strong, extremely tough, self-recoverable, healable supramolecular elastomers facilely fabricated via dynamic hard domains design for multifunctional applications [J]. *Advanced functional Materials*, 2020, 30(3): 1907109.
- [49] HUANG M, YANG J. Facile microencapsulation of HDI for self-healing anticorrosion coatings [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(30): 11123-11130.
- [50] SIDIQ A, SETUNGE S, GRAVINA R J, et al. Self-repairing cement mortars with microcapsules: A microstructural evaluation approach [J]. *Construction and Building Material*, 2020, 232: 117239.
- [51] LI F, JIAO S, SUN Z, et al. Self-repairing microcapsules with aqueous solutions as core materials for conductive applications [J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(2): 927-934.
- [52] LEE M W, AN S, YOON S S, et al. Advances in self-healing materials based on vascular networks with mechanical self-repair characteristics [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2018, 252: 21-37.
- [53] LV Z, YAO J, CUI G, et al. Geometrical probability of a capsule hitting irregular crack networks: Application to capsule-based self-healing materials [J]. *Applied Mathematical Modelling*, 2022, 101: 406-419.
- [54] ZANJANI J S M, OKAN B S, YILMAZ C, et al. Monitoring the interface and bulk self-healing capability of tri-axial electropun fibers in glass fiber reinforced epoxy composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 99: 221-232.
- [55] LI P, LIU Y, ZOU T, et al. Optimal design of microvascular networks based on non-dominated sorting genetic algorithm II and fluid simulation [J]. *Advances in Mechanical Engineering*, 2017, 9(7): 1687814017708175.
- [56] KATO Y, MINAKUCHI S, OGIHARA S, et al. Self-healing

- composites structure using multiple through-thickness microvascular channels[J]. *Advanced Composite Materials*, 2021, 30: 1–18.
- [57] QU Q, WANG H, HE J, et al. Synthesis and properties of responsive self-healing polyurethane containing dynamic disulfide bonds[J]. *High Performance Polymers*, 2021, 33(10): 1132–1140.
- [58] BLACK S P, SANDERS J K M, STEFANKIEWICZ A R. Disulfide exchange: exposing supramolecular reactivity through dynamic covalent chemistry[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(6): 1861–1872.
- [59] DING S, ZHANG J, ZHU G, et al. Rationally Constructed Surface Energy and Dynamic Hard Domains Balance Mechanical Strength and Self-Healing Efficiency of Energetic Linear Polymer Materials[J]. *Langmuir*, 2021, 37(30): 8997–9008.
- [60] DING S, ZHU G, ZHAO S, et al. Simultaneously optimized healing efficiency and mechanical strength in polymer composites reinforced by ultrahigh loading fillers based on interfacial energy and dynamic disulfide bonds[J]. *Polymer*, 2022, 251: 124711.
- [61] HU Y, TANG G, LUO Y, et al. Glycidyl azide polymer-based polyurethane vitrimers with disulfide chain extenders[J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12(28): 4072–4082.
- [62] LI B, CAO P F, SAITO T, et al. Intrinsically Self-Healing Polymers: From Mechanistic Insight to Current Challenges [J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(2): 701–735.
- [63] GAO Y, WU Y, ZHAO J, et al. Self-assembly strategy based on multiple hydrogen bonds for super tough, self-healing polyurethane elastomers[J]. *Polymer*, 2022, 261: 125413.
- [64] TAN M W M, THANGAVEL G, LEE P S. Rugged soft robots using tough, stretchable, and self-healable adhesive elastomers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(34): 2103097.
- [65] ZHANG N, PAN Z, LI C, et al. Dipeptide end-capping resultant multiple hydrogen bonds triggering self-healing waterborne polyurethane elastomers[J]. *Polymer*, 2022, 246: 124778.
- [66] HUANG Q, LIU Y, LI S, et al. Blending polar rubber with polyurethane to construct self-healing rubber with multiple hydrogen bond networks[J]. *Polymer*, 2022, 246: 124768.
- [67] ZHU X, ZHANG W, LU G, et al. Ultrahigh mechanical strength and robust room-temperature self-healing properties of a polyurethane-graphene oxide network resulting from multiple dynamic bonds[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(10): 16724–16735.
- [68] YANG J, ZHANG G, WANG J, et al. Parthenocissus-inspired, strongly adhesive, efficiently self-healing polymers for energetic adhesive applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(29): 16076–16085.
- [69] YANG J, ZHOU X, YANG J, et al. A microscale regulation strategy for strong, tough, and efficiently self-healing energetic adhesives [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138810.
- [70] QIU M, GENG Z, CHENG W, et al. Construction of a novel GAP/PCL energetic self-healing blend adhesive system for propellants based on the synergistic effect of hydrogen bond reorganization and disulfide bond exchange reactions[J]. *European Polymer Journal*, 2025, 113860.
- [71] 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.

## Progress in Synthesis and Functionalization of Glycidyl Azide Polymer

DENG Wen-wen, YE Bao-yun, QIU Mian-ji, ZHANG Zhi-yuan, WANG Ze-yu, AN Chong-wei, WANG Jing-yu

(School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** As an energetic polymer, glycidyl azide polymer (GAP) has the characteristics of high energy and good film-forming performance, and has a wide application prospect in the fields of propellants, explosives and so on. The latest research progress in aspects such as the optimization of GAP synthesis process, GAP modification technology, GAP-based energetic thermoplastic elastomers (ETPE), and GAP-based ETPE with self-healing function were reviewed. Firstly, two synthetic methods of GAP were analyzed. It was proposed that the development directions were to develop a safe, green and efficient synthetic routes of GAP and the improvement and engineering application of the existing optimized processes. Secondly, in view of the poor low-temperature mechanical properties and irregular structure of GAP, the improvement effects of copolymerization modification, interpenetrating network technology, microwave radiation technology and fluoropolymers on the mechanical properties and thermal stability of GAP were mainly reviewed. It was proposed that developing low-cost modification processes and conducting in-depth research on the long-term storage and environmental adaptability of GAP-modified materials were the directions to promote the engineering development of modified GAP. Then, the influence of GAP-based ETPE structure regulation on mechanical properties, thermal stability and glass transition temperature was reviewed. Especially for GAP-based ETPE with self-healing function, scholars at home and abroad have achieved active repair of micro-defects by introducing dynamic covalent bonds and supramolecular interaction mechanism, significantly improving the mechanical properties and environmental adaptability of propellants and explosives.

**Key words:** glycidyl azide polymer; energetic thermoplastic elastomer; self-healing; solid propellant

**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2025085

**Grant support:** National Natural Science Foundation of China (No. 22275170)

(责编: 姜梅)