

文章编号: 1006-9941(2010)05-0599-05

# BAMO 及其均聚物的合成研究进展

王文浩, 周集义

(黎明化工研究院, 河南 洛阳 471001)

**摘要:** 对文献报道的制备 3,3-双(叠氮甲基)氧丁环(BAMO)两条路线进行了分析比较,认为 Malik 等人发明的非有机溶剂的相转移催化法,是以 3,3-双(氯甲基)氧丁环(BCMO)为原料制备 BAMO 的较好方法; Sanderson 等人提出的以三溴新戊醇(TBNPA)为原料,采用相转移催化法,经两步制备 BAMO 的方法,是以 3,3-双(溴甲基)氧丁环(BBMO)为原料制备 BAMO 的较好方法。Wardle 等人提出的制备 BAMO 均聚物(PBAMO)的方法,产品的官能度和分子量可控。 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$  是由 BAMO 制备 PBAMO 的较好催化剂。

**关键词:** 有机化学; 3,3-双(叠氮甲基)氧丁环(BAMO); 3,3-双(溴甲基)氧丁环(BBMO); 均聚物; 相转移催化

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.026

## 1 引言

3,3-双(叠氮甲基)氧丁环(BAMO)含氮量高,是含叠氮基的氧丁环类化合物中最重要的含能单体。其均聚物的密度为  $1300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,熔点 334 K,玻璃化转变温度 234 K,生成热  $2460 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,10 MPa 下的绝热火焰温度 2020 K<sup>[1]</sup>。其与四氢呋喃(THF)、3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环(AMMO)、3-硝酸酯甲基-3-甲基氧丁环(NMMO)等环状单体共聚所形成的共聚物是较为理想的含能黏合剂,适宜用作高能低易损性或低特征信号推进剂的黏合剂。BAMO 的感度高,合成和提纯过程中有较大的潜在危险性。文献中有以 3,3-双(氯甲基)氧丁环(BCMO)或 3,3-双(溴甲基)氧丁环(BBMO)为原料制备 BAMO 的两种方法。

以 BAMO 为原料制备 BAMO 的均聚物(PBAMO),在室温下为固态聚合物,熔点 75 ~ 78 °C,是制备聚氨酯型含能热塑性的弹性体(ETPE)黏合剂较为理想的一种大分子硬段预聚物,BAMO 的均聚物和聚叠氮基缩水甘油醚(GAP)以及 BAMO/AMMO 制备的含能热塑性的弹性体(ETPE)具有良好的力学性能<sup>[2]</sup>。文献中有两条合成 PBAMO 的路线:(1)先合成出端羟基 PBCMO 或端羟基 PBBMO,然后进行

叠氮化反应。(2)先合成出 BAMO 单体,然后按阳离子反应机理进行开环聚合制备 PBAMO。本文主要介绍 BAMO 单体合成以及其均聚物的研究进展。

## 2 BAMO 的合成

### 2.1 以 BCMO 为原料合成 BAMO

Carpenter<sup>[3]</sup>在合成 3,3-(5-全氟丙基-1-四唑基)氧丁环时合成了 BAMO。在无溶剂存在下将 BCMO 和  $\text{NaN}_3$  混合,在蒸汽浴上加热反应。物料经水蒸汽蒸馏,乙醚萃取分离出产物,有机相用无水硫酸镁干燥,然后过滤,蒸馏(收集 88.5 ~ 91.5 °C/133.3 Pa 的馏份),得到 BAMO。该方法需要的反应时间长达 30 h,产率仅为 25% 左右。作者发现,BAMO 加热到 200 °C 以上发生猛烈爆炸。无溶剂存在下合成 BAMO,反应产率很低。

Frankel 和 Wilson<sup>[4]</sup>提出以 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,利用 BCMO 和  $\text{NaN}_3$  反应合成 BAMO。该方法与 Carpenter 的相比,反应时间仅需 2 h,产率达到 76%。制备的 BAMO 沸点为 79 ~ 81 °C/53.3 Pa,  $n_D^{25}$  为 1.5054。作者特别强调,蒸馏时要有好的防护设备。

Manser<sup>[5]</sup>与美国空军研究办公室签订合同,进行了 BAMO、AMMO 等单体和相关聚合物的合成研究。该研究成果大部分已归在美国专利中<sup>[6]</sup>。他在二甲基亚砷(DMSO)溶剂存在下,将理论量的 BCMO 和  $\text{NaN}_3$  进行反应。冷却后,过滤除去 NaCl 沉淀,NaCl 在 DMSO 中不溶<sup>[6]</sup>,然后将滤液真空蒸馏,收集

收稿日期: 2009-09-30; 修回日期: 2010-01-12

基金项目: 863 项目(No. 863-715-19-03-02)

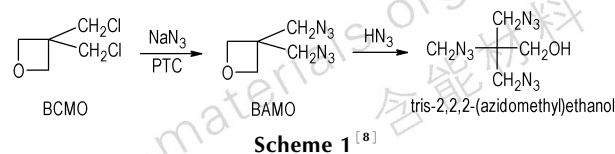
作者简介: 王文浩(1967-),男,教授级高级工程师,主要从事化学推进剂原材料及聚醚的开发工作。e-mail: zhoujiyi2004@163.com

26.7 Pa, 压力下 78 °C 的馏份, 产率为 80%。他指出: 需特别注意不要让反应釜中热的蒸馏残渣接触空气, 否则可能发生猛烈地爆炸。将 BAMO 粗产品, 通过柱层析法提纯后, 将 BAMO 纯度提高到 99% 可达到聚合的要求。用柱层析提纯粗 BAMO, 这种方法可避免蒸馏提纯的潜在危险性。

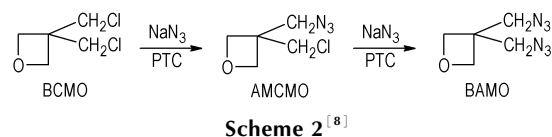
上述采用 DMF 或 DMSO 等极性非质子溶剂合成 BAMO 的方法, 虽然比无溶剂时收率高, 但仍有反应时间长、溶剂回收困难、污染环境 and 安全性差等缺点。Frankel 和 Wilson<sup>[7]</sup> 在美国保密专利中, 发明了用季铵盐作为相转移催化剂 (PTC), 用相转移催化法合成 BAMO 的方法。因为大家不易查到该专利文献, 特将美国化学文摘上的例子给出: 将 46.5 g BCMO, 47.9 g  $\text{NaN}_3$ , 107 mL  $\text{H}_2\text{O}$  和 7 g 相转移催化剂 Aliquat336 加入反应釜中, 在 95 ~ 100 °C 下加热 4 h。分出有机层, 用 100 mL 二氯甲烷稀释, 用浓度为 50% 的异丙醇水溶液洗涤, 用水洗涤, 用硫酸钠干燥。然后浓缩, 得到纯度为 98% 的产物, 收率为 84.7%。将该产物的二氯甲烷溶液通过碱性的氧化铝柱, 可将 BAMO 纯度提高到 99%。使用含水的相转移催化法合成 BAMO, 提高了系统的安全性、缩短了反应时间、增加了收率。

$\text{NaN}_3$  与 DMF 或 DMSO 形成的溶液是有毒的, 因此以 DMF 或 DMSO 为溶剂, 用 BCMO 和  $\text{NaN}_3$  合成 BAMO 的方法, 不适于工业放大。因为  $\text{NaN}_3$  为高毒物, 反应物料与皮肤接触时溶剂将挟带  $\text{NaN}_3$  进入血液。而且,  $\text{NaN}_3$  在 DMSO 或 DMF 中的溶解度有限, 必须在搅拌下把  $\text{NaN}_3$  缓慢加入这些有机溶剂中。 $\text{NaN}_3$  冲击感度高, 如果搅拌桨接触  $\text{NaN}_3$ , 易引起爆炸。BCMO 和  $\text{NaN}_3$  反应过程中, 由  $\text{NaN}_3$  生成的叠氮酸是高爆和高毒物。为防止叠氮酸生成, 需要控制反应物料的 pH 值, 但是该反应体系的 pH 值很难控制。另外, 反应工艺要求  $\text{NaN}_3$  加入量过量, 而过量的  $\text{NaN}_3$  需要在后处理过程中除去。鉴于使用 DMF、DMSO 等溶剂合成 BAMO 方法的上述缺点, Malik 等<sup>[8]</sup> 发明了非有机溶剂的相转移催化合成 BAMO 的方法。与 Frankel 和 Wilson<sup>[7]</sup> 的方法相比, 该方法优点在于: (1) 扩大了相转移催化剂的范围。除季铵盐外还可以使用季磷盐、聚醚和冠醚等相转移催化剂; (2) 向反应体系中, 加入钾、钠的氢氧化物或碳酸盐, 调节溶液的 pH 值, 以避免叠氮酸的生成。向反应体系中加入碱也可避免 2,2,2-三(叠氮甲基)乙醇的生成, 提高反应的安全性。因为 BAMO 在  $\text{NaN}_3$

存在下虽然是稳定的, 但是可与叠氮酸缓慢反应, 生成比 BAMO 冲击感度更高的 2,2,2-三(叠氮甲基)乙醇。反应式见 Scheme 1。



该专利还给出了大规模制备 BAMO 的例子。反应在 30 加仑内衬四氟乙烯的反应釜中进行, 每天约可制备 40 kg BAMO。作者指出, BCMO 的两个氯原子与  $\text{NaN}_3$  的反应是经过 3-叠氮甲基-3-氯甲基氧丁环 (AMCMO) 中间产物逐步进行的。反应式见 Scheme 2。



该专利还给出相转移法制备 BAMO 时, BAMO 及反应混合物的安全数据, 有较大的参考价值。向系统中加碱, 大大提高了合成 BAMO 工艺的安全性。该技术措施也可供合成其他叠氮化合物借鉴。

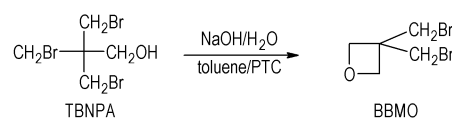
黎明化工研究院的周集义等<sup>[9]</sup> 从 1987 年起就对 BAMO 的合成进行了研究。他们合成的 BAMO 的  $n_D^{25}$  为 1.5054, 元素分析含氮量为 50.29% (理论值为 49.98%)。

## 2.2 以 BBMO 为原料合成 BAMO

### 2.2.1 BBMO 的合成

BBMO 与  $\text{NaN}_3$  反应是制备 BAMO 的另一条重要路线。采用这一条路线, 先要解决如何得到 BBMO 的问题。BBMO 的合成方法有两种: 乙醇作为溶剂的均相法和相转移催化法。

美国阿连德公司的 Sanderson 等<sup>[11-12]</sup> 在 1999 年 11 月 9 日提出申请的两份专利同时给出了以三溴新戊醇 (TBNPA) 为原料, 水与甲苯为介质, 四丁基溴化铵为相转移催化剂, 使其与  $\text{NaOH}$  反应合成 BBMO 的方法, BBMO 收率达 65% 以上。相转移催化法合成 BBMO 主反应式见 Scheme 3。



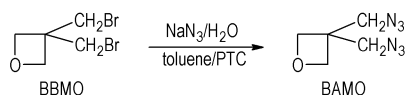
Scheme 3<sup>[13]</sup>

但是,该文献未给出反应的具体工艺条件。张志刚等<sup>[13]</sup>使用文献[11-12]的专利技术,对该反应工艺条件进行了较为深入的研究,确定了具体的工艺条件,BBMO收率与纯度分别达81%和97.2%。反应的收率显著高于文献[11-12]中报道的65%。卢先明等<sup>[14]</sup>以TBNPA为原料,无水乙醇为溶剂,在NaOH作用下经闭环反应合成了BBMO,收率为65%。显然,Sanderson等提出的合成BBMO的方法比乙醇为溶剂要好得多。

郭凯和罗运军<sup>[15]</sup>以三溴新戊醇(TBNPA)为原料,在碱作用下,分别采用以乙醇为溶剂的均相法和以四丁基溴化铵为相转移催化剂的两相法(甲苯/水)合成了BBMO,发现相转移催化两相合成法的收率(90.8%)明显高于均相合成法(65.6%)。他们对两种合成液的真空蒸发残渣进行了分析,发现在均相法中,真空蒸馏残留物为未发生反应的三溴新戊醇,约占TBNPA投料质量的20%;而在相转移催化法中,真空蒸馏残留物主要是液态低聚醚,约占TBNPA投料质量的8%。他们结合仪器分析结果,认为在后一种方法中,存在TBNPA自身之间的缩合反应以及BBMO和TBNPA之间的缩合反应,而前一种反应占主导地位,但两者都生成了低聚醚。

### 2.2.2 BAMO的合成

Sanderson等<sup>[11-12]</sup>以BBMO为原料,水与甲苯为介质,四丁基溴化铵为相转移催化剂合成出BAMO,收率高达85%。反应式见Scheme 4。



Scheme 4

张志刚等<sup>[13]</sup>也使用文献[11-12]的专利技术,对制备BAMO的具体工艺条件进行了研究。他们对溶剂法和相转移催化法制备BAMO的两种方法进行了对比,得出:(1)与DMF溶剂法相比,相转移催化法制备BAMO的收率和纯度较高(DMF溶剂法BAMO的收率和纯度分别达60.0%和95.5%,而相转移催化法BAMO的收率和纯度分别达80.9%和98.3%)。(2)与溶剂法相比,相转移催化法反应时间较长,叠氮化速率较慢。相转移催化法虽然反应速率稍慢(DMF溶剂法和相转移催化法的反应时间分别为4h和8h),但产品收率高、纯度好,以水为反应介质可避免高沸点溶剂的回收问题,使反应更安全、环保

和经济。

在买不到BCMO工业产品时,可采用BBMO为原料的路线制备BAMO。但以BCMO为原料,产品的成本要低些。

## 3 BAMO均聚物

### 3.1 由PBCMO制备PBAMO

美国Hercules公司的Earl等<sup>[16]</sup>提出了由BCMO经二步制备PBAMO的方法:(1)在催化剂三氟化硼乙醚络合物( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ )和起始剂(如三羟甲基丙烷、乙二醇、2,2-双(氯甲基)丙烷-1,3-二醇等)作用下,在20~50℃,使BCMO进行溶剂聚合,制备PBCMO。使用的溶剂为1,1,1-三氯乙烷、二氯甲烷等。(2)在溶剂DMSO中,在50~125℃下使PBCMO与 $\text{NaN}_3$ 反应,制得PBAMO。

虽然上述方法不存在BAMO的制备与精制过程,可避免因BAMO感度高,而存在的潜在危险性,工艺相对安全。但由专利给出的例子来看,产物PBCMO的分子量最高仅为1860;叠氮化反应温度较高(115℃)、反应时间太长(4d)。因此,这种方法的主要缺点为:产物的分子量低,PBCMO叠氮化反应中,即使反应温度较高, $-\text{Cl}$ 也难以被 $-\text{N}_3$ 置换干净。这些缺点抵消了其优点,因此很少有人使用。

另外,由BBMO制备出的结晶性端羟溴化聚醚(PBBMO),熔点高达220℃,在DMF、DMSO等强极性溶剂中的溶解度很小(只有160℃时才能形成浓度为20%的溶液),在如此高的温度下进行叠氮化反应显然是不可取的<sup>[13]</sup>。因此,文献也没有通过PBBMO制备PBAMO的方法报道。

### 3.2 由BAMO聚合制备PBAMO

Manse<sup>[17]</sup>提出了用一种可控的活性阳离子聚合方法,制备BAMO均聚物PBAMO。他以1,4-丁二醇(1,4-BDO)为起始剂,在BAMO加料量为16mol的条件下,考察了1,4-BDO/ $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 的摩尔比对聚合产物相对分子质量的影响,结果见表1。

由表1可以看出,当1,4-BDO与 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 的摩尔比为1:2时,得到的聚合产物的实测相对分子质量为2800,与计算的理论相对分子质量2778<sup>[17]</sup>接近。说明聚合时单体与起始剂的比控制聚合物的分子量,聚合物的分子量随转化率增加而增加。该聚醚的制备方法为:按1,4-BDO/ $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 的摩尔比为1:2,将起始剂和催化剂加到反应瓶中,在一定的温

度下混合,使形成预引发剂。然后将一定量的 BAMO 单体加入反应瓶中,聚合完后经后处理得到产品。该聚合方法虽然产物的相对分子质量可控,但催化剂的添加量比较大(质量分数达 9.3%)。特别对制备相对分子质量较低的 PBAMO,催化剂在物料中占的质量分数很高,因反应放热体系温度难以控制。另外,产物的相对分子质量也不易调节。

表 1 1,4-BDO/BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O 的摩尔比对聚合产物相对分子质量和产率的影响<sup>[17]</sup>

Table 1 Effect of molar ratio of 1,4-BDO/BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O on molecular weights and yields

BAMO /mol	1,4-BDO /mol	BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O /mol	observed mol. wt	yield /%
16	2	1	-	0
16	1	1	-	0
16	1	1.5	2900	63
16	1	2	2800	68
16	1	3	3700	77
16	1	4	5000	83

Wardle 等<sup>[18]</sup>发明了称作“活性齐聚物(reactive oligomer)”的 PBAMO 的制备工艺。在理想的情况下,聚合应从二元醇两端的每个羟基开始进行,这样生成的产物中二元醇在聚合物链的内部。他们认为 Manse<sup>[17]</sup>的方法,聚合并不是从所有羟基开始的。因为聚合仅从二元醇的一个羟基开始进行,所以有相当比例的产品其端基是该二元醇生成的。这造成产品两端的羟基与异氰酸酯的反应活性明显不同,影响其使用性能。该方法还造成聚合物分子链长不同,产物的分子量分布宽。他们通过大幅度降低 BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O 催化剂与起始剂醇羟基的摩尔比,对 Manse 的聚合工艺进行了重要改进,他们将催化剂与起始剂醇羟基的摩尔比降到约 0.05 : 1 ~ 0.5 : 1。

在此类反应中,酸性催化剂与醇反应生成加合物作为引发剂,该加合物与环醚单体络合形成活化的环醚。因为 Wardle 等使用的催化剂的摩尔数少于醇羟基的一半,所以有大量的游离醇未被络合。这些游离醇的羟基然后与活化的环醚单体 BAMO 反应,在聚合链的前一个环醚上扩链生成端羟基。在聚合链端的羟基进一步攻击活化的环醚单体,使其开环,又生成端羟基。聚合以这种方式进行,直至大部分单体已消耗掉。实验结果见表 2。

表 2 BAMO 均聚物 PBAMO 的性质

Table 2 Properties of PBAMO

initiator	trimethylopropane	benzyl alcohol	tetrafunctional initiator		
			1	2	3
target molecular weight	8400	6720	3610	6970	13711
hydroxyl equivalent weight	2174	4201	1024	1481	2500
NMR molecular weight	6870	4901	4368	5890	10432
chains with an initiator/%	-	-	100.0	87.0	89.0
initiator incorporated/%	103.3	83.9	90.0	100.0	100.0
M <sub>w</sub> (GPC)	6350	7160	4270	5410	7840
M <sub>n</sub> (GPC)	3860	3410	2620	3310	4420
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> (GPC)	1.64	2.10	1.63	1.63	1.75
functionality	-	-	3.81	3.96	3.83

由表 2 可以看出,Wardle 等提出的聚合工艺,反应应具有活性聚合的特征,产品的官能度和分子量可控。

在 BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O 催化剂作用下,3,3-双(乙氧基甲基)氧丁环(BEMO)这样的高反应性环醚单体,聚合得到的产物具有较高的相对分子质量和官能度<sup>[18]</sup>。不过 Malik 等人<sup>[19]</sup>发现,当 BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O 用作 BAMO 聚合的催化剂时,由实验结果可发现 BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O 中的二乙醚和氟离子引起了大量的链终止。他们提出的解决办法为:用三氟化硼四氢呋喃络合物(BF<sub>3</sub>·THF)代替 BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O 作催化剂。他们用<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR 和<sup>19</sup>F NMR 分析了使用下列三种不同的工艺所得由 BAMO 均聚制备的 PBAMO 产品的—OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>和—CH<sub>2</sub>F 端基含量:(1)按 Manse<sup>[17]</sup>给出的工艺,BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O 与 1,4-BDO 的摩尔比为 2 : 1;(2)按 Wardle 等<sup>[18]</sup>给出“活性齐聚物”的工艺,BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O 与 1,4-BDO 的摩尔比为 0.05 : 1 ~ 0.5 : 1;(3)按 Malik 等<sup>[19]</sup>发明的使用 BF<sub>3</sub>·THF 催化剂的工艺,BF<sub>3</sub>·THF 与 1,4-BDO 的摩尔比为 1 左右。结果发现,产品(1)中—OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>端基占 18%,—CH<sub>2</sub>F 端基占 4%;产品(2)和(3)中均无—OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>端基,仅含少量—CH<sub>2</sub>F 端基,但都比(1)中含的—CH<sub>2</sub>F 端基少。用 BF<sub>3</sub>·THF 催化剂制备的 PBAMO 有较高的官能度和较窄的相对分子质量分布。另外,BF<sub>3</sub>·THF 还具有吸湿性低,在空气中不冒烟,易于称量和转移的优点。

## 4 结论

(1) Malik 等的非有机溶剂的相转移催化法,安全性好、收率高、无叠氮酸生成,是以 BCMO 为原料制备 BAMO 的较好方法。

(2) Sanderson 等人发明以 TBNPA 和 NaOH 为原料,水与甲苯为介质,四丁基溴化铵为相转移催化剂,制备 BBMO。再以水与甲苯为介质,四丁基溴化铵为相转

移催化剂,将 BBMO 叠氮化,合成 BAMO 的方法,安全性好、收率高(由 TBNPA 制 BBMO 的收率可达90.8%,由 BBMO 制 BAMO 的收率可达80.9%)。该方法是制备 BAMO 的另一条较好方法。

(3) Wardle 等发明的催化剂与起始剂醇羟基的摩尔比约为 0.05 : 1 ~ 0.5 : 1 制备 PBAMO 的方法,产品的官能度和相对分子质量可控,是可控的活性阳离子聚合方法。 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$  是由 BAMO 制备 PBAMO 最好催化剂。

#### 参考文献:

- [1] Miyazaki T, Kubot N. Energetics of BAMO [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1992, 17(1): 5-9.
- [2] 甘孝贤,李娜,卢先明,等. BAMO/AMMO 基 ETPE 的合成与性能 [J]. *火炸药学报*, 2008, 31(2): 81-85.  
GAN Xiao-xian, LI Na, LU Xian-ming, et al. Synthesis and properties of ETPE based on BAMO/AMMO [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2008, 31(2): 81-85.
- [3] Carpenter Wayne R. Process for synthesis of various tetrazoles: US3138609 [P]. 1964.
- [4] Frankel Milton B, Wilson Edgar R. Energetic azido monomers [J]. *J Chem Eng Data*, 1981, 26(2): 219.
- [5] Manser Gerald E. Synthesis of energetic polymers [R]. AD-A120199, 1982.
- [6] Manser Gerald E. Energetic copolymers and method of making same: US4483978 [P]. 1984.
- [7] Frankel M B, Wilson E R. 3, 3-Bis (azidomethyl) oxetane: US383421 [P]. 1983. (CA98; 160570).
- [8] Malik Aslam A, Manser Gerald E. Solvent-free process for the synthesis of energetic oxetane monomers: US5523424 [P]. 1996.
- [9] 周集义,徐保国,袁忠顺,等. 3,3-双(叠氮甲基)氧杂环丁烷四氢呋喃共聚醚的研制 [C] // 国防科工委固体推进剂专业组 7842 会议. 烟台, 1992: 30-35.
- [10] 周集义,徐保国. 一种 3,3-双(叠氮甲基)氧杂环丁烷的制备方法: CN95106876.8 [P]. 1997.  
ZHOU Ji-yi, XU Bao-guo. A synthesis method of 3, 3-bis (azidomethyl) oxetane: CN95106876.8 [P]. 1997.
- [11] Sanderson Andrew J, Edwards Wayne, Cannizzo Louis F. Method for the synthesis of energetic thermoplastic elastomers in non-halogenated solvents: US6997997 [P]. 2006.
- [12] Sanderson Andrew J, Edwards Wayne, Cannizzo Louis F. Synthesis of energetic thermoplastic elastomers containing both polyoxirane and polyoxetane blocks: US7101955 [P]. 2006.
- [13] 张志刚,卢先明,甘孝贤,等. 相转移催化法合成 BBMO 和 BAMO [J]. *火炸药学报*, 2007, 30(5): 32-35.  
ZHANG Zhi-gang, LU Xian-ming, GAN Xiao-xian, et al. Synthesis of BBMO and BAMO by phase transfer catalysis method [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2007, 30(5): 32-35.
- [14] 卢先明,甘孝贤. 双叠氮甲基氧丁环及其均聚物的合成与性能 [J]. *火炸药学报*, 2004, 27(3): 49-52.  
LU Xian-ming, GAN Xiao-xian. Synthesis and properties of 3,3-diazidomethyloxetane and its polymer [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2004, 27(3): 49-52.
- [15] 郭凯,罗运军. 3,3-双溴甲基氧丁环的合成 [J]. *精细化工*, 2008, 25(8): 810-812.  
GUO Kai, LUO Yun-jun. Synthesis of 3,3-bis(bromomethyl) oxetane [J]. *Fine Chemicals*, 2008, 25(8): 810-812.
- [16] Earl Robert A, Elmslie James S. Preparation of hydroxyl-terminated poly(3,3-bisazidomethyloxetanes): US4405762 [P]. 1983.
- [17] Manser Gerald E. Cationic polymerization: US4393199 [P]. 1983.
- [18] Wardle Rober B, Hinshaw Jerald C. Cationic polymerization of cyclic ethers: US4988797 [P]. 1991.
- [19] Malik Aslam A, Archibald Thomas G, Carlson Roland P, et al. Polymerization of energetic, cyclic ether monomers using boron trifluoride tetrahydrofuranate: US5468841 [P]. 1996.

## Review on Synthesis of BAMO and Its Homopolymer

WANG Wen-hao, ZHOU Ji-yi

(Liming Research Institute of Chemical Industry, Luoyang 471001, China)

**Abstract:** The two routes for synthesis of 3,3-bis (azidomethyl) oxetane (BAMO) were compared. Solvent-free process for the synthesis of BAMO from 3,3-bis (chloromethyl) oxetane (BCMO) by phase transfer catalysis was a good method invented by Malik et al. But Sanderson et al proposed method for the synthesis of BAMO, using tribromoneopentylalcohol (TBNPA) as the raw materials, by the phase transfer catalysis in two steps, that is another good method. Using Wardle et al proposed method for synthesis of PBAMO, the product functionality and the molecular weight are controllable. Boron trifluoride tetrahydrofuran ( $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ ) is a very good catalyst to prepare PBAMO from BAMO.

**Key words:** organic chemistry; 3,3-bis (azidomethyl) oxetane (BAMO); 3,3-bis (bromomethyl) oxetane (BBMO); homopolymer; phase transfer catalysis

**CLC number:** Tj55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.026