

文章编号: 1006-9941(2009)06-0745-06

BAMO 均聚物及共聚物合成研究进展

葛 震, 罗运军, 郭 凯, 吕 勇, 酒永斌

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘要: 3,3-双叠氮甲基氧丁环(BAMO)基聚合物是一类典型的高能量、高密度的含能聚合物。本研究介绍了 BAMO 单体、均聚物及共聚物的合成及性能的研究发展状况,并对其今后的研究进行了展望。指出 BAMO-AMMO 和 BAMO-GAP 含能热塑性弹性体是得到较为广泛应用的 BAMO 基聚合物,活性阳离子聚合法是 BAMO 基聚合物的主要合成方法。

关键词: 高分子化学; 3,3-双叠氮甲基氧丁环; 开环聚合; 含能聚合物

中图分类号: TJ55; O63

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.06.023

1 引 言

随着现代武器的迅速发展,对固体推进剂、枪炮发射药及高能炸药的性能要求也不断提高。目前,火炸药的研究发展方向是高能、钝感及低易损性,而将含能聚合物作为粘合剂或增塑剂应用于火炸药中是实现这一目标的重要途径之一。叠氮类含能聚合物是目前世界各国含能材料工作者研究最多的含能聚合物,这主要是因为叠氮基团能量高,热分解先于主链且独立进行,故将其应用于火炸药中不但能增加能量,还能起到加速火炸药分解的作用^[1]。3,3-双叠氮甲基氧丁环(BAMO)的均聚物及共聚物是一类具有代表性的叠氮类含能聚合物。本文主要介绍国内外关于 BAMO 单体、均聚物及共聚物的合成及性能研究概况。

2 BAMO 单体

3,3-二叠氮甲基氧丁环(BAMO)结构高度对称,由其形成的均聚物具有相当高的立构规整性,在室温下为高结晶性固态聚合物,因此,可作为含能热塑性弹性体较为理想的硬段组份。

目前 BAMO 的合成方法主要有溶剂法和相转移法,起始原料主要有 BCMO 和 BBMO 两种。早在 1957 年国外就开始了 BAMO 的合成研究,Campbell 等人^[2]从较易合成的 3,3-双氯甲基氧丁环(BCMO)出发,在 DMF 中 BCMO 与 NaN_3 在 90~100 °C 反应 2 h 得到了

BAMO,收率约 25%。Frankel^[3]以 3,3-双溴甲基氧丁环(BBMO)为起始单体按溶剂法合成了 BAMO,但是发现该反应副反应较多,产品收率仅为 50%~70%。同时他们还发现所得 BAMO 用 CH_2Cl_2 溶解后,填充硅胶或氧化铝的柱子能达到较高的纯度。之后含能材料研究者又开展了安全、对环境友好、廉价的相转移法合成 BAMO 的研究。由于叠氮金属盐易溶于水,BCMO 不溶于水,但是在相转移催化剂(如四丁基铵盐)的作用下,可将叠氮离子从水相转移到有机相中,从而会使 BCMO 叠氮化反应更易进行,反应速率取决于反应物在反应介质中的溶解性。如 Sanderson 等^[4]以 1,1,1-三溴甲基-1-羟甲基甲烷为原料,水与甲苯为介质,四丁基溴化铵为相转移催化剂合成出 BAMO,收率达 85% 以上。Frankel 等人^[5]以 BCMO 为原料,水为溶剂,采用相转移法合成了 BAMO,收率为 84.7%,纯度为 98%。

近年来国内也开展了 BAMO 的合成研究,如卢先明等人^[6]以 1,1,1-三溴甲基-1-羟甲基甲烷为单体,采用溶剂法合成了 BAMO。同时他们还测试了合成的 BAMO 性质:外观为无色透明液体, n_D^{20} 为 1.5031,密度为 $1.22 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,氮含量为 $(49.9 \pm 0.1)\%$ 。张志刚等人^[7]采用类似 Sanderson 的合成方法制备出了 BAMO,同时对溶剂法和相转移催化法合成 BAMO 进行了对比,结果表明采用相转移催化法制备 BAMO 具有收率高、纯度高、安全性好等特点。BAMO 的感度很高,与硝化甘油相似,操作时需特别注意。

3 BAMO 的均聚物

BAMO 均聚物 PBAMO 的合成可采用直接法和间接法。直接法是指 BAMO 直接按阳离子反应机理进行

收稿日期: 2009-03-20; 修回日期: 2009-07-26

基金项目: 火炸药青年基金(Hzy08030104-4)

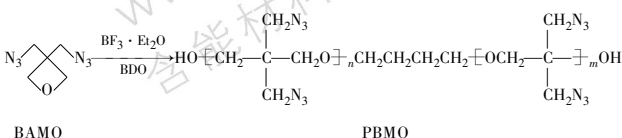
作者简介: 葛震(1976-),男,讲师,博士,从事的研究方向为固体推进剂及高分子合成。e-mail: gzandlsy@bit.edu.cn

开环聚合。间接法是指首先合成出具有两个对称卤素甲基的端羟基卤化聚醚,之后再行叠氮化反应得到PBAMO。间接法回避了单体BAMO的制备,工艺相对安全,但第一步反应制备出的端羟基聚醚具有高结晶性,其熔点高达220℃,即使在DMF、DMSO等强极性溶剂中的溶解度也很小(只有160℃时才能形成浓度为20%的溶液),显然在如此高的温度下进行叠氮化反应显然不可取,因此目前多采用直接法合成PBAMO。

BAMO单体阳离子开环聚合反应的研究过程中,可控聚合是早期研究的主要内容之一。最初实验中, Frankel等人^[8]以水作为链终止剂来调节PBAMO的相对分子量,发现聚合不可控。后来他们又尝试了采用乙二醇作为引发剂进行了开环聚合反应。虽然以 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 为催化剂可使BAMO发生聚合,但是仍不能实现BAMO的可控聚合。

Manser等人^[9]对Frankel合成PBAMO进行了改进,在BAMO聚合时使用1,4-丁二醇作为引发剂, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 为催化剂,控制1,4-丁二醇与催化剂摩尔比使BAMO聚合可控。虽然Manser的合成方法实现了可控聚合,但聚合过程存在不均匀性,高分子链长变化大,从而造成产物分散度高。为了克服这些不利因素,Wardle等人^[10]对Manser方法进行了改进,大幅降低 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 与多元醇羟基的摩尔比,实现BAMO可控聚合,并使聚合物分散度较低。

卢先明等人^[6]也进行了BAMO单体阳离子开环聚合制备PBAMO的研究,并确定了PBAMO最佳的聚合条件,具体反应方程过程如Scheme 1所示。同时他们还表征了所得PBAMO性质:外观为白色固体,熔点77~78℃,可溶于常用溶剂,数均分子量为3423(GPC),重均分子量为6842(GPC),分子量分布指数为2.0(GPC),羟值32.37 mg KOH/g,密度 $1.35 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,平均官能度1.975, T_m 为256.33℃, T_g 为-30.5℃,撞击感度 H_{50} 为74.1 cm,摩擦感度为0,燃烧热 $20.99 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$,生成热 $2425 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,熔融黏度 $20.31 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。



Scheme 1 Synthesis of PBAMO by direct method

郭凯等人^[11]采用直接法合成了PBAMO,并通过DSC研究了PBAMO在匀速降温过程中的结晶行为,结果发现PBAMO结晶峰峰值温度随降温速率的变化

符合一阶指数衰减规律,结晶度在降温速率为 $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时达到最大,降温速率为 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,结晶速率达到最大。

PBAMO典型物理化学性质^[12]:分子量为2000~3000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$,密度为 $1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,生成热为 $2420 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,玻璃化转变温度为 $-39 \text{ }^\circ\text{C}$ 。由于PBAMO每个单体单元有两个 $-\text{N}_3$ 基团,因此具有很高的正生成热,其生成热和绝热火焰温度高于GAP,却达不到GAP的高燃速^[13]。相对于其他非对称结构叠氮类聚合物来讲,PBAMO具有较高的玻璃化转变温度与密度,但其力学性能欠佳,目前多采用与其它氧杂环单体共聚形成共聚物,以使其在含能材料中应用时获得较好的性能。

4 BAMO的共聚物

BAMO均聚物具有很高的立构规整性,PBAMO在室温条件下为结晶性固体聚合物,因此不适用于直接作为火炸药的粘合剂。为此,国内外含能材料研究者以改善PBAMO结晶性为目的,进行了BAMO与其它氧杂环单体进行共聚的研究。比较有代表性的共聚物主要有BAMO与四氢呋喃(THF)、叠氮缩水甘油醚(GAP)、3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环(AMMO)和3-硝酸基甲基-3-甲基环氧丙烷(NMMO)等氧杂环单体共聚形成共聚物。

4.1 BAMO-THF共聚物

BAMO-THF共聚物可实际应用于火炸药中,它具有良好的燃烧性能和低温力学性能。THF与BAMO共聚物的合成主要是以THF和BAMO为单体,采用阳离子开环聚合进行共聚。Manser等人^[13]采用阳离子开环聚合合法合成了THF与BAMO共聚物,发现引入第二种单体THF与BAMO共聚,破坏了PBAMO立构规整性,消除或减少了其结晶度,当投料 $n(\text{THF}) : n(\text{BAMO}) = 50 : 50$ 时,所得共聚物室温下为可流动的液态聚合物,可作为火炸药的粘合剂。

我国台湾学者薛敬和等人^[14-16]也以THF和BAMO为单体通过活性顺序聚合法合成了BAMO-THF三嵌段共聚物。其合成方法是以三氟甲基磺酸酐 $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O})$ 为双官能团引发剂,引发THF和BAMO进行阳离子开环聚合反应。他们采用本体聚合和溶液聚合两种方法合成了BAMO-THF三嵌段共聚物。通过GPC和 $^1\text{H-NMR}$ 对比了本体聚合法和溶液聚合法,合成THF与BAMO三嵌段共聚物的分子量及嵌段共聚物,结果发现:共聚物的分子量分布较窄,符

合活性聚合的特征;本体法合成出的共聚物分子量要高于溶液聚合法的共聚物分子量。同时他们还对合成出的共聚物进行了 DSC、TGA 和力学性能测试,结果发现三嵌段共聚物热分解分为两个阶段:第一个阶段的热分解峰值温度为 242 °C,对应于 BAMO 嵌段中叠氮基的分解,分解热随 BAMO 含量的增多而升高;第二个阶段的热分解峰值温度为 341 °C,没有热量放出。共聚物的力学性能随分子量增大而提高。

国内冯增国等人^[17]也采用阳离子开环聚合合法合成了 THF 与 BAMO 的共聚物,并利用¹³C-NMR 对 BAMO-THF 共聚物的链节比、交替度、平均序列长度、竞聚率等结构性质进行了研究。结果发现,通过控制两种单体投料比,可以获得与此相近链节比的共聚物。

摩尔比为 60/40 的 BAMO-THF 共聚物是目前火炸药应用较多的粘合剂,其基本理化性质为^[18]:分子量 2240 g·mol⁻¹,密度 1.27 g·cm⁻³,熔点 -27 °C,生成热 1185 kJ·kg⁻¹,绝热火焰温度 851 °C,玻璃化转变温度 -61 °C。

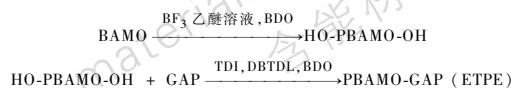
4.2 BAMO-GAP 共聚物

虽然 THF 与 BAMO 形成的共聚物具有良好的力学性能,但是由于其含有惰性组分 THF,不利于含能材料的高能化,因此含能材料工作者们又把目光聚焦到那些可以与 BAMO 共聚的含能单体,如叠氮缩水甘油醚(GA)、3-叠氮甲基-3-甲基氧杂丁环(AMMO)和 3-硝氧甲基-3-甲基氧杂丁环(NIMMO)等。GAP 作为软段与 BAMO 共聚合成共聚物是改善 GAP 均聚物力学性能的有效途径,因为软硬段之间的相分离能够提供给共聚物优异的力学性能,同时 BAMO 分子间也能形成三维物理交联网络结构。BAMO-GAP 嵌段共聚物的合成主要有两种方法:大分子引发剂法和官能团预聚体法。

Sreekumar 等人采用大分子引发剂法^[19]合成了 PBAMO-GAP-PBAMO 三嵌段共聚物,具体合成过程为:以 PECH 为大分子引发剂引发 BCMO 开环聚合,之后再通过叠氮化反应合成 BAMO 和 GA 的共聚物。他们采用 DSC、TGA 和 IR 研究了 PBAMO-GAP-PBAMO 三嵌段共聚物的热分解行为及动力学机理,并通过 DMA 分析研究 PBAMO-GAP-PBAMO 三嵌段共聚物的热分解活化能和温度及转化率的关系。

美国 ATK Thiokol 公司 Hamilton 等人^[20]在 2004 年使用官能团预聚体法合成了 BAMO-GAP 嵌段共聚物。具体的反应过程如 Scheme 2 所示。他们研究了 [NCO]/[OH] 的比例与反应温度对产物分子量的影

响。结果发现,当 [NCO]/[OH] 为 1 时,共聚物的数均分子量最大。当 [NCO/OH] 为 0.975、反应温度 40 °C 下时,共聚物的重均分子量最大。据报道,目前该共聚物的合成已经实现中试,批产量为 25 kg,预计年产量将超过 2.5 吨。



Scheme 2 Synthesis of BAMO-GAP block copolymer by functional prepolymerization method

4.3 BAMO-AMMO 共聚物

与 GAP 相比,AMMO 是一种与 BAMO 共聚较理想的单体,这是因为单叠氮基团取代的 AMMO 均聚物在室温下为粘稠液体,撞击感度低,热稳定性、机械性能和低温力学性能均优于 GAP,因此用 AMMO 与 BAMO 共聚得到的 BAMO-AMMO 共聚物性能优良。BAMO-AMMO 共聚物被认为是最具有应用前景的新一代火炸药的首选粘合剂。国外已对 BAMO-AMMO 共聚物在发射药和推进剂中的应用进行了大量研究。BAMO-AMMO 共聚物的合成方法主要有活性阳离子顺序聚合法和官能团预聚体法。活性阳离子顺序聚合法是指两种单体按照阳离子开环聚合机理进行共聚,连接基团为醚键;官能团预聚体法是指两种单体的端羟基均聚物与二异氰酸酯按照加成聚合机理进行嵌段共聚,连接基团是氨基甲酸酯基。目前 BAMO 与 AMMO 共聚研究采用最多还是官能团预聚体法。

1988 年, Manser 等人^[21]采用活性阳离子顺序聚合法合成了 BAMO-AMMO-BAMO 三嵌段共聚物,具体过程是首先采用 *p*-双(α,α-二甲基氯甲基)苯(*p*-BCC)与六氟锑酸银反应生成碳阳离子活性中心,之后顺序引发 AMMO 和 BAMO,制备 BAMO-AMMO-BAMO 三嵌段共聚物。该法聚合速度快,几分钟之内完成,生成的共聚物分子量分布窄,具有活性聚合特征。

1996 年,美国 Wardle^[22]采用官能团预聚体法合成了 BAMO-AMMO 共聚物,他们首先使用端羟基的 BAMO 的均聚物与稍过量的 TDI 进行反应生成异氰酸酯基封端的预聚物,之后再加入端羟基 AMMO 进行反应合成 BAMO-AMMO 共聚物。1999 年, Wardle 等人^[23]再对此法进行了改进,与前面他们合成共聚物不同,在 TDI 连接两种预聚物之后,以 BDO 作为扩链剂进行了扩链反应,得到分子量更高的 BAMO-AMMO 嵌段共聚物。

2004 年, Sanderson 等人^[24]进一步发展了 Wardle

合成 BAMO-AMMO 嵌段共聚物的技术,对引入小分子 BDO 的方式进行了改变。首先,TDI 与 BDO 进行反应生成含有氨基键的齐聚醇,之后通过其连接 AMMO 和 BAMO,生成多嵌段的 (BAMO-AMMO)_n。通过研究 BDO 与 TDI 比例对共聚物性能影响,发现增加 [BDO]/[TDI] 对合成 BAMO-AMMO 共聚物的分子量影响不大,但是对合成出的共聚物的力学性能有的影响较大:增加 [BDO]/[TDI] 的比例可提高共聚物的强度和延伸率。2006 年他们研究了反应介质(非卤化溶剂 THF、1,4-二氧六环和乙酸乙酯)对合成 BAMO-AMMO 嵌段共聚物的影响^[25],发现在上面三种介质中聚合均能得到分子量较佳的共聚物,使用环醚溶剂 THF 和 1,4-二氧六环比乙酸乙酯作溶剂得到的分子量较高。

2008 年甘孝贤等人^[26]也用 Sanderson 的合成方法制备了数均分子量在 25000 左右的 BAMO-AMMO 嵌段共聚物。合成出的共聚物具有可熔可溶的特点,室温抗拉强度和延伸率约为 5 MPa 和 400%。他们采用真空安定性实验考察了 BAMO-AMMO 共聚物与常规含能材料的相容性,结果发现 BAMO-AMMO 共聚物与 RDX、HMX、Al、CL-20、AP、TNAZ 均相容,与 DNTF 具有中等程度的反应。

由于 BAMO-AMMO 共聚物的综合性能最佳,因此对其结构和性能展开的研究较多。如美国 Stephanie Piraino 等人^[27]使用 NMR、FTIR 和 GPC 对 BAMO-AMMO 嵌段共聚物的结构和组成进行了表征,并采用 DSC 法测得了 BAMO-AMMO 共聚物的熔融热,讨论了硬段 BAMO 的含量对共聚物熔融热的影响,通过原子力显微镜分析了共聚物硬段相的层状结晶结构。Lee 等人^[28]使用三倍四级质谱仪(TQMS)研究了 BAMO-AMMO 嵌段共聚物在有无 TiO₂ 存在下的热分解行为。Cao 等人^[29]研究了 BAMO-AMMO 共聚物溶解性能。Kucukpinar 等人^[30]研究了 BAMO-AMMO 共聚物(25% BAMO)的流变行为。宋秀铎等人^[31]采用 DSC、TG-DTG 程序升温法研究了 BAMO-AMMO 嵌段共聚物的热行为。

4.4 BAMO-NMMO 共聚物

随着火炸药不断发展,对粘合剂也提出了更高的要求,除本身具有能量外,还要求其硝酸酯的混溶能力强,玻璃化温度要低。由于硝酸酯对火炸药能量贡献较大,因此在粘合剂中引入含有硝酸酯基团的链段。一方面能够增加粘合剂与硝酸酯的溶混能力,另一方面能减少火炸药中硝酸酯的量从而提高火炸药的

加工、使用和储存的安全性。因此国内外含能材料工作者选用 3-硝酸甲酯基-3-甲基环氧丁烷(NMMO)作为与 BAMO 共聚的单体,合成了 BAMO-NMMO 共聚物,其聚合方法主要是采用阳离子开环聚合法、活性顺序聚合法和官能团预聚法。

Kimura^[32]等人采用 BDO 和 BF₃·Et₂O 为引发剂,BAMO/NMMO 的摩尔比为 8/2、7/3 和 6/4,进行了 BAMO 和 AMMO 阳离子开环聚合,制备了二者的无规共聚物,通过¹H-NMR、GPC 对 BAMO-NMMO 共聚物进行了分析和表征,同时测试了该共聚物的感度、机械性能和热分解特性,结果发现摩尔比为 7/3 的 BAMO-NMMO 共聚物的机械性能好、分解热高,且感度较低,是一种具有应用价值的含能聚合物。

Talukder 等人^[16]采用 *p*-DCC 与六氟铈酸银预先反应形成碳阳离子活性中心,再顺序引发 NMMO 和 BAMO,成功地实现了活性阳离子聚合,得到了 BAMO-NMMO-BAMO 三嵌段共聚物。得到的共聚物重均分子量高达 220000,分子量分布指数为 1.2。*T_g* 为 -27 °C,接近 NMMO 均聚物的 *T_g*。共聚物熔点为 56 °C,比 BAMO 均聚物的低 30 °C 左右,共聚物在 204 °C 开始热分解。

美国 Wardle 等人^[23]使用官能团预聚体法合成了 BAMO-NMMO-BAMO 三嵌段共聚物或 BAMO-NMMO 多嵌段共聚物,具体过程:首先使用 BAMO 与稍微过量的 TDI 进行反应生成异氰酸酯封端的预聚物,之后再加入端羟基的 NMMO 进行反应合成共聚物(此时也可加入小分子二元醇以提高共聚物分子量)。

Hsiue 等人^[16]采用官能团预聚体法合成了 BAMO-NMMO-BAMO 三嵌段共聚物和 BAMO-NMMO 多嵌段共聚物。合成出的 BAMO-NMMO-BAMO 三嵌段共聚物的 *T_g* 为 -3 °C,熔点为 82 °C,热分解起始温度为 200 °C。三嵌段共聚物的力学性能要比多嵌段共聚物好,得到的三嵌段共聚物的断裂伸长率为 683%,断裂应力 5.25 MPa。

5 结论与展望

BAMO 均聚物是具有高结晶性的含能聚合物,因此非常适合作为火炸药粘合剂——含能热塑性弹性体的硬段。目前 BAMO-AMMO 和 BAMO-GAP 共聚物是在含能材料研究领域应用研究较多的含能热塑性弹性体。活性阳离子开环聚合法目前仍旧是未来一段时间内合成 BAMO 均聚物和共聚物的主要方法。

不断研究发展各种新概念、新技术,针对目前的

BAMO 基聚合物一些性能上的不足,合成新型 BAMO 基聚合物并对其开展应用研究将是今后 BAMO 基聚合物发展的重点。未来 BAMO 基聚合物发展的趋势主要有:

(1) 提高综合性能。BAMO 基聚合物研究仍要以提高能量为主,同时也要注意其力学性能和实用性能,并且实现多功能化,即 BAMO 基含能聚合物不仅起到粘合剂的作用,而且还可以是高能氧化剂、燃烧剂、催化剂等。通过共聚、共混的方法可以提高 BAMO 基聚合物综合性能。

(2) 提高分子量。不断将新的高分子合成技术、采用合理的分子设计手段(使用高性能的引发剂和催化剂等)合成出高分子量的 BAMO 基聚合物。

(3) 降低成本。成本是新型材料实际应用的基础,只有不断发展新的合成技术及工艺(如使用活性自由基聚合和严格控制反应条件等)并实现批量生产才能将 BAMO 基聚合物的制备成本降低,进而实现其应用。

参考文献:

- [1] 刘建平. 国外固体推进剂技术现状和发展趋势[J]. 固体火箭技术, 2000, 23(1): 22-26.
LIU Jian ping. Current situation and trend of solid propellant technology abroad [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2000, 23(1): 22-26.
- [2] Campbell T W. Some reaction of 3, 3-bis (chloromethyl) oxetane [J]. *J Org Chem*, 1957, 22: 1029-1035.
- [3] Frankel M B, Wilson E R. Energetic azido monomers [J]. *J Chem Eng Data*, 1981, 26 (2): 219-224.
- [4] Sanderson A J, Edwards W W. Method for the synthesis of energetic thermoplastic elastomers in nonhalogenated solvents: USP6997997 [P]. 2006.
- [5] Frankel M B, Wilson E R. 3, 3-Bis (azidomethyl) oxetane: USP5523424 [P]. 1996.
- [6] 卢先明, 甘孝贤. 3, 3-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 polyme [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2004, 27 (3): 49-52.
- [7] 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]. *Journal of Explosives and Propellants*, 2007, 30(5): 32-35.
- [8] Frankel M B. Synthesis of energetic compounds [R]. ADA103844: 1981.
- [9] Manser G E. Cationic polymerization: USP4393199 [P]. 1983.
- [10] Wardle R B, Hinshaw J C, Edwards W W. Synthesis of ABA triblock polymers and B star polymers from cyclic ethers USP4952644 [P]. 1990.
- [11] 郭凯, 罗运军. PBAMO 的非等温结晶行为研究 [J]. 含能材料, 2009, 17(1): 91-94.
GUO Kai, LUO Yun-jun. Non-isothermal Crystallization Behaviors of PBAMO Chinese Journal of Energetic Materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(1): 91-94.
- [12] 陈文厦, 郑邯勇, 王树峰, 等. 叠氮类含能粘合剂研究进展 [J]. 舰船防化, 2007, (2): 1-5.
CHEN Zhi-sha, ZHENG Han-yong, WANG Shu-feng, et al. Status and advance of azide energetic binders [J]. *Chemical Defence on Ships*, 2007, (2): 1-5.
- [13] Manser G E, Fletcher R W, Shaw G C. High energetic binders, Summary report to office of naval research [R]. ONR N-0014-82-C-0800, 1984.
- [14] Hsiue H J, Liu Y L, Chiu Y S. Tetrahydrofuran and 3, 3-Bis (chloromethyl) oxetane triblock copolymers synthesized by two-end living cationic polymerization [J]. *J Poly Sci: Part A*, 1993, 31: 3371-3376.
- [15] Hsiue H J, Liu Y L, Chiu Y S. Triblock copolymers Based on cyclic ethers: preparation and properties of tetrahydrofuran and 3, 3-bis (azidomethyl) oxetane triblock copolymers [J]. *J Poly Sci: Part A*, 1994, 32: 2155-2159.
- [16] Liu Y L, Hsiue H J, Chiu Y S. Studies on the polymerization mechanism of 3-nitratomethyl-3'-methyloxetane and 3-azidomethyl-3'-methyloxetane and the synthesis of their respective triblock copolymers with tetrahydrofuran [J]. *J Poly Sci: Part A*, 1995, 33: 1607-1613.
- [17] 屈红翔, 冯增国, 谭惠民, 等. 3, 3-双(叠氮甲基) 环氧丁烷-四氢呋喃共聚醚的合成及其链结构分析 [J]. 高分子学报, 1997, (5): 615-619.
QU Hong-xiang, FENG Zeng-guo, TAN Hui-min, et al. Synthesis and structure analysis of BAMO/THF azido copolymers [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 1997, (5): 615-619.
- [18] 沙恒, 杨红梅. 新型含能粘结剂 BAMO [J]. 火炸药, 1995, (4): 34-40.
SHA Heng, YANG Hong-mei. Novel energetic binder BAMO [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 1995, (4): 34-40.
- [19] Sreekumar P, Ang H G. Synthesis and thermal decomposition of GAP-Poly (BAMO) copolymer [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92: 1365-1377.
- [20] Hamilton R S, Mancini V E, Sanderson A J. ETPE ManTech Program [C]. 2004 Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, 2004.
- [21] Manser G E, Fletcher R W. Energetic thermoplastic elastomer synthesis, third quarterly summary of progress on contract [R]. ADA196885, 1988.
- [22] Wardle R B, Edwards W W, Hinshaw J C. Method of producing thermoplastic elastomers having alternate crystalline structure such as polyoxetane ABA or star block copolymers by a block linking process [P]. US5516854, 1996.
- [23] Sanderson A J, Edwards W W, Cannizzo L F, et al. Synthesis of en-

- ergetic thermoplastic elastomers containing both polyoxirane and polyoxetane; EP19990971232[P]. 1999.
- [24] Sanderson A J. Synthesis of energetic thermoplastic elastomers containing oligomeric urethane linkages: USP6815522[P]. 2004.
- [25] Sanderson A J, Edwards W W, Cannizzo L F, et al. Synthesis of energetic thermoplastic elastomers containing both polyoxirane and polyoxetane blocks: USP20060157173[P]. 2006.
- [26] 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): 81-86.
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): 81-86.
- [27] Stephanie P, Pamela K. Chemical and structural characterization of energetic thermoplastic elastomers BAMO/AMMO copolymers [C]. 35th International Annual Conference of ICT, 2004.
- [28] Lee Y J, Litzinger T A. Thermal decomposition of BAMO/AMMO with and without TiO₂ [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384: 121-135.
- [29] Cao Z, Kovenklioglu S, Kalyon D M. Dissolution study of BAMO/AMMO thermoplastic elastomer for the recycling and recovery of energetic materials [J]. *Journal of Energetic Materials*, 1997, 15(2): 73-107.
- [30] Kucukpinar R E, Kalyon D M. Viscoelasticity and processability of a BAMO/AMMO thermoplastic elastomer [J]. *SPE ANTEC Technical Papers*, 1997, 43: 3411-3417.
- [31] 宋秀铨, 赵凤起, 王江宁, 等. BAMO-AMMO 的热行为及其与含能组分的相容性[J]. 火炸药学报, 2008, 31(3): 75-78.
SONG Xiu-duo, ZHAO Feng-qi, WANG Jiang-ning, et al. Thermal behaviors of BAMO-AMMO and its compatibility with some energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2008, 31(3): 75-78.
- [32] Eishu K, Yoshio O. Characterization of BAMO/NMMO copolymers [J]. *Propellant, Explosive, Pyrotechnics*, 1994, 19: 270-275.

Review on Synthesis of BAMO Homopolymer and Copolymers

GE Zhen, LUO Yun-jun, GUO Kai, Lü Yong, JIU Yong-bin

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The polymers of 3, 3-diazidomethyloxetane (BAMO) are typical high-energy and high-density energetic polymers. The development of synthesizing BAMO monomer, BAMO homopolymer and copolymers was reviewed, and future study about them was also prospected in this paper. BAMO-AMMO and BAMO-GAP energetic thermoplastic elastomers are widely used. Cation living polymerization is major synthesizing method of BAMO polymers.

Key words: polymer chemistry; 3, 3-diazidomethyloxetane (BAMO); ring-opening polymerization; energetic polymer



读者·作者·编者

欢迎
订阅

含能材料

ISSN 1006-9941
CN 51-1489/TK

《含能材料》1993年创刊,1996年国内外公开发行人。该期刊由中国工程物理研究院主办,中国工程物理研究院化工材料研究所承办,四川省科学技术协会主管,国内外公开发行人,主要报道国内外火炸药、推进剂、烟火剂、火工药剂、武器弹药设计及相关材料的研制、工艺技术、性能测试、爆炸技术及其应用、含能材料的库存可靠性、工业废水处理、环境保护等方面的最新成果,促进含能材料学科领域的科技进步。

目前《含能材料》是武器工业类中文核心期刊、中国科技论文统计源刊(中国科技核心期刊)、中国科学引文数据库来源刊、中国学术期刊综合评价数据库源刊、中国学术期刊<光盘版>源刊、《中国知网》源刊、万方数据库源刊、中文科技期刊数据库源刊、中国化学文献数据库源刊,同时还被《美国化学文摘(CA)》、《俄罗斯文摘杂志(AJ)》、《美国剑桥科学文摘(CSA)》、《Elsevier SCOPUS》、《中国学术期刊文摘》、《中国导弹与航天文摘》及《兵工文摘》等刊物收录。

本刊为双月刊,每双月末出版,已向国内外公开发行人,邮发代号:62-31。2010本刊单价为20元,全年订价120元。凡未赶上邮局订阅者,可向编辑部邮购。2010年(第18卷)第1~6期,邮购价为140元/年;另有少量过刊合订本供应。

通讯地址:四川省绵阳市919信箱310分箱,621900 电话:0816-2485362 传真:0816-2495856 e-mail:HNCL01@caep.ac.cn

www.energetic-materials.org.cn; 含能材料.cn; 通用网址:含能材料

欢迎订阅、赐稿及刊登广告!