

doi: 10.7690/bgzdh.2015.04.019

## GAP 应用研究进展

陈建宇, 徐更光

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

**摘要:** 为研制高能量、高性能的混合炸药, 引入聚叠氮缩水甘油醚 (GAP) 作为含能粘结剂。在分析 GAP 物理、化学性能的基础上, 总结前人在 GAP 固化体系力学性能研究和 GAP 在推进剂和混合炸药中的应用等方面的工作。结果表明: 引入适当的高聚物与 GAP 发生共聚, 可改善 GAP 粘接体系的力学性能; 将 GAP 引入混合炸药中, 可有效提高混合炸药的能量和改善混合炸药的力学性能。

**关键词:** 混合炸药; GAP; 力学性能; 能量

**中图分类号:** TJ55 **文献标志码:** A

## Research on GAP Application

Chen Jianyu, Xu Gengguang

(State Key Laboratory of Explosion Science & Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** In order to develop mixed explosive with high energy and high performance, glycidyl azide polymer (GAP) was introduced as the energetic binder. Based on analysis of GAP's physical and chemical properties, the former research achievements related to mechanical properties of GAP curing system and applications of GAP in propellants and plastic bonded explosive (PBX) were summarized. The result shows that the introduction of appropriate polymer copolymerized with GAP can improve mechanical properties of GAP curing system and the utilization of GAP in PBX can effectively improve PBX's energy and mechanical property.

**Keywords:** plastic bonded explosives; GAP; mechanical properties; energy

### 0 引言

火炸药是武器发展的核心技术, 武器的更新换代离不开炸药的发展, 而现代武器系统的发展也对火炸药提出了更高的要求, 在提高火炸药能量特性的同时, 钝感、低特征信号以及环保、可再利用等也成为火炸药发展的重要方向<sup>[1]</sup>。

目前, 混合炸药中常用 HTPB 粘结剂, 具有粘结能力强、固化时放热量小和生产工艺安全等特点。但 HTPB 为惰性粘结剂, 对混合炸药能量贡献较小。为了使混合炸药保持较高的能量, 最有效的途径是采用含能粘合剂来代替现有的惰性粘合剂。以 PBXN-111 为例 (43%AP、25%Al、20%RDX 和 12%HTPB), 以 GAP 为含能粘结剂代替惰性粘结剂 HTPB, 计算得到含 GAP 比含 HTPB 混合炸药的爆热将高出近 1 400 kJ。

因此, 世界各国竞相研究用于代替 HTPB 的含能粘结剂。其中, 聚叠氮缩水甘油醚 (GAP) 由于能量高、密度大和良好的力学性能等优点而成为各国研究的热点, 它符合未来武器系统提高炸药和推进剂配方的性能 (较高的能量和力学性能), 降低存储和运输过程中的易损性<sup>[2]</sup>等要求。因此它是研究高

能钝感发射药、高能低特征信号固体推进剂以及高性能 PBX 炸药配方中必不可少的关键材料<sup>[1]</sup>。目前研究的 GAP 粘合剂主要包括线型 GAP、支化 GAP 和 GAP 四醇等。笔者介绍了 GAP 的性能及应用等方面的最新进展, 并对其应用前景和方向进行展望。

### 1 GAP 物理化学性能、固化机理及力学性能

#### 1.1 GAP 物理化学性能

GAP 是一种侧链含有叠氮基团, 主链为聚醚结构的含能预聚物。N<sub>3</sub> 能量高, 每摩尔 N<sub>3</sub> 分子能提供 341~398 kJ 的正生成热, 因而该预聚体能量水平高<sup>[3]</sup>。GAP 具有密度大、含氮量高、机械感度低和热稳定性好等优点, 能与硝酸酯增塑剂 (TMETN 和 BTTN) 混合并降低硝酸酯的冲击感度。GAP 主要分为线性 GAP 和 B-GAP (支化 GAP) 2 类, 其结构式如图 1 所示。

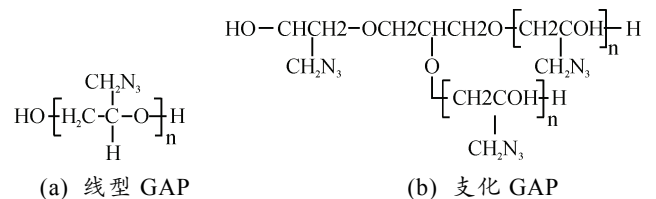


图 1 GAP 结构式

收稿日期: 2014-11-09; 修回日期: 2014-12-04

作者简介: 陈建宇 (1991—), 男, 安徽人, 硕士, 从事高能炸药爆炸能量输出结构研究。

线性 GAP 玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 偏高、羟基取代度低 ( $f_n \geq 2$ ), 不利于推广。相比线性 GAP, B-GAP 具有更加刚性的网络结构, 燃烧时可产生更多的能量。研究 GAP 物理、化学性质是 GAP 应用研究的主要途径<sup>[4]</sup>。线性 GAP、支化 GAP、GAP 四醇主要物理化学性质如表 1<sup>[5-6]</sup>。

表 1 线性 GAP、支化 GAP 和 GAP 四醇的主要物理化学性质

参数	线性 GAP	支化 GAP	GAP 四醇
分子量分布 Mn	2 000~5 000	1 900~36 000	—
官能度 $f$	~2	7~11	~4
玻璃化转变温度 $T_g/^\circ\text{C}$	-28~-20	-55~-45	—
密度 $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.27~1.30	1.312	1.29
生成热 $\Delta H_f/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	118.9	175.8	—
热容 $c/(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	—	—	3 300
热导率 $\lambda/\text{J}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	—	—	$2.17 \times 10^{-2}$

### 1.2 GAP 固化机理研究

在粘结剂技术中, 为了使 GAP 固化体系具有良好的力学性能和硬度, 选择一种合适的异氰酸酯作为固化剂尤为重要。工业中常用的固化剂有 TDI、

MDI、HDI 和 IPDI。实验结果表明: 在 GAP 与上述固化剂形成的胶片中, 由 GAP 粘结剂和 IPDI 固化剂形成的粘接体系具有最佳力学性能<sup>[7]</sup>。

GAP 的羟基与异氰酸酯的 -NCO 反应, 生成氨基酯键。[NCO]/[OH] 是 1 个重要参数, -NCO 过量会交联生成脲基甲酸酯或缩二脲 (在水存在下), OH 过量则反应不完全, 产物性能差, [NCO]/[OH] 最好为 1 左右, 生成线性的聚氨酯。在聚合之前, GAP 预聚物应真空干燥除水且在干燥的条件下进行聚合反应。如果反应体系中有水, 水将与预聚物的羟基竞争并且与异氰酸酯反应。

加拿大 Desilets 等人以相对分子质量为 2 000 的 GAP 与 IPDI 在 50 °C 下进行了共聚, 合成了 GAP 类聚氨酯热塑性弹性体<sup>[8]</sup>。同时采用 <sup>13</sup>C-NMR 研究了该 ETPE 的分子结构, 揭示了 GAP 与 IPDI 的反应路线。结果表明: GAP 与 IPDI 反应制备的 ETPE 的结构中含有 93% 的氨基甲酸酯基团、3.5% 的脲 I 和 1.5% 脲 II。GAP 与 IPDI 的反应路线如图 2 所示。

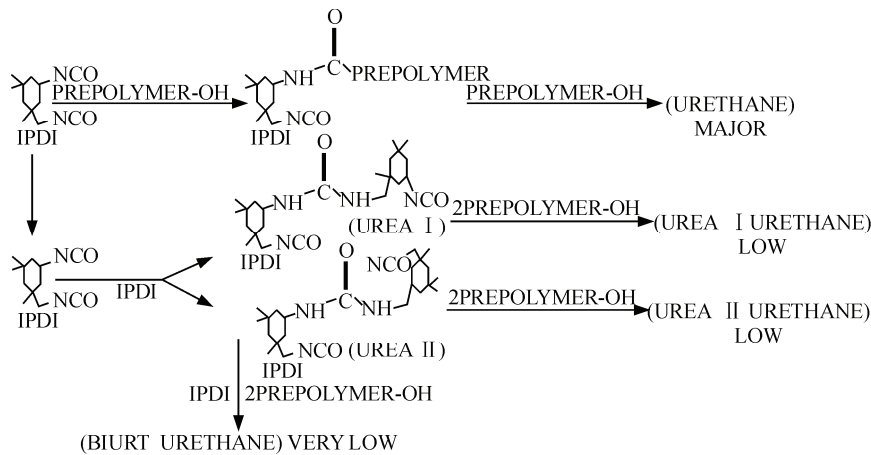


图 2 GAP-IPDI 反应路线

### 1.3 GAP 粘接体系力学性能研究 I

由于 GAP 分子结构中较大的 -CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub> 侧基的存在, 使其主链承载原子数少, 分子间作用力小, 体系内二级交联不足, 一方面使其主链原子数减少, 另一方面对链旋转的阻碍作用变大, 因而链的柔顺性差。为改善 GAP 固化胶片力学性能, 前人做了很多相关工作<sup>[9]</sup>。

李平等人<sup>[10]</sup>研究发现 PET 与 GAP 具有纯 GAP 与纯 PET 无法比拟的优越性能, 拉伸强度显著提高, 延伸率较高; 尤其在二者重量比率相近时, 强度与延伸率均达到最大; 该体系所有共聚物只有 1 个  $T_g$ , 而且处于 2 种纯组分  $T_g$  之间, 说明共聚体系可混容。

Byoung Sun Min<sup>[11]</sup>则制备了 GAP/PEG 和

GAP/PLC 2 种共聚聚氨酯, 以多官能团异氰酸酯/异佛尔酮二异氰酸酯 (N100/IPDI) 为复合固化剂, 并且用不同比例的低聚 GAP 和硝酸酯进行增塑。得到 2 种体系最佳力学性能分别为  $\epsilon_m=253\%$ ,  $\sigma_m=2.17$  MPa 和  $\epsilon_m=232\%$ ,  $\sigma_m=0.83$  MPa。

倪冰等人<sup>[12]</sup>利用端羟基聚丁二烯粘合剂 (HTPB) 和端羟基叠氮聚醚 (GAP) 共混, 以改善纯 GAP 粘合剂的力学性能。结果表明: HTPB 与 GAP 这 2 种粘合剂共混, 能够获得优良的力学性能, 当  $m(\text{GAP})/m(\text{HTPB})=1$ ,  $R=1.2$ ,  $m(\text{BDO}/\text{TMP})=5:1$  /  $m(\text{GAP}+\text{HTPB})=5\%$  的条件下  $\sigma_m=3.833$  MPa,  $\epsilon_m=593\%$ ; 共混粘合剂体系的力学性能受组分比、交联剂、固化参数、固化剂种类影响明显, 表现出一定

的规律性; HTPB 与 GAP 是热力学不相容的, 但合适条件下, 可通过化学反应达到强制相容的状态, 显示单一的玻璃化温度。

罗运军等人<sup>[13-17]</sup>做了关于一系列不同 GAP 粘接体系力学性能的实验研究。实验结果表明: 通过加入适量的聚合物与 GAP 进行化学共聚, 可以改善 GAP 固化体系的力学性能。

S.K.Manu 等人<sup>[18]</sup>实验表明脂肪族二异氰酸酯比芳香族类型的固化剂更容易改善 GAP 的力学性能。当以 m(GAP):m(HTPB)=30:70 的混合物作为粘结剂时, 其固化体系所显示的力学性能比单纯用 GAP 作为粘结剂要好, 并且 GAP 与 HTPB 具有良好的相容性, 显示出单一的玻璃化温度。

表 2 GAP 推进剂与其他推进剂性能比较

配方代号	GAP(粘合剂)	HTPB(R45M)	多官能度异氰酸酯	IPDI	TMETN	BTTN	NC	比冲/(N·s/kg)	撞击感度 50%落高/cm
B-1	—	23.20	—	1.74	—	—	—	2 097.2	46
B-2	—	18.55	—	1.39	—	—	—	2 146.0	37
B-4	4.95	—	1.30	—	18.70	—	—	2 528.0	24
B-8	26.72	—	4.68	—	—	—	—	2 528.0	37
B-9	9.81	—	2.09	—	—	22.63	0.2	2 509.0	25

注: B-为 BLX-的简写。

美国陆军<sup>[21]</sup>研究 GAP 作为交联改性双击推进剂浇铸药粒和浇铸溶剂的成份, 以取代硝化甘油, 制成不含硝化甘油的交联改性双基推进剂, 发现含 GAP 的改性双基推进剂具有处理安全、爆轰感度低、燃速较高、更高的比冲和力学性能更好的特点。

Helmy<sup>[4]</sup>研制了作为燃气发生器用的 GAP 推进剂的 2 个配方 Ce-15 和 Ce-16。发现 GAP 推进剂燃速较低、燃气无烟、无腐蚀性、理论比冲比一般燃气发生器的 HTPB/硝酸铵约高 147~275 N·s/kg。

Kubota<sup>[22]</sup>研制了含 GAP 的新型双基推进剂, 这类推进剂使用异氰酸酯 HMDI、IPDI 交联 GAP 和硝化纤维素中的羟基, 不仅能量高, 而且改进低温延伸率和高温强度。他们还发现当推进剂配方中用 12.5%GAP 取代苯二甲酸二乙酯时, 比冲由 2 325 N·s/kg 提高到 2 482 N·s/kg。

### 3 GAP 在混合炸药中的应用研究

GAP 不仅可以用于推进剂中, 还可以作为粘结剂用于不敏感炸药中。Reed 等<sup>[23]</sup>使用 GAP 代替惰性 PEG 用于 PBX 配方。研究结果表明: 由于使用了 GAP 含能粘结剂, 可以使配方中粘结剂的含量提高, 爆炸性物质 HMX 或 RDX 的含量相对降低, 从而使配方在不降低能量的前提下机械力学性能和安

## 2 GAP 在推进剂中应用研究

GAP 推进剂以 GAP 为粘合剂, 连同硝酸酯增塑剂、HMX 等成份组成。它具有能量高、燃速高、危险等级低和排气烟雾小等特点<sup>[19]</sup>。目前美、法、日等国都在进行 GAP 及 GAP 推进剂研究。

美国海军武器中心<sup>[20]</sup>研制了代号为 BLX 的一组推进剂配方, 对 GAP/BTTN(或 TMETN)推进剂与 HTPB、丙烯酸推进剂及 BAMO/BHF 推进剂的比冲、力学性能、冲击感度和点火时间进行比较。部分结果如表 2 所示, GAP 推进剂的比冲明显高于 HTPB 推进剂, 而且玻璃化温度较低, 危险等级属于不敏感体系。

全性能得到提高。

Chan 等人<sup>[24]</sup>以 GAP 为粘合剂, 以三羟甲基乙烷三硝酸酯和二缩三乙醇二硝基酯的混合物或 2, 2-二硝基丙基缩甲醛/乙醛为增塑剂, 制成一种高能、钝感、力学性能良好且具有优异防老化性能的混合炸药。部分性能结果如表 3 所示。

表 3 以 GAP 为粘结剂的 PBX 混合炸药性能参数

密度/ (g/cm <sup>3</sup> )	撞击感度/ (50%, 2.5 kg)cm	玻璃化转 变温度/°C	爆速/ (mm/μs)	爆压/ kbar
1.74	17~19	-55	8.4	309

Simpson 等人<sup>[25]</sup>采用 GAP 包覆 CL-20, 包覆后的炸药撞击感度、摩擦感度和静电火花感度等都有很大改善。

Lusby 等<sup>[26]</sup>在实验中发现, 在不含 AP 的 GAP 炸药和推进剂的机械感度较低, 基本是低敏感性的, 在加入 15%的 AP 后, 其冲击感度和摩擦感度显著提高; 而加入少量的草酸铵和硝酸铵后, 含 GAP 配方的敏感性显著降低。

## 4 结束语

综上所述, 各国在 GAP 应用方面都做了大量工作。使用 GAP 的推进剂具有优良的力学性能, 较大的比冲; 使用 GAP 的混合炸药具有较高的能量和良好的力学性能。前人对 GAP 的应用研究将为 GAP

在混合炸药中的应用奠定基础, 可满足不敏感要求的新型混合炸药配方可相继出现, 可望用于装备中, 然而仍有大量工作有待进行。

GAP 的感度性能和能量特性是一对矛盾体系, 由于叠氮基团的存在, 使得利用 GAP 作为粘结剂的混合炸药在提高能量的同时, 感度也可能随之提高。因此如何在 GAP 感度性能和能量特性之间找到最佳点, 在既保证钝感的前提下提高能量, 这将是今后 GAP 深入研究的方向。

### 参考文献:

- [1] 罗运军, 王晓青, 葛震. 含能聚合物[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011: 205-206.
- [2] 王静刚, 刘丹, 曹光宇, 等. GAP 增塑剂合成研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007, 5(5): 16-23.
- [3] Elliahad. Direct conversing of epichlorohydrin to glycidyl azide polymer: US, 4891438[P]. 1990.
- [4] Helmy A M. GAP propellant for gas generator application[J]. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1987: 87-1725.
- [5] Frankel M, Grant L, Flanagan J. Historical development of GAP[J]. Journal of Propulsion and Power, 1992: 560-563.
- [6] 张海燕, 陈红. 降低推进剂特征信号的新材料支化 GAP[J]. 火炸药, 1996, 20(1): 46-48.
- [7] Kubota N, Yano Y, Miyata K. Energetic Solid Fuels for Ducted Rockets [J]. propellants explosives and protechnics, 1991, 16(6): 287-292.
- [8] Desilets S, Villeneuve S, Laviolette M, et al. <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy study of polyurethane obtained from azide hydroxyl-terminated polymer cured with isophorone diisocyanate[J]. Journal of polymer science, 1997, 35(14): 2991-2998.
- [9] Liu jingru, Luo Yunjun, Yang Yin. Study of mechanical properties of GAP propellant binder curing system[J]. Fine chemicals, 2007, 24(11): 1128-1130.
- [10] 李平, 陈强, 李旭利. GAP 共聚体系静态力学性能研究[J]. 火炸药学报, 2000(2): 23-25.
- [11] Byoung Sun Min. Characterization of the plasticized GAP/PEG and GAP/PLC block copolyurethane binder matrices and it's propellants[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2008, 33(2): 131-138.
- [12] 倪冰, 覃光明, 冉秀伦. GAP/HTPB 共混粘合剂体系的力学性能研究[J]. 含能材料, 2010, 18(2): 167-173.
- [13] Wang Xupeng, Luo Yunjun, Zhao Yibo, et al. Study on the mechanical properties of GAP/HTPB binder films[J]. New chemical materials, 2009, 37(7): 67-67.
- [14] Wu Yanguang, Luo Yunjun, Zhen Ge, et al. Study on the prep-aration and mechanical properties of GAP/PET/NC [J]. Journal of solid rocket technology, 2013, 2(5): 642-646.
- [15] Wu Yanguang, Luo Yunjun, Zhen Ge, et al. Mechanical properties of the binder for GAP based Cross-Linked modified double-base propellant[J]. Chinese journal of explosives and propellants, 2012, 1(2): 66-69.
- [16] 赵一博, 罗运军, 张驰. BAMO-GAP 无规共聚物 /N100/IPDI 体系胶片性能研究[J]. 含能材料, 2013, 1(1): 64-67.
- [17] Suresh Mathew, S. K. Manum T L. Varghese Thermo-mechanical and morphological characteristics of cross-linked GAP and GAP-HTPB networks with different diisocyanates[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2008, 33(2): 146-152.
- [18] Department of Defense Washington DC. The department of defense critical technologies plan for the committees on armed services United States Congress[R]. Arlington VA: ADA 234900, 1991.
- [19] Harusuke Tokul. Synthesis and physical chemical properties of glycidyl azide polymer (GAP) and the application of GAP/ammonium nitrate based propellants to a small motor[C]. 21st ICT, 1990.
- [20] Sayles D C. Crosslinked composite modified double base propellant-contains glycidyl azide polymer in both casing powder and casting solvent: US, 4707199[P]. 1987.
- [21] Nakashita G, Kubota N. Energetics of Nitro/Azide propellants[C]. Karlsruhe: The proceedings of 22nd ICT, 1991.
- [22] Kubota N. Combustion of azide polymers[J]. Nensho Kenkyu, 1992(89): 1-18.
- [23] Russel Reed, Jr., May L. Chan. Insensitive high energetic explosive formulations: US, 5061330[P]. 1991.
- [24] May L. Chan, EM Roy, A Turner, et al. Energetic binder explosives: US, 5316600[P]. 1994.
- [25] Simpson R L, Urtiew P A, Ornellas D L, et al. CL-20 performance exceeds that of HMX and it's sensitivity is moderate[J]. Propollants Explosives Pyrotechnics, 1997(22): 249-255.
- [26] Lusby C A, Ferguson D C, Husband D M, et al. Friction and impact sensitivity of formulations containing glycidyl azide polymer[J]. Propollants Explosives Pyrotechnics, 1995(20): 27-31.