

文章编号: 1006-9941(2010)03-0261-05

## 高能热塑性粘合剂 CE-PBAMO 的合成

卢先明, 甘宁, 邢颖, 韩涛, 刘庆, 张志刚, 栗磊

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 以 1,1,1-三溴甲基-1-羟甲基甲烷为原料,水和甲苯为反应介质,季铵盐为相转移催化剂,在 NaOH 作用下经关环反应合成 3,3-双溴甲基氧杂环丁烷(BBMO)。以季铵盐为相转移催化剂,BBMO 在水相介质中经叠氮基取代反应制备出 3,3-双叠氮甲基氧杂环丁烷(BAMO)。BAMO 经阳离子开环聚合可制备出数均分子量( $M_n$ )为 3000~4000 的预聚物 PBAMO。PBAMO 经 2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)与 1,4-丁二醇(1,4-BDO)扩链即可制备出扩链的 PBAMO(CE-PBAMO)。用红外、核磁、高效液相色谱、DSC、GPC 等对单体、预聚物和 CE-PBAMO 的结构及相关物化性能进行了表征。结果表明,BBMO 收率与纯度分别为 81% 和 97.2%;BAMO 收率与纯度分别为 80.9% 和 98.37%;用相转移催化法制备 BBMO 和 BAMO 具有收率高、纯度高、安全性好等特点;所合成的 CE-PBAMO 的  $M_n$  为 38933,可溶化溶解,20 °C 时拉伸强度高达 12.7MPa,可作为高能热塑性粘合剂,用于具有 3R 概念新型可燃药筒的制备。

**关键词:** 高分子化学;相转移催化;3,3-双溴甲基氧杂环丁烷(BBMO);3,3-双叠氮甲基氧杂环丁烷(BAMO);聚合的 BAMO(PBAMO);扩链的 PBAMO(CE-PBAMO)

中图分类号: TJ55; O63

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.005

### 1 引言

3,3-双叠氮甲基氧杂环丁烷(BAMO)单体的氮含量高达 50%,其预聚物 PBAMO 的熔点为 77~78 °C,玻璃化转变温度( $T_g$ )为 -30.5 °C,密度为 1.35 g·cm<sup>-3</sup>[1-3],生成热为 +419.3 kJ·mol<sup>-1</sup>[4],这些特性决定 PBAMO 可作为含能热塑性弹性体(ETPE)的良好硬段[3-7]。以 PBAMO 为硬段,近年来国内外研究者先后开发出了 BAMO-AMMO、BAMO-GAP、BAMO-PGN、BAMO-AMCMO 等类型的 ETPE[4,6-7],满足了各种弹药不同场合的需要。

扩链 PBAMO(CE-PBAMO)是由两官能度的 PBAMO 预聚物与二异氰酸酯反应形成异氰酸酯基封端的预聚物,然后经小分子二元醇扩链制备而成。CE-PBAMO 具有热塑性,由于不含软段组分,因而具有高结晶性,高密度,但同时依然保持足够的韧性与机械强度,故可用于推进剂、发射药、混合炸药等[4,6],尤其适合取代硝化棉用于发展制造工艺简单,具有 3R(recycle, recover and reuse)概念的新型可燃药筒[6]。

本实验以 1,1,1-三溴甲基-1-羟甲基甲烷(TBMHMM)为原料,经关环、叠氮化取代、均聚、扩链等四步反应合成出了 CE-PBAMO,部分性能指标优于国外相关报道数据。

### 2 实验部分

#### 2.1 原材料和仪器

原材料: 1,1,1-三溴甲基-1-羟甲基甲烷,工业品,无锡奥灵特清洗剂科技有限公司;十二烷基二甲基苄基氯化铵(1227),40%水溶液,工业品,山西日化公司;叠氮化钠,工业品,西安庆华厂;甲苯、氢氧化钠、二氯甲烷、三氟化硼乙醚络合物( $BF_3 \cdot Et_2O$ )、1,4-丁二醇(1,4-BDO)、二月桂酸二丁基锡(T12)、2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)、四氢呋喃(THF)均为市售化学纯,天津化学试剂厂;四丁基溴化铵(TBABr),分析纯,天津博迪化工有限公司。其中二氯甲烷在使用前分子筛干燥,1,4-BDO 使用前在氢化钙存在下减压蒸馏提纯。

仪器: 美国 Nicolet 公司 Nexus870 型红外光谱仪;德国 Bruker 公司 Avance 500 MHz 超导核磁共振仪;中国上海精密科学仪器有限公司 WZS-I 型阿贝折光仪;美国惠普公司 HP1100 型高效液相色谱仪。英国

收稿日期: 2009-09-04; 修回日期: 2009-10-28

作者简介: 卢先明(1970-),男,硕士,高级工程师,从事含能粘合剂合成研究。e-mail: luxianming1220@126.com

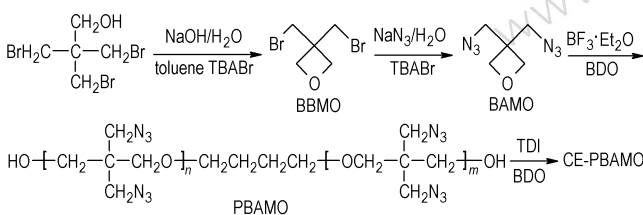
PL 公司 GPC-50 型凝胶渗透色谱仪; 德国 Knauer 公司 K-7000 型蒸汽压力渗透仪 (VPO); 美国 TA 公司 DSC-2910 型差热分析扫描仪; 美国 Instron 公司 Instron 6022 型万能材料试验机; 美国 Brookfield 公司 CAP-2000 + 型锥板粘度计。

## 2.2 分析和测试方法

羟值采用吡啶-醋酐法按照 Q/AY001-2002 标准测定。GPC 测试条件: 色谱柱为 PLgel M IXED-E 串联; 流动相为 THF; 柱温为 40 °C; 检测器为示差折光检测器。

## 2.3 合成路线

本研究选择合成路线如下:



## 2.4 BBMO 的合成

在 1000 mL 三口瓶中加入 300 mL 甲苯, 搅拌下加入 162.5 g (0.5 mol) TBMHMM, 8.05 g (0.025 mol) 四丁基溴化铵, 53 g (0.525 mol) 40% NaOH 水溶液, 升温至 95 °C 回流反应, 定时测定 pH 值, 当 pH=8 停止反应。分出油相, 用水洗涤数次, 有机相浓缩后在 100~200 Pa 下减压蒸馏, 收集沸程为 65~75 °C 的馏分, 得无色液体产品 98.9 g, 收率为 81%。室温较低时产品稍触动即变为白色针状晶体, 其熔点为 23~24 °C;  $n_D^{20}$  为 1.5421; IR,  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 985 (环 C—O—C), 656 (C—Br); <sup>1</sup>HNMR,  $\delta$ H (CDCl<sub>3</sub>): 4.43 (s, 4H, 环上的氢), 3.85 (s, 4H, —CH<sub>2</sub>Br)。

## 2.5 BAMO 的合成

在 500 mL 三口瓶中依次加入 122 g (0.5 mol) BBMO, 300 mL 蒸馏水, 8.05 g (0.025 mol) 四丁基溴化铵, 搅拌升温至 65 °C 时停止加热, 分批加入 78 g (1.2 mol) NaN<sub>3</sub>, 注意体系有明显的放热现象, 控制 NaN<sub>3</sub> 加料速度, 使内温不高于 70 °C; 加完 NaN<sub>3</sub> 后缓慢升温至 80 °C, 反应 10 h。降至室温后分出有机相, 水相用 200 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 分两次萃取, 将萃取液并入油相并用清水洗涤数次, 分离出的有机相用 15 g 无水硫酸镁干燥, 放置 12 h, 过滤后浓缩得淡黄色粗品 77.8 g, 然后在 100~200 Pa 下减压蒸馏 (注意安全防护), 收集沸程为 70~80 °C 的馏分, 得无色液体产品

68 g, 收率为 80.9%。 $n_D^{25}$  为 1.5057; IR,  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 984 (环 C—O—C), 2108, 1283 (—N<sub>3</sub>); <sup>1</sup>HNMR,  $\delta$ H (CDCl<sub>3</sub>): 4.41 (s, 4H, 环上的氢), 3.70 (s, 4H, —CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>); 元素分析氮含量为 49.90%。

## 2.6 PBAMO 的合成

10 mL (0.09 mol) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O 加入到 18 g (0.2 mol) 1,4-BDO 与 500 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 组成的溶液中, 室温下搅拌 30 min 后滴加 672 g (4.0 mol) BAMO 单体, 控制聚合反应温度 ≤30 °C。滴加完毕后在室温下继续反应 72 h, 加 500 mL 质量分数为 2% 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液终止反应, 有机相水洗至中性, 油相初步浓缩后缓慢倾入处于搅拌状态的 3000 mL 无水乙醇中沉淀, 过滤, 干燥至恒重后得到 640 g 白色米粒状固体聚合物, 产率为 95%~97%。IR ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>): 3347 (—OH), 1102 (醚 C—O—C), 2109, 1290 (—N<sub>3</sub>), 完全看不到 BAMO 单体的环状醚在 980 cm<sup>-1</sup> 处的特有吸收峰。

## 2.7 CE-PBAMO 的合成

在 250 mL 三口瓶中将 39.3 g (0.01 mol) PBAMO 于 80 °C 下脱气 1~2 h 后, 加入 80 mL 干燥 THF, 3.48 g (0.02 mol) 2,4-TDI, 一滴 T12 原液, 升温至 62~64 °C 回流反应 2 h 后加入 0.9 g (0.01 mol) BDO, 继续搅拌回流反应 20~30 h。待反应液面趋于平面或出现爬竿现象时蒸出部分四氢呋喃溶剂, 并将浓缩液倒入 300 mL 无水乙醇中沉淀, 过滤晾干后得白色粒状固体 39.8 g, 收率为 91.1%。

## 3 结果与讨论

### 3.1 相转移催化剂用量对 BBMO 收率的影响

保持 NaOH 与 TBMHMM 摩尔比为 1.05:1.00, 改变四丁基溴化铵的用量, 定时测定体系的 pH 值, 当 pH=8 时停止反应。相转移催化剂用量对收率的影响见表 1。

表 1 相转移催化剂用量对 BBMO 收率的影响

Table 1 Effects of the amount of phase transfer catalyst on yield of BBMO

$n$ (TBMHMM)/mol	$n$ (TBABr)/mol	$t$ /h	yield/%
1.00	0.01	≥96	56.0
1.00	0.02	≥48	60.0
1.00	0.05	8	75.8
1.00	0.09	8	75.5
1.00	0.10	5	77.8

从表 1 可以看出,当相转移催化剂用量较少时,反应速度非常缓慢;当  $n(\text{TBABr})/n(\text{TBMHMM})$  达到 0.05 时,才有合适的反应速度,反应 8 h 时体系的 pH 值达到 8;此后随着相转移催化剂用量的增加,反应速度提升幅度不大。由此可以推断此时相转移催化剂在该体系中的浓度为临界胶束浓度,因此,确定相转移催化剂与原料的摩尔比为 0.05 : 1.00。

### 3.2 反应时间对 BBMO 收率的影响

保持 NaOH、TBMHMM、相转移催化剂摩尔比为 1.05 : 1.00 : 0.05, 95 °C 回流反应,依据 pH 值和收率的变化,研究了反应时间对收率的影响,结果见表 2。从表 2 可知,随着反应进行,pH 值逐步降低,收率逐步

表 2 反应时间对 BBMO 收率的影响

Table 2 Effects of reaction time on yield of BBMO

t/h	0	0.5	2.0	4.0	5.0	7.0	8.0	10.0	14.0	16.0	19.0	24.0	30.0
pH	13	11	10	9	9	9	8	8	8	8	8	7~8	7~8
yield/%	0						75.8	76.0		81.5		82.7	82.9

表 3 相转移催化法与溶剂法制备 BBMO 的结果比较

Table 3 Comparison of synthesizing BBMO with method of phase transfer catalysis and solvent

method of synthesizing	condition	pH of terminal point	$W_{\text{pre-fraction}}/\%$	$W_{\text{relict}}/\%$	yield/%	$n_{\text{D}}^{20}$	purity/%
method of solvent	4 h/70 °C	5~6	10	25	65	1.5356	94.7
method of phase transfer catalysis	24 h/95 °C	8	9	10	81	1.5421	97.2

Note: pre-fraction:  $\text{CH}_2\text{O}, (\text{CH}_2\text{Br})_2\text{C}=\text{CH}_2$ ; relict is TBMHMM and ether which condensates by TBMHMM<sup>[8]</sup>;  $n_{\text{D}}^{20} = 1.5400$  (Beilstein).

### 3.4 BAMO 两种制备方法的比较

分别以四丁基溴化铵和 1227 季胺盐为相转移催化剂,制备出了 BAMO,并与 DMF 溶剂法<sup>[3,9-10]</sup>结果进行比较,见表 4。由表 4 可以看出:(1)与 DMF 溶剂法相比,相转移催化法制备 BAMO 收率较好,纯度较高。(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。这是由其反应机理决定的。 $\text{NaN}_3$  易溶于水,部分溶于强极性溶剂 DMF 之中,但不溶于一般的有机溶剂;加入季铵盐后,由于  $\text{NaN}_3$  和其形成了能溶于有机相的叠氮化季铵盐  $\text{R}_4\text{N}^+\text{N}_3^-$ ,因此使得叠氮化反应得以进行。一般来说随着季铵盐用量的增加,叠氮化速率加快,但当所生成的  $\text{R}_4\text{N}^+\text{N}_3^-$  在有机相中已形成胶束时则趋于平缓。(3)同为季铵盐,但 1227 法的催化效果不如四丁基溴化铵好。(4)以 TBABr 为催化剂时产品收率为 80.9%,略低于 Sanderson 报道的 85%<sup>[5]</sup>。综合比较,相转移催化法虽然反应速率稍慢,但其收率高、纯度好,以水为反应介质可避免 DMF 溶剂的回收,使得反应更安全、环保和经济<sup>[11]</sup>。

上升,反应速率趋缓;当反应时间为 24 h 时,反应趋于终点,收率趋于稳定,综合考虑最终确定反应时间为 24 h。

### 3.3 BBMO 两种制备方法的比较

将相转移催化法与乙醇溶剂法<sup>[3]</sup>制备 BBMO 的结果进行了比较,结果见表 3。由表 3 可知:相转移催化法所得的 BBMO 收率与纯度比溶剂法高得多。这是由于季铵盐与强碱 NaOH 作用生成了季铵碱  $\text{R}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ ,当季铵盐浓度较低时,所生成的  $\text{R}_4\text{N}^+\text{OH}^-$  以近乎于单分子的形态分散在有机相中,虽然反应速度较慢,但大幅度降低了副反应,这一点也可从残液明显减少上得到印证。本研究相转移催化法所得 BBMO 收率为 81%,高于 Sanderson 报道的 65%<sup>[5]</sup>。

表 4 相转移催化法与溶剂法制备 BAMO 的结果比较

Table 4 Comparison of synthesizing BAMO with method of phase transfer catalysis and solvent

method of synthesizing	yield/%	$n_{\text{D}}^{20}$	purity/%	condition
method of DMF	60.0	1.5011	95.47	4 h, 80 °C
method of 1227	67.8	1.5049	97.30	8 h, 80 °C
method of TBABr	80.9	1.5057	98.37	8 h, 80 °C

Note:  $n_{\text{D}}^{25} = 1.5054$ <sup>[10]</sup>.

### 3.5 催化剂与起始剂摩尔比对 BAMO 聚合反应的影响

为实现可控聚合,当起始剂为二元醇时,催化剂与二元醇的摩尔比应控制在 0.1 ~ 1/1<sup>[12-13]</sup>。催化剂的用量要适中,既要防止聚合反应速度过快而导致失控,又要保证聚合反应能顺利启动,且诱导期尽可能短,以避免前期滴加单体过量累积。以  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  为催化剂,在单体 BAMO 纯度为 97.0% ~ 98.0%,水质量分数为 0.1% ~ 0.4% 的条件下,研究了催化剂用量对聚合反应的影响,结果见表 5。

表 5 催化剂用量对 BAMO 聚合反应的影响

Table 5 Effects of the amount of catalyst on the polymerization of BAMO

sample	$n_{\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}}/n_{1,4\text{-BDO}}/n_{\text{BAMO}}$	induction period/h	$M_n$ (VPO)	OH	$f$
PBAMO-9	0.4/1/20	no polymerizing	—	—	—
PBAMO-10	0.5/1/20	27	4244	28.54	2.15
PBAMO-21	0.7/1/20	24	3869	41.64	2.18
PBAMO-22	0.85/1/20	5	3095	31.59	1.74
PBAMO-27	0.85/1/20	5	3396	29.50	1.79

Note:  $M_n$  is number average molecular weight. OH is hydroxyl value.  $f$  is functionality.

由表 5 可以看出: 当  $n_{\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}}/n_{1,4\text{-BDO}} \leq 0.4/1.0$  时, 聚合反应不能启动; 当投料比位于  $0.5 \sim 0.7/1.0$  左右时引发诱导期过长, 大于 24 h, 前期滴加单体累积过多, 一旦启动时反而难以控制, 容易形成暴聚; 当投料比为  $0.85/1.0$  时, 诱导期为 5 h, 较为适中, 聚合较为可控。因此确定催化剂的投料比为  $0.85/1.0$ 。

### 3.6 CE-PBAMO 的性能

以数均分子量 4244 的 PBAMO 为基础原料, 通过改变 2,4-TDI 和 1,4-BDO 的投料比合成出了系列 CE-PBAMO, 其力学性能表征见表 6。由表 6 可见: (1) 随着 2,4-TDI 和 1,4-BDO 比例的增加, 所合成的 CE-PBAMO 拉伸强度越来越好, 延伸率则逐步降低。(2) 所合成的 CE-PBAMO-2 和 CE-PBAMO-3 在  $20^\circ\text{C}$  时拉伸强度分别为 8.7 MPa 和 12.7 MPa, 优于文献 [4] 报道的 6.38 MPa (893 Psi), 表明其具有较高的机械强度, 完全可用于具有 3R 概念新型可燃药筒的试制。

表 6 CE-PBAMO 的力学性能 ( $20^\circ\text{C}$ )Table 6 Mechanical properties of CE-PBAMO at  $20^\circ\text{C}$ 

sample	$n_{\text{PBAMO}}/n_{2,4\text{-TDI}}/n_{1,4\text{-BDO}}$	$M_n$ (GPC)	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_m$ /%
CE-PBAMO-1	3/4/1	22300	3.3	154.4
CE-PBAMO-2	1/2/1	17928	8.7	95.2
CE-PBAMO-3	1/3/2	38933	12.7	35.3

Note:  $\sigma_m$  is maximum measured stress,  $\varepsilon_m$  is maximum measured strain.

合成的 CE-PBAMO-3 其他部分性能表征结果见表 7。由表 7 可知: (1) CE-PBAMO 可熔化溶解, 生成热为  $+432.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 密度高达  $1.28 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 表明其为高能热塑性粘合剂; (2) CE-PBAMO-3 的  $T_g$  较高, 达  $40.88^\circ\text{C}$ ;  $20^\circ\text{C}$  时延伸率又较小, 仅为 35.3%, 表明所合成的 CE-PBAMO-3 结晶程度较高; 可以通过改变预聚物 PBAMO 的分子量, 反应物料配比和加料方式来降低结晶度, 以求获得最优综合性能<sup>[6]</sup>。

表 7 CE-PBAMO-3 的部分性能

Table 7 Partial properties of CE-PBAMO-3

item	property	item	property
$T_{m.p.}/^\circ\text{C}$ (DSC)	68.89	$M_w/M_n$	6.94
solvent	acetone, THF	$T_g/^\circ\text{C}$	40.88
temperature of using/ $^\circ\text{C}$	100~110	$T_d/^\circ\text{C}$	257.4
$M_n$ (GPC)	38933	$\Delta H_f/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	432.6
$M_w$ (GPC)	270036	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.28

Note:  $T_{m.p.}$  is melt point.  $M_w$  is weight average molecular weight.

$T_g$  is glass transition temperature.  $T_d$  is temperature of thermal decomposition.  $\Delta H_f$  is heat of formation.  $\rho$  is density.

## 4 结论

- (1) 相转移催化法制备 BBMO 与 BAMO 有收率高、纯度好、安全等特点, 是一种较为理想的制备方法。
- (2) 所合成的 CE-PBAMO 可熔化溶解,  $20^\circ\text{C}$  时拉伸强度高达 12.7 MPa, 可作为高能热塑性粘合剂用于具有 3R 概念新型可燃药筒的制备。

### 参考文献:

- [1] 周集义, 徐保国. 3,3-双(叠氮甲基)氧杂环丁烷-四氢呋喃共聚醚的制备及应用[J]. 黎明化工, 1997, 55(1): 1-6. ZHOU Ji-yi, XU Bao-guo. synthesis and applications of BAMO/THF azido copolymer[J]. *Liming Huagong*, 1997, 55(1): 1-6.
- [2] 屈红翔, 冯增国, 于永忠. 3,3-双(叠氮甲基)氧杂环丁烷-四氢呋喃共聚醚的合成[J]. 火炸药学报, 1998, 21(2): 10-12. QU Hong-xiang, FENG Zeng-guo, YU Yong-zhong. The synthesis of BAMO/THF azido copolymer [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellant*, 1998, 21(2): 10-12.
- [3] 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 polymer [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellant*, 2004, 27(3): 49-52.
- [4] Sanderson A J, Wadle R B, Braithwaite P C, et al. The synthesis and combustion of high energy thermoplastic elastomer binders [C]//Proc. 32th Annual Conf. ICT, 2001, 9/1-9/6.
- [5] Sanderson A J, Edwards W W. Method for the synthesis of energetic thermoplastic elastomers in non-halogenated solvents; US 699797 B1 [P]. 2006.

- [6] Sanderson A J, Braithwaite P C, Edwards W W, et al. Chain-extended poly(bis-azidomethyloxetane), and combustible cartridge cases and ammunition comprising the same; US 6600002 B2 [P]. 2003.
- [7] 甘孝贤, 李娜, 卢先明, 等. BAMO/AMMO 基 ETPE 合成研究[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 Propellant*, 2008, 31(2): 81-85.
- [8] Frankel M B, Wilson E R. 3,3-Bis(azidomethyl) oxetane; US 383421 [P]. 1983.
- [9] Manser G E, Ross R L. Synthesis of energetic polymers, AD-A120199 [R]. Springfield: NTIS, 1982.
- [10] Frankel M B, Wilson E R. Energetic azido monomers [J]. *J Chem Eng Data*, 1981, 26(2): 219-224.
- [11] Frankel M B, Wilson E R. 3,3-Bis(azidomethyl) oxetane; US 5523424 [P]. 1996.
- [12] Wardle R B, Hinshaw J C, Edwards W W. Synthesis of ABA triblock polymers and AnB star polymers from cyclic ethers; US 4952644 [P]. 1990.
- [13] Wardle R B, Hinshaw J C. Cationic polymerization of cyclic ethers; US 4988797 [P]. 1991.

## Synthesis of High Energy Thermoplastic Binder CE-PBAMO

LU Xian-ming, GAN Ning, XING Ying, HAN Tao, LIU Qing, ZHANG Zhi-gang, LI Lei

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Using water and toluene as solvents, and quaternary ammonium salt as phase transfer catalyst, under the effect of NaOH, 3,3-dibromomethyloxetane (BBMO) was synthesized by the cyclization of 1,1,1-tribromomethyl-1-hydroxymethyl methane. Using water as solvent, quaternary ammonium salt as phase transfer catalyst, 3,3-diazido methyloxetane (BAMO) was obtained by the substitution of BBMO with  $\text{NaN}_3$ . The prepolymer of BAMO (PBAMO) was synthesized by the cationic polymerization of the monomer BAMO, and it had a number average molecular weight from 3000 to 4000. The chain-extended PBAMO (CE-PBAMO) was synthesized by the chain extended of the PBAMO with 2,4-toluene diisocyanate (2,4-TDI) and 1,4-butanediol (1,4-BDO). The structure and physical chemical properties of BBMO, BAMO, PBAMO and CE-PBAMO were identified by FTIR,  $^1\text{H}$  NMR, HPLC, DSC and GPC. The results show that the yield and purity of BBMO are 81% and 97.2%, and the yield and purity of BAMO are 80.9% and 98.37%; the synthesis of BBMO and BAMO by phase transfer catalysis possesses advantages of safety, high yield and high purity; the synthesized CE-PBAMO which has a number average molecular weight of 38933, can melt and dissolve, and its tensile strength is 12.7 MPa at 20 °C, it can be used as high energy thermoplastic binder in the manufacture of the new type of combustible cartridge case which has concept of 3R (recycle, recover, reuse).

**Key words:** polymer chemistry; phase transfer catalysis; 3,3-dibromomethyl oxetane (BBMO); 3,3-diazido methyloxetane (BAMO); prepolymer of BAMO (PBAMO); chain-extended PBAMO (CE-PBAMO)

**CLC number:** TJ55; O63

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.005