

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2025.05.003

一种 P(GAP-ab-THF) 交替嵌段含能共聚醚的合成及性能研究*

徐敏潇^① 吕萍^② 彭肖玥^③ 李雅楠^③

①江苏警官学院警务指挥与战术系(江苏南京,210031)

②上海航天动力技术研究所(上海,200003)

③南京理工大学安全科学与工程学院(江苏南京,210094)

[摘要] 为了研究聚叠氮缩水甘油醚(GAP)在固体推进剂中的应用,利用四氢呋喃(THF)柔性较好的特点,以GAP预聚物为原料,与端对甲苯磺酸酯基-1,4-丁二醇(BDO-OTs)通过亲核取代反应合成了一种具有交替序列的P(GAP-ab-THF)嵌段共聚醚。利用傅里叶红外光谱(FTIR)、核磁共振光谱(NMR)和凝胶渗透色谱(GPC)证实了GAP链段和THF链段交替排列,形成了不含传统扩链剂的新型交替嵌段分子结构。测定P(GAP-ab-THF)的玻璃化转变温度 t_g 为 $-59.9\text{ }^\circ\text{C}$,较GAP($t_g = -45.0\text{ }^\circ\text{C}$)显著降低,表明THF单元的引入增加了分子链的柔顺性。通过差示扫描量热法(DSC)和热重(TG)分析研究了P(GAP-ab-THF)的热分解性能。结果表明,P(GAP-ab-THF)的热分解峰温为 $253.5\text{ }^\circ\text{C}$,具有优良的热稳定性。

[关键词] 聚叠氮缩水甘油醚(GAP);嵌段共聚醚;固体推进剂

[分类号] TJ55

Synthesis and Properties of a P(GAP-ab-THF) Alternating Block Energetic Copolyether

XU Minxiao^①, LÜ Ping^②, PENG Xiaoyue^③, LI Ya'nan^③

① Department of Police Command and Tactics, Jiangsu Police Institute (Jiangsu Nanjing, 210031)

② Shanghai Aerospace Power Technology Research Institute (Shanghai, 200003)

③ School of Safety Science and Engineering, Nanjing University of Science & Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] In order to improve the applicability of poly (azido-glycidyl ether) (GAP) in solid propellants, a P(GAP-ab-THF) block copolyether with alternating sequence was synthesized by nucleophilic substitution reaction of GAP prepolymer with terminal p-toluenesulfonate-based-1,4-butanediols (BDO-OTs), taking advantage of the better flexibility of tetrahydrofuran (THF). Fourier infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) and gel permeation chromatography (GPC) were used to confirm the alternating arrangement of GAP and THF chain segments, forming a novel alternating block molecular structure without traditional chain extenders. Glass transition temperature t_g of P(GAP-ab-THF) is $-59.9\text{ }^\circ\text{C}$, which is significantly lower than that of GAP ($t_g = -45.0\text{ }^\circ\text{C}$), indicating that the introduction of THF units increased the flexibility of the molecular chains. Thermal decomposition properties of P(GAP-ab-THF) were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric (TG) analysis. The results show that peak pyrolysis temperature of P(GAP-ab-THF) is $253.5\text{ }^\circ\text{C}$, and it has excellent thermal stability.

[KEYWORDS] glycidyl azide polymer (GAP); block copolyether; solid propellant

0 引言

研制具有高能、钝感、低特征信号、无污染或少

污染的固体推进剂,始终是固体推进剂提升综合性能指标的重要发展方向^[1-3]。含能黏合剂是构成固体推进剂的关键组分之一,决定了固体推进剂的能量性能、力学性能等主要性能^[4-5]。由于合成方法简

* 收稿日期:2024-12-04

第一作者:徐敏潇(1982—),男,博士,副教授,主要从事火炸药及爆炸防控技术研究。E-mail: xuminxiao@163.com

单、工艺成熟等优点,叠氮类黏合剂在固体推进剂领域应用广泛^[6-8]。目前研究较多的聚叠氮缩水甘油醚(GAP)具有正的生成热(+957 kJ/kg)、高氧平衡(121.1 g O₂/100 g)、高密度(1.3 g/cm³)等优点,广泛用于提高推进剂系统的燃速和比冲^[9-11]。然而,GAP 结构中存在重复的大体积叠氮基,导致 GAP 的力学性能较差^[12-13]。此外,GAP 的临界温度 t_c 为 6 °C,在操作过程中,黏合剂开始失去弹性性能,难以应用^[14-15]。将 GAP 与四氢呋喃(THF)、环氧乙烷等柔韧性好的单体共聚,实现分子内塑化,被认为是改善这一问题的有效方法^[16-18]。

无规共聚能够打破聚合物分子结构的规律性,降低玻璃化转变温度,从而提高力学性能^[19-21]。但无规共聚物存在固化效果差、难以回收、安全性低等问题。与无规共聚物相比,嵌段聚合物具有较高的温度、黏度敏感性、微相分离以及低易损性等特点^[22-24]。在嵌段共聚的基础上,有研究表明,交替排列的 3,3'-双叠氮甲基环氧丁烷-3-叠氮甲基-3'-甲基环氧丁烷(BAMO-AMMO)嵌段聚合物的抗拉强度是传统合成方法制备的聚合物的 150%,力学性能显著提高^[25-26]。目前,制备交替嵌段共聚物都需要通过加入固化剂实现扩链反应,但固化剂过多会破坏分子链的柔顺性。基于交替嵌段共聚物在力学性能方面的优越性,Li 等^[27-28]提出,通过亲核取代的方法合成序列可控的含能聚合物,不需要加入固化剂,有望合成具有更细交替序列的聚合物。

本文中,通过亲核取代的方法将 GAP 与 THF 共聚,合成了一种 GAP 嵌段和 THF 嵌段交替排列的 P(GAP-ab-THF) 含能共聚醚。开展了 P(GAP-ab-THF) 合成条件的初步研究,并从玻璃化转变温度、热分解性能和动力学分析等方面对该含能共聚醚的性能进行评估。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

环氧氯丙烷(ECH)、1,4-丁二醇(BDO)、三氟化硼乙醚(TFBE)、四氢呋喃(THF)、二氯甲烷 CH₂Cl₂(DCM)、石油醚、无水硫酸钠、三乙胺、氯化铵,均为分析纯,阿拉丁试剂有限公司;氢氧化钾 KOH、对甲苯磺酰氯(TsCl),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;碳酸钠,分析纯,上海毕得医药科技股份有限公司。试验前,分别将 ECH、BDO、TFBE、DCM 在 100 °C、真空度 0.05 MPa 条件下减压蒸馏,除去产品中的水分,封装备用。

NicolettiS 10 FTIR 型傅里叶变换红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技公司;AVANCE III 500 MHz 型核磁共振谱仪,德国布鲁克公司;waters 2414 型凝胶渗透色谱仪,美国沃特世公司;Q2000 型差示扫描量热仪,美国 TA 公司;TGA/SDTA851e 型热重/差热同步分析仪,瑞士梅特勒-托利多公司;DSC 3+型低温差示扫描量热仪,瑞士梅特勒-托利多公司。

1.2 试样的制备

1.2.1 端羟基预聚物 GAP 的制备

将 0.02 mol BDO、0.08 mol TFBE、5 mL DCM 加入到三口烧瓶内,在氮气氛围、室温下络合 1 h。按 1 g GAP 与 2 mL DCM 的比例,将 GAP 单体溶解在 DCM 中,并将混合溶液滴入络合物中,匀速滴加 1 h,并在 0 °C 下搅拌反应 4 h。加入饱和碳酸钠水溶液以终止反应,并将混合物调至中性。提取有机相,用无水硫酸钠干燥,过滤并蒸发,得到预聚物 GAP。

图 1 为 GAP 预聚物的合成路线。GAP 预聚物的核磁氢谱如图 2 所示。确认了 GAP 的分子结构,且 THF 链段的长度为 1。

1.2.2 BDO-OTs 的制备

将 10 mmol BDO 溶解于 100 mL DCM 和 28 mL

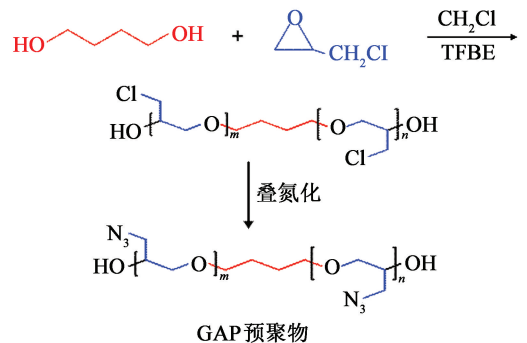


图 1 GAP 预聚物的合成

Fig. 1 Synthesis of GAP prepolymers

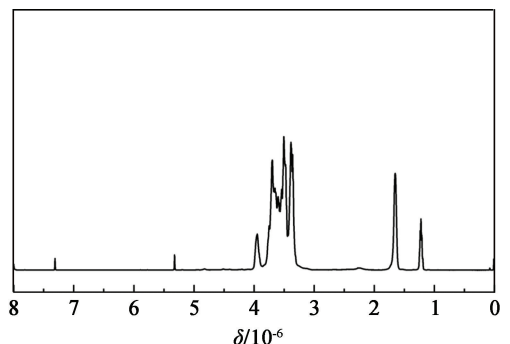


图 2 GAP 预聚物的核磁氢谱

Fig. 2 ¹H NMR of GAP prepolymers

三乙胺的混合溶液中,在 0 °C 下,向系统中加入 TsCl (3.81 g, 20 mmol)。将混合物充分混合,并在室温下搅拌 24 h。随后,添加氯化铵以终止反应,并用 DCM 萃取,用无水硫酸钠干燥,过滤,并在减压下蒸发,获得白色固体 BDO-OTs。BDO-OTs 的合成路线如图 3 所示。

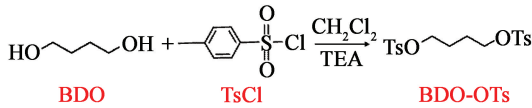


图 3 BDO-OTs 的合成

Fig. 3 Synthesis of BDO-OTs

1.2.3 P(GAP-ab-THF) 的制备

P(GAP-ab-THF) 的合成路线如图 4 所示。合成条件如表 1 所示。将合成的 GAP 和 BDO-OTs 按比例混合,溶解在 THF 中,加入 KOH,并将系统置于 65 °C 恒温油浴下反应 48 h,得到 P(GAP-ab-THF) 粗品。在粗品中加入 DCM 溶解,调节产品至中性。随后,加入无水硫酸钠干燥,过滤,减压下蒸发,用石油醚和 DCM 的混合溶液洗涤,旋蒸得到黄色黏稠胶状产品。

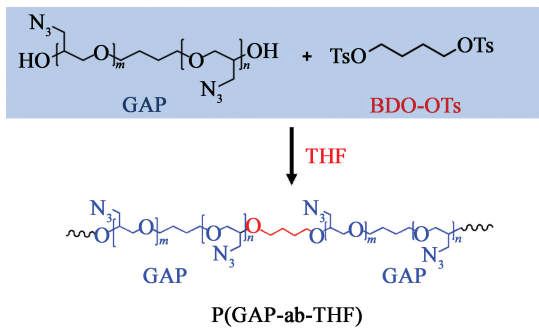


图 4 P(GAP-ab-THF) 的合成

Fig. 4 Synthesis of P(GAP-ab-THF)

由表 1 可知,当溶剂比大于 6 mL/g 或 KOH 与 GAP 的摩尔比大于 6 时,产物分子量 M_n 不稳定,且分子量分布指数 D 不匀。当 $n(\text{GAP}) : n(\text{BDO-OTs}) : n(\text{KOH}) = 1.25 : 1.00 : 8.00$ 、溶剂比为 6

mL/g、反应时间为 48 h 时, P(GAP-ab-THF) 的分子量 M_n 为 1 661。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 结构表征

使用傅里叶变换红外光谱仪测定产物的红外光谱,扫描范围 500 ~ 4 000 cm^{-1} ,扫描次数 32。

使用核磁共振谱仪测定产物的核磁共振谱。氘代氯仿。 ^1H NMR,扫描次数为 16; ^{13}C NMR,扫描次数为 100 ~ 200。

使用凝胶渗透色谱仪测定分子量。流动相为 THF。

1.3.2 玻璃化转变温度的测定

使用低温差示扫描量热仪测定产物的玻璃化转变温度。升温速率为 10 °C/min,温度范围为 -80 ~ 20 °C。

1.3.3 热分解性能的测定

采用差示扫描量热仪测定产物的 DSC 曲线。在氮气氛围下将样品(质量 ≤ 0.8 mg)以 10 °C/min 的升温速率从 50 °C 升温到 500 °C。

采用热重/差热同步分析仪测定产物的 TG 曲线。在氮气氛围下,将样品(质量 ≤ 0.8 mg)分别以 5、10、15、20 °C/min 的升温速率从 50 °C 升温到 500 °C,氮气流速为 30 mL/min。采用无模型的 KAS 和 FWO 方法,计算不同升温速率下的活化能 E_a 。KAS 和 FWO 的计算方法分别如下:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_p}; \quad (1)$$

$$\log \beta = \log \frac{AE_a}{RG(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT_p}. \quad (2)$$

式中: A 为转化率; R 为气体常数; β 为加热速率; T_p 为 DSC 曲线的峰温; $G(\alpha)$ 为转化率的相关式。

式(2)由 Flynn、Wall 和 Ozawa 通过 Doyle's approximation 方法简化为

$$\log \beta = C - 0.4567 \frac{E_a}{RT_p}. \quad (3)$$

式中: C 为常数。

表 1 P(GAP-ab-THF) 的共聚条件优化

Tab. 1 Optimization of copolymerization conditions for P(GAP-ab-THF)

样品	$n(\text{GAP}) : n(\text{BDO-OTs}) : n(\text{KOH})$	THF 溶剂比/ (mL · g ⁻¹)	M_n	D	时间/ h	产率/ %
1 [#]	1.50 : 1.00 : 8.00	6	799	1.96	48	37.1
2 [#]	1.85 : 1.00 : 8.00	12	1 027	2.38	48	34.6
3 [#]	1.85 : 1.00 : 12.00	6	1 074	2.61	48	34.4
4 [#]	1.85 : 1.00 : 4.00	6	1 016	2.33	48	33.7
5 [#]	1.25 : 1.00 : 8.00	6	1 661	1.78	48	40.3

2 结果与讨论

2.1 P(GAP-ab-THF) 的合成

与传统共聚方法不同, P(GAP-ab-THF) 是通过 KOH 作为介质的 GAP 预聚物和 BDO-OTs 的点击反应合成的。这种方法使聚合物具有可控制的链段长度和交替排列的序列。

BDO、BDO-OTs、P(GAP-ab-THF) 的 FTIR 光谱如图 5 所示。BDO 中, $3\ 200 \sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰为羟基对应的特征吸收宽峰, 在 $2\ 935\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 864\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰为 BDO 中的亚甲基中的 C—H 键不对称和对称吸收峰。BDO-OTs 在 $3\ 200 \sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 未见明显的羟基峰, 在 $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 处出现明显的苯环骨架伸缩振动峰, $1\ 345\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 172\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰归属于 SO_2 基团的反对称和对称伸缩振动, $1\ 088\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 036\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰为醚键 C—O—C 的伸缩振动峰, $929\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为对甲苯磺酸中的 S—O 键的伸缩振动, $657\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 C—S 伸缩振动的吸收峰。与 BDO-OTs 相比, P(GAP-ab-THF) 共聚醚的苯环骨架振动峰、磺酰基峰消失, 随着分子量的增加, 醚键数量增加, 吸收峰增强, 且在 $2\ 090\ \text{cm}^{-1}$ 处出现叠氮基团的特征吸收峰。

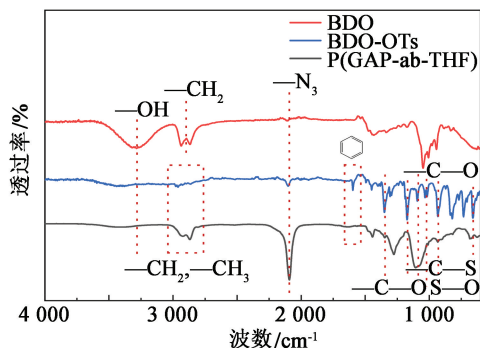
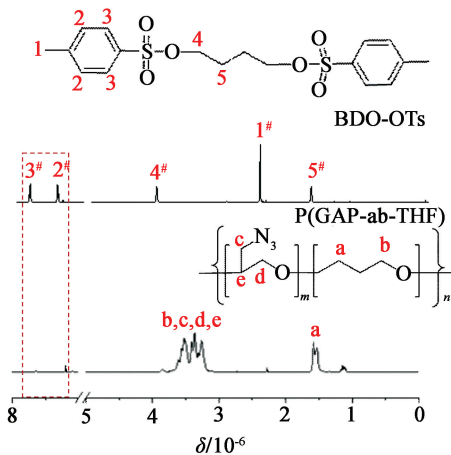


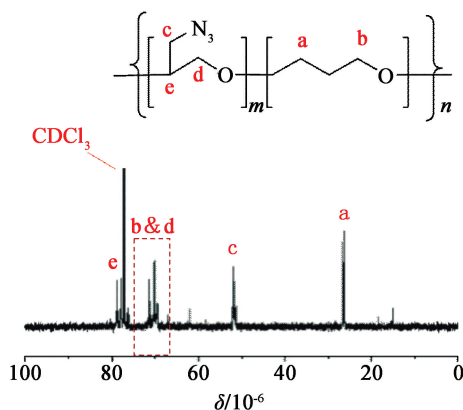
图 5 P(GAP-ab-THF) 的 FTIR 图

Fig. 5 FTIR of P(GAP-ab-THF)

图 6(a) 为 BDO-OTs、P(GAP-ab-THF) 的核磁氢谱。由图 6(a) 可知, 峰 1[#] 代表 BDO-OTs 中甲基的氢, 峰 2[#] 和峰 3[#] 为苯环上的氢, 峰 4[#] 代表 —CH₂—CH₂—OTs 中距离 —OTs 较近的亚甲基, 峰 5[#] 代表 —CH₂—CH₂—OTs 中距离 —OTs 较远的亚甲基。与 BDO-OTs 相比, P(GAP-ab-THF) 的峰 2[#] 和峰 3[#] 消失, 表明聚合物中不存在苯环结构。P(GAP-ab-THF) 在 1.65×10^{-6} 处的峰 a 为 BDO 中的邻碳亚甲基。在 $3.12 \times 10^{-6} \sim 3.79 \times 10^{-6}$ 处有多重峰, 主要为聚合物主链中的邻氧亚甲基和次甲基以及 GAP



(a) BDO-OTs、P(GAP-ab-THF) 的 ¹H NMR



(b) P(GAP-ab-THF) 的 ¹³C NMR

图 6 BDO-OTs 和 P(GAP-ab-THF) 的核磁谱图

Fig. 6 NMR of BDO-OTs and P(GAP-ab-THF)

单元中向高场移动的邻氮亚甲基, 由于化学位移较近, 这些峰发生堆叠, 无法完全分开。

图 6(b) 为 P(GAP-ab-THF) 的核磁碳谱。在 26.3×10^{-6} 的峰 a 为 BDO(THF 单元) 的邻碳亚甲基; 在 78.6×10^{-6} 的峰 e 为 GAP 中的次甲基; 在 $67.30 \times 10^{-6} \sim 72.73 \times 10^{-6}$ 有多重峰, 为聚合物主链中的 GAP 和 THF 的邻氧亚甲基。

综合核磁谱图和红外光谱图可知, P(GAP-ab-THF) 被成功合成。

2.2 玻璃化转变温度

在含能聚合物中, 玻璃化转变温度 t_g 是预聚物的一个重要性质, 它决定了预聚物的加工性能和力学性能。含能聚合物在低温下容易发生脆性断裂, 较低的 t_g 有利于改善低温下的力学性能。

选取 $M_n = 1\ 661$ 的 P(GAP-ab-THF) 作为研究对象, 研究 P(GAP-ab-THF) 的 t_g 的变化。图 7 和图 8 分别为 P(GAP-ab-THF) 的凝胶色谱图(GPC)和低温 DSC 曲线。

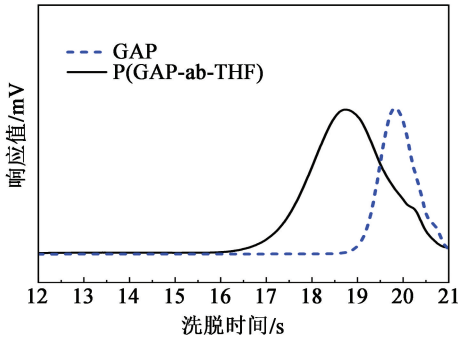


图 7 P(GAP-ab-THF)和 GAP 的 GPC 曲线
Fig. 7 GPC curves of P(GAP-ab-THF) and GAP

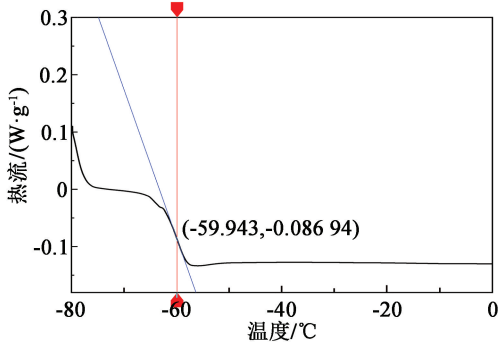


图 8 P(GAP-ab-THF)的低温 DSC 曲线
Fig. 8 DSC curve of P(GAP-ab-THF) at low temperature

由图 7 可知,与 GAP 预聚物($M_n = 417$)相比, P(GAP-ab-THF)的分子量大幅提升。在图 8 中, P(GAP-ab-THF)的 $t_g = -59.9\text{ }^\circ\text{C}$,较 GAP 的 $t_g = -45.0\text{ }^\circ\text{C}$ 显著降低,对于改善聚合物的低温力学性能有一定的应用潜力。

2.3 热分解特性与动力学分析

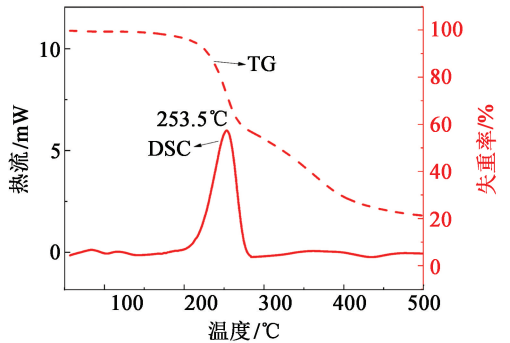
对合成的 P(GAP-ab-THF)进行 DSC、TG 分析,计算不同升温速率下的转化率,评估 P(GAP-ab-THF)的热稳定性。采用无模型的 FWO 方法,通过 TG 计算活化能分布,如图 9 所示。

P(GAP-ab-THF)在升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时的 DSC、TG 曲线如图 9(a)所示。图 9(b)为 P(GAP-ab-THF)在不同升温速率下的 TG 曲线。随着温度升高,样品质量减少。质量减少可归因于叠氮基团的热分解。DSC 和 TG 曲线显示, P(GAP-ab-THF)在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始分解,热分解峰温为 $253.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。GAP 的起始热分解温度为 $210.0\text{ }^\circ\text{C}$,热分解峰温为 $250.5\text{ }^\circ\text{C}$ ^[29],在 GAP 中引入 THF 嵌段后,保持了 GAP 优良的热性能,对能量影响不大。GAP-THF 无规共聚醚在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始分解,热分解峰温 $t_p = 238.0\text{ }^\circ\text{C}$ ^[11]。与无规共聚醚相比, P(GAP-ab-THF)的热稳定性增强。

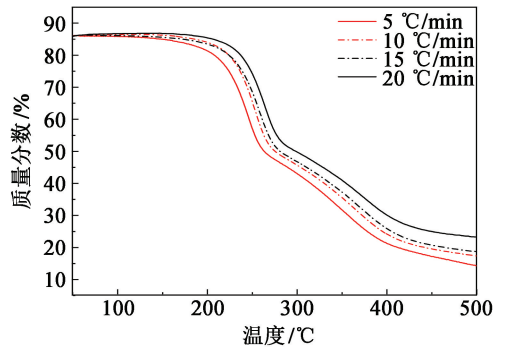
热分解转化率 α 的计算公式为:

$$\alpha = \frac{100 - \omega}{100 - \omega_1} \times 100\% \quad (4)$$

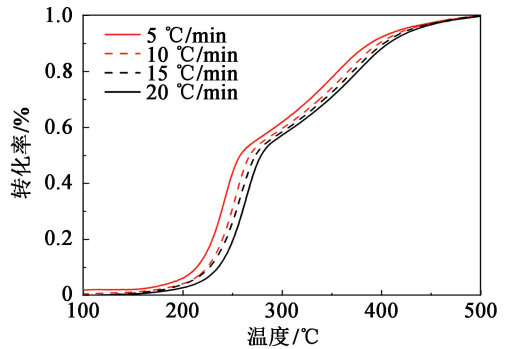
式中: ω 为热解过程中的样品实时质量分数; ω_1 为温度达到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热解完成后的样品质量分数。



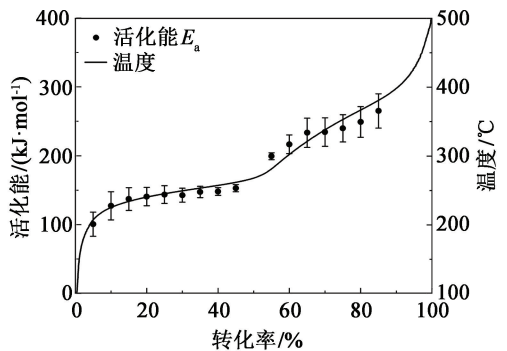
(a) DSC 与 TG 曲线



(b) TG 曲线



(c) 转化率



(d) 活化能、温度与转化率的关系

图 9 P(GAP-ab-THF)的热分解特性

Fig. 9 Thermal decomposition characteristics of P(GAP-ab-THF)

热分解可分为 2 个阶段, 分别为 160 ~ 280 °C 和 290 ~ 450 °C。在图 9(c) 和图 9(d) 中, P(GAP-ab-THF) 在转化率 $\alpha = 5\% \sim 60\%$ 时为热分解的第 1 阶段, 活化能 E_a 由 $\alpha = 10\%$ 的 127 kJ/mol 上升到 $\alpha = 45\%$ 的 153 kJ/mol, 后逐渐稳定。 $\alpha = 60\% \sim 85\%$ 时为第 2 阶段, 活化能由 $\alpha = 55\%$ 的 199 kJ/mol 逐渐上升到了 $\alpha = 85\%$ 的 265 kJ/mol。随着温度继续升高, 热分解活化能增加, 热分解难度增大。

3 结论

1) 基于亲核取代的方法, 通过 GAP 和 THF 共聚, 合成具有交替嵌段序列的 P(GAP-ab-THF) 含能共聚醚。P(GAP-ab-THF) 的链段长度可控。 $M_n = 1\ 661$, 较 GAP 预聚物 $M_n = 417$ 显著增加, 分子量分布较窄; t_g 仅为 -59.9 °C , 较 GAP 的 $t_g = -45.0\text{ °C}$ 大幅降低, 具有更好的柔顺性。

2) P(GAP-ab-THF) 具有良好的热稳定性, 热分解峰温 253.5 °C , 与 GAP-THF 无规共聚醚 ($t_p = 238.0\text{ °C}$) 相比, 热分解峰温增加。热分解过程可分为 160 ~ 280 °C 和 290 ~ 450 °C 2 个阶段: 第 1 阶段 E_a 从 127 kJ/mol 上升到 153 kJ/mol, 后逐渐稳定; 第 2 阶段 E_a 从 199 kJ/mol 逐渐上升到 265 kJ/mol。

3) THF 单元的不对称柔性链段结构的引入提高了聚合物的柔顺性。通过亲核取代合成 P(GAP-ab-THF) 的方法较为简单, 且合成过程不需要加入固化剂实现扩链。该方法在含能黏合剂合成中具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] 范士锋, 李雅津, 李军强, 等. 含 AND 或 TKX-50 的叠氮高能固体推进剂能量特性分析[J]. 爆破器材, 2019, 48(5): 12-18.
FAN S F, LI Y J, LI J Q, et al. Analysis of energy characteristics of azide-based solid propellants containing ADN or TKX-50 [J]. Explosive Materials, 2019, 48(5): 12-18.
- [2] BADGUJAR D M, TALAWAR M B, ZARKO V E, et al. New directions in the area of modern energetic polymers: an overview [J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2017, 53(4): 371-387.
- [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 Y Q, YANG H Y, HUANG J J, et al. Research progress of composite solid propellant binders [J]. China Adhesives, 2021, 30(12): 55-70.
- [4] 陈森, 徐明辉, 刘宁, 等. 含能热塑性黏合剂的研究进展[J]. 爆破器材, 2020, 49(6): 1-8, 14.
CHEN M, XU M H, LIU N, et al. Research progress of energetic thermoplastic binders [J]. Explosive Materials, 2020, 49(6): 1-8, 14.
- [5] DENG J K, WANG X Q, LI G P, et al. Effect of bonding agent on the mechanical properties of GAP high-energy propellant [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2017, 42(4): 394-400.
- [6] WEN Y J, MO H C, TAN B J, et al. Progress in synthesis and properties of oxetane-based energetic polymers [J]. European Polymer Journal, 2023, 194: 112161.
- [7] 李欢. 二氟氨基类含能粘合剂的合成及性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2015.
LI H. Study on synthesis and properties of difluoroamino energetic binders [J]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2015.
- [8] 徐武, 王煊军, 刘祥萱, 等. 含能粘合剂研究的新进展[J]. 火箭推进, 2007, 33(2): 44-47.
XU W, WANG X J, LIU X X, et al. Research progress in energetic binders [J]. Journal of rocket propulsion, 2007, 33(2): 44-47.
- [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(3): 135-143.
- [10] 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 Y T, BAI S H, XUE J Q, et al. Progress in the synthesis and chemical modification of glycidyl azide polymer [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2023, 31(2): 190-200.
- [11] MOHAN Y M, RAJU K M. Synthesis and characterization of GAP-THF copolymers [J]. International Journal of Polymeric Materials, 2006, 55(3): 203-217.
- [12] SELIM K, YILMAZ L, OZKAR S. Thermal characterization of glycidyl azide polymer (GAP) and GAP-based binders for composite propellants [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(3): 538-546.
- [13] 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.
- [14] BUI V T, RHEAUME D, RAYMOND M P, et al. Energetic polyurethanes from branched glycidyl azide polymer and copolymer [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 62(1): 27-32.

- [15] STACER R G, HUSBAND D M. Small deformation viscoelastic response of gum and highly filled elastomers [J]. *Rheologica Acta*, 1990, 29(2): 152-162.
- [16] EYMANN J, JOUCLA L, JACOB G, et al. Energetic nitrogen-rich polymers with a tetrazene-based backbone [J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 60(3): 1578-1582.
- [17] HUANG Y L, GAO J, GAO H, et al. Azide polyether with a highly flexible main chain as energetic materials [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(4): 3096-3103.
- [18] LI Y N, ZHENG W F, LI W N, et al. A review: multi-dimensional internal plasticization of molecular structure in energetic polymer [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(5/6): e53428.
- [19] 莫洪昌, 卢先明, 姬月萍, 等. 3-叠氮甲基-3-甲基氧杂环丁烷与四氢呋喃共聚醚的合成与表征 [J]. *火炸药学报*, 2012, 35(5): 25-28.
MO H C, LU X M, JI Y P, et al. Synthesis and characterization of the copolyether of 3-azidemethyl-3-methyl-oxetane and tetrahydrofuran [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(5): 25-28.
- [20] GAUR B, LOCHAB B, CHOUDHARY V, et al. Azido polymers: energetic binders for solid rocket propellants [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 2003, 43(4): 505-545.
- [21] DENG J K, LI G P, XIA M, et al. Improvement of mechanical characteristics of glycidyl azide polymer binder system by addition of flexible polyether [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(35/36): 43840.
- [22] ZHAI J X, JIA H H, GUO X Y. Sequence structure, morphology and viscosity behavior of 3, 3-bis (azido-methyl) oxetane-tetrahydrofuran random copolyether [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(6): 643-648.
- [23] REDDY T S, NAIR J K, SATPUTE R S, et al. Rheological studies on energetic thermoplastic elastomers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 118(4): 2365-2368.
- [24] PANGON A, DILLON G P, RUNT J. Influence of mixed soft segments on microphase separation of polyurea elastomers [J]. *Polymer*, 2014, 55(7): 1837-1844.
- [25] ZHANG C, LI J, LUO Y J. Synthesis and characterization of 3, 3'-bisazidomethyl oxetane-3-azidomethyl-3'-methyl oxetane alternative block energetic thermoplastic elastomer [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37(2): 235-240.
- [26] ZHANG C, LUO Y J, JIAO Q J, et al. Application of the BAMO-AMMO alternative block energetic thermoplastic elastomer in composite propellant [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(5): 689-693.
- [27] LI Y N, ZHENG W F, LI W X, et al. Energetic binder: P (AMMO-ab-EG) alternate block copolyethers with strict controlled segment length [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2024, 1300: 137299.
- [28] LI Y N, ZHENG W F, YIN S J, et al. Click chemistry for linker-free BAMO-based energetic sequence-controlled copolymers [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(1): 287-297.
- [29] 梁磊, 负妮, 耿孝恒, 等. 聚叠氮缩水甘油醚 GAP 的合成及性能研究 [J]. *中北大学学报(自然科学版)*, 2014, 35(2): 177-181.
LIANG L, YUN N, GENG X H, et al. Synthesis and characterization of glycidyl azide polymer [J]. *Journal of North University of China (Natural Science Edition)*, 2014, 35(2): 177-181.