

文章编号: 1006-9941(2011)01-0113-06

NIMMO 及其聚合物的合成、性能及应用研究进展

廖林泉^{1,2}, 郑亚¹, 李吉祯²

(1. 西北工业大学航天学院, 陕西 西安 710072; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 综述了 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧丁环(NIMMO)及其聚合物 PNIMMO 的合成、性能及应用研究进展。PNIMMO 聚合物具有较高的能量水平、较好的热稳定性和优良的感度特性,是近年来发展起来的合成技术相对成熟的新型含能粘合剂之一,将其用于高能高聚物粘结炸药(PBX)、高能低易损(LOVA)发射药、高能固体推进剂中具有明显发展潜力。PNIMMO 线性低分子齐聚物可作为增塑剂,可明显改善高分子 PNIMMO 粘合剂体系的低温力学性能。

关键词: 高分子化学; 含能材料; 含能粘合剂; 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧丁环(NIMMO)

中图分类号: TJ55; O63

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.026

1 引言

纵观固体推进剂的发展历程,每一种新型推进剂的出现、推进剂综合性能的提高都离不开新型粘结剂的应用,如硝化纤维素(NC)、沥青、聚硫橡胶(PS)、端羟基聚丁二烯(HTPB)、聚乙二醇(PEG)等。HTPB、PEG 等是迄今为止复合推进剂和 NEPE 推进剂中综合性能最好的热固型粘合剂,与异氰酸酯固化可形成弹性体网络,与高能氧化剂等有着良好的相容性,作为大量固体填充物的载体,赋予推进剂良好的工艺性能,现已大量用于固体推进剂及其装药中。但是,HTPB、PEG 等粘合剂均为惰性高分子聚合物,在一定程度上限制了推进剂能量水平的再提高,因此,新型含能粘结剂的合成及应用成为固体推进剂高能化发展的主要研究方向之一。

近年来国内外研究者在粘合剂含能化方面开展了大量的研究工作,目前报道较多的含能粘合剂中,一大类是含-N₃ 基的含能粘合剂,此类粘合剂一直是研究的热点和重点,如 3,3-双叠氮甲基氧丁环聚合物(PBAMO)、BAMO/AMMO(3,3-双叠氮甲基氧丁环/3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环)热塑性弹性体嵌段共聚物(PBAMO-AMMO)、BAMO/THF(3,3-双叠氮甲基氧丁环/四氢呋喃)共聚物(PBAMO-THF)、缩水甘油叠氮聚醚(GAP)等;另一大类是含-ONO₂ 基团的含能粘合剂,如 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧丁环聚合物(PNIMMO)、

3,3-双硝酸酯甲基氧丁环聚合物(PBNMO)、缩水甘油硝酸酯聚醚(PGN)等。研究表明,含-N₃ 基的含能粘合剂对火炸药能量水平的提高贡献较大,但由于分子本身存在缺陷(如单体分子结构对称、玻璃化温度 T_g 较高等)而导致火炸药的低温力学性能较差;PGN 是目前可得到的能量最高的粘合剂,但 PGN 用异氰酸酯固化后易于出现降解老化现象,固化后样品室温放置 1~2 年即会自行开裂^[1-2];PBNMO 合成技术尚不够成熟;与 PGN、PBNMO 等相比,PNIMMO 合成技术成熟、成本相对低廉,用异氰酸酯固化后的胶片力学性能相对优良,具有更好的应用潜力。

本文对 NIMMO 及其聚合物 PNIMMO 的合成、性能表征及应用研究进展进行了综述,以期为其应用研究提供基础数据及理论依据。

2 PNIMMO 的合成及性能研究进展

2.1 NIMMO 单体的合成

NIMMO 单体合成常用的方法主要以 3-羟甲基-3-甲基氧杂环丁烷(HMMO)为原料、选用硝化剂进行选择硝化引入硝酸酯基而得。目前已报道的 NIMMO 单体合成过程常用的硝化剂包括乙酰硝酸酯、硝酸-乙酸酐硝化液、五氧化二氮等^[3-8]。

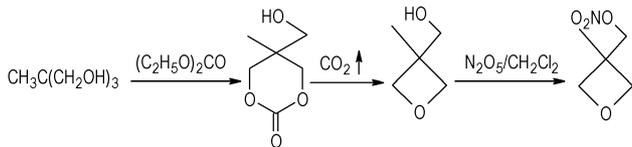
Manser G E 等^[3-4]于 1983 年首次采用乙酰硝酸酯选择性硝化在氧杂环丁烷类分子中引入硝酸酯基团制得 NIMMO 单体。该方法硝化选择性较高、主产物得率较高,但乙酰硝酸酯属于起爆药类化合物,极易爆炸,操作步骤繁琐,不适合放大合成,现已基本被淘汰。

收稿日期: 2010-01-19; 修回日期: 2010-03-25

作者简介: 廖林泉(1975-),高级工程师,博士研究生,从事固体推进剂研究。e-mail: liaolinquan204@126.com

硝酸-乙酸酐硝化液硝化法为 Manser G E 等^[5]于 1993 年提出的 NIMMO 合成新工艺, 该方法具体为: 在冰水浴中将发烟硝酸稀释为 95% 的溶液, 在不超过 10 °C 滴加到一定量的乙酸酐中, 冷却后强烈搅拌下加入盛有 HMMO 与三氯甲烷的反应器中, 控制反应温度不超过 0 °C, 然后用稀 NaHCO₃ 溶液洗涤至水层澄清, 静置分离后用无水 MgSO₄ 干燥, 最后减压浓缩抽除溶剂后即得到 NIMMO, 目标物的收率达 60% 左右。硝酸-乙酸酐硝化液硝化法是目前实际生产过程中较为成熟的工艺, 但该工艺要需用发烟硝酸, 对操作人员易造成较大伤害, 同时也带来较大的环境污染。

五氧化二氮硝化法^[6-8]是近年来发展的新型绿色 NIMMO 合成方法。Pau L 等^[6]于 1992 年发明了二氯甲烷体系中以五氧化二氮硝化 HMMO 制备 NIMMO 的方法, 以五氧化二氮为硝化剂、二氯甲烷为溶剂室温下几分钟内即可完成 NIMMO 的制备, 该方法在一个连续化的反应装置中几乎定量地形成 NIMMO, 产率达 95% ~ 97%, 纯度高达 99%。五氧化二氮硝化法具有反应温度易于控制、反应放热量小、反应速度快、硝化选择性高、主产物收率高、产物分离简单等特点, 有利于实现 NIMMO 单体的廉价、绿色、安全大规模制造。莫洪昌等^[7]也对 NIMMO 单体的制备方法进行了系列研究, 研究结果证实了上述结论, 认为五氧化二氮硝化法反应温和、选择性强, 有利于实现 NIMMO 的绿色制备, 其具体合成路线见 Scheme 1。



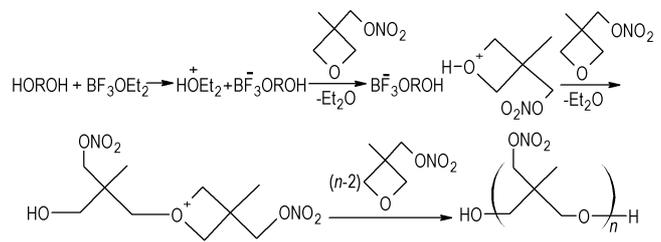
Scheme 1 N₂O₅ synthesis of NIMMO

利用五氧化二氮硝化法, 英国帝国化学工业公司 (ICI) 炸药子公司与英国防卫评估与研究机构 (DERA) 联合采用流动反应器硝化技术进行了 NIMMO 单体合成扩试^[9], 反应器并流型设计, 配制好的 N₂O₅-CH₂Cl₂ 与 HMMO-CH₂Cl₂ 溶液由贮槽通过双活塞泵计量同时进入反应器, 在并流状态下反应, 通过严格控制物料在反应器中的停留时间和反应放热来抑制副反应, 反应完毕后立即进入中和釜中和、洗涤, 由分离器分离出 NIMMO-CH₂Cl₂ 溶液, 干燥浓缩或蒸馏提存即得 NIMMO 单体。该方法流动反应器中瞬时物料量小、瞬时反应瞬时出料、温度易控、产物不易被深度硝化, 具有很高的反应安全性和较好的应用前景。

上述五氧化二氮硝化法中需用二氯甲烷等氯代烷烃作为溶剂, 而这类溶剂均为有毒试剂, 且易于挥发, 会产生一定的空气污染, 甚至破坏臭氧层。因此, Farncomb R E 等^[10]提出利用超临界二氧化碳(液态)为溶剂取代传统的二氯甲烷, 硝化完毕后只需升温或降低压力即可除去主产物中残留的二氧化碳, 该方法合成 NIMMO 单体产率可达 90% 以上。该方法的优点为安全、无污染、分离简便、溶剂可循环利用, 但该方法同时也存在需求压强较高 ($p \geq 14$ MPa)、反应温度过低 ($T \leq 0$ °C)、对设备要求相对较高等缺点。

2.2 PNIMMO 聚合物的合成

PNIMMO 聚合物主要是通过含能单体 NIMMO 均聚得到, 早在 1983 年 Manser G E 等^[3]即首次由 NIMMO 聚合而制备 PNIMMO, 并开始了这种含能粘合剂的研究。传统的聚合方法为活性链端聚合, 以二醇作引发剂、Lewis 酸作催化剂低温下 NIMMO 单体通过阳离子开环聚合反应而得两官能度的 PNIMMO 预聚物^[11-12], 聚合物长链分子具有端羟基。若 NIMMO 的聚合过程引发剂采用三元醇, 可制得三官能度的 PNIMMO 粘合剂。NIMMO 在 1,4-丁二醇与醚合三氟化硼共同作用下的聚合机理见 Scheme 2。

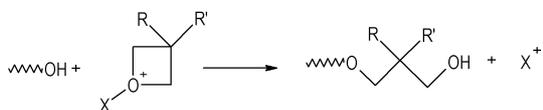


Scheme 2 Polymerization mechanism of NIMMO affected by 1,4-butadiene and BF₃OEt₂

上述传统聚合反应的特点是反应的活性中间体为逐步增长的活性聚合物分子链, 反应中由此活性中间体进攻单体分子。该方法合成 PNIMMO 存在引发剂不易于快速而完全地被合并到聚合物分子结构中、最终产物分子量难以控制、性能重现性差等缺点, 难以得到性能理想的共聚物。

Wardle R B 等报道了一种更好的 PNIMMO 活性单体聚合法, 采用活性单体聚合催化剂, 使聚合过程中单体分子成为活性中间体, 其基本原理^[13]是利用生成的端羟基聚合物(中间体)的伯羟基再次进攻活化的环氧四元活性单体, 从而完成链增长过程并保证引发剂能迅速完全地进入聚合链。该聚合反应可以在常温下进行, 所用催化剂和引发剂均为常用试剂, 最终产

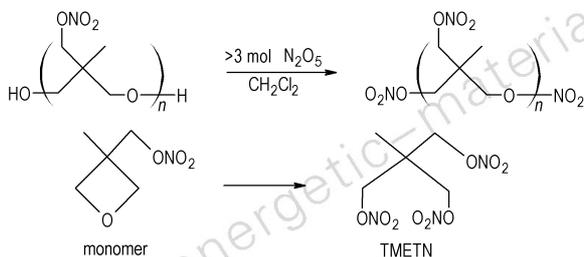
物的分子量也易于控制,且避免出现高活性的阳离子物质,有效克服了传统活性链端聚合法的优点,可制得较高质量的产品。PNIMMO 活性单体聚合法链增长过程见 Scheme 3。



Scheme 3 Chain-lengthening of PNIMMO with activated monomer mechanism

英国 ICI 炸药子公司^[9]早在 1991 年已设计了工业规模的生产线用来合成 PNIMMO (批产量为 3 kg),目前已能生产 PNIMMO 的系列产品,从低分子量的线形预聚物到高分子量的支化聚合物,年生产能力在 500 kg 以上。但是,由于工业级的 PNIMMO 中含有 5% ~ 10% 的 NIMMO 环状四聚体较难分离,在很大程度上降低了 PNIMMO 聚合物的分子量和官能度^[14]。

近年来,英国 DERA 开展了一系列新型增塑剂 PNIMMO 低聚物的合成研究,先后合成了 NIMMO 环状四聚体增塑剂和含 1 ~ 10 个 NIMMO 单元的线性齐聚物^[14]。研究发现,NIMMO 环状四聚体对含能粘合剂的增塑效果不好,且 T_g 较高; PNIMMO 线性低聚物的 T_g 较环状四聚体低,但其产物中含有难以分离的 NIMMO 单体,且其分子结构中的端羟基可与异氰酸酯等交联剂发生反应,不宜直接用作增塑剂。DERA 的研究人员在 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 下用 N_2O_5 硝化 PNIMMO 线性低聚物使其端羟基转化为硝酸酯基,过量的 N_2O_5 将其中的 NIMMO 单体转化为三羟甲基乙烷三硝酸酯 (TMETN) (目前将 TMETN 分离尚存在一定的困难),其反应示意图见 Scheme 4。



Scheme 4 Nitric acid esterification of linear low molecular PNIMMO

2.3 NIMMO 单体及其聚合物的性能

NIMMO 单体分子式为 $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$, 常温下为淡黄色液体,不溶于水,易溶于三氯甲烷等有机溶剂,DSC

法测试玻璃化转变温度 T_g 约为 $-19\text{ }^\circ\text{C}$, 分解峰温为 $202.7\text{ }^\circ\text{C}$, 是一种热稳定性较好的含能化合物,其分解产物主要包括 N_2 、 $-\text{NO}_2$ 及 $-\text{CH}_3$ 等基团,分解反应放热约 $191\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[15]。

PNIMMO 聚合物常温下为淡黄色粘稠液体,不溶于水,可溶于二氯甲烷、三氯甲烷等有机溶剂。二官能度和三官能度的 PNIMMO 均具有较好的真空稳定性及较低的撞击感度,为非爆炸性物质,与相似的增塑剂之间相容性良好,加热条件下易与异氰酸酯发生交联反应;一般来讲,二官能度的 PNIMMO 的相对分子量较高,分子量分布也较窄^[14]。二官能度的 PNIMMO 玻璃化转变温度 T_g 为 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (DSC 法),内能为 $818\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$,分解热 $1164\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$,分解峰温 $187\text{ }^\circ\text{C}$ (DSC, $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$),表观活化能 $164.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (DSC 结果)。表 1 列出了二官能度和三官能度的 PNIMMO 的基本性能^[14-16]。

表 1 二官能度和三官能度 PNIMMO 的基本性能^[14-16]

Table 1 Characteristics of bifunctional and trifunctional PNIMMO

parameter	bifunctional PNIMMO	trifunctional PNIMMO
M_w	17000	6500
M_n	12500	4200
M_w/M_n	1.36	1.55
f_a	≤ 2	≤ 3
$T_p/^\circ\text{C}$ (DSC, $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	187	184
vacuum invariability	stable	stable
impact sensitivity	insensitive	insensitive
recommendatory condensate	N-100	MDI
$T_g/^\circ\text{C}$	-30	-35

Note: f_a is function amount; T_p is decomposition temperature; T_g is vitrification temperature.

英国 DERA 对 PNIMMO 的降解性能和贮存寿命进行了研究,发现 PNIMMO 会缓慢分解放出气体,在实际存贮和应用时需添加少量的二苯胺或 2-硝基二苯胺等热稳定剂^[14]。研究表明,PNIMMO 的分解无自催化现象,属一级反应,遵守 Arrhenius 温度相关关系,表观活化能的大小取决于硝酸酯键的断裂情况,在较宽的温度范围内与温度无关。

英国 DERA 近年来对含能粘合剂的研究主要集中于 PNIMMO 和 PGN^[17-18],澳大利亚国防组织对 PNIMMO、PGN 两种聚合物及其固化后的产物进行了性能表征^[19],其自身性能见表 2,交联固化后的理化性能见表 3。

表 2 PNIMMO 和 PGN 粘合剂的理化性能^[17-19]

Table 2 Characteristics of PNIMMO and PGN

parameter	PNIMMO	PGN
$\rho/g \cdot cm^{-3}$	1.46	1.26
$Q/kJ \cdot kg^{-1}$	2661	818
$T_g/^\circ C$	-32	-30
$\Delta_f H/kJ \cdot kg^{-1}$	-1193.6	-285.6
$T_i/^\circ C$	170	165
oxygen balance	-60.5	-60.5
$T_p/^\circ C$	210	220
mass-loss (130 °C) /%	5.9	8.2
impact sensitivity /J	140	140
friction sensitivity/N	>360	>360

Note: ρ is density; Q is explosion heat; $\Delta_f H$ is enthalpy of formation; T_i is ignition temperature.

表 3 PNIMMO 和 PGN 固化后胶片性能

Table 3 Characteristics of films solidified by PNIMMO and PGN

film	vacuum		$T_g/^\circ C$	$T_p/^\circ C$	mass loss /%	$T_i/^\circ C$
	rigidity /MPa	invariability (100 °C/40 h) /mL · g ⁻¹				
HTPB/IPDI/N-100	56.3	0.14	-88	>465	8.1(305 °C)	400
polyNIMMO/N-100	48.3	0.89	-28	185	11.1(220 °C)	177
polyGN/IPDI/N-100	36.7	0.93	-23.4	195	17.4(235 °C)	163

从表 3 可看出,交联固化后,PNIMMO 体系胶片的强度(力学性能)及其感度性能(安全性能)均介于 HTPB 体系与 PGN 体系之间。

莫洪昌等^[20]研究表明,PNIMMO 与多官能度异氰酸酯固化剂 N-100 有很好的混溶性,在 50 ~ 60 °C 能够进行平稳的固化反应,胶片的力学性能优良,室温(+20 °C)下的力学性能:抗拉强度 $\delta_m = 3.5 \sim 3.7$ MPa, $\varepsilon_m = 260\% \sim 280\%$ 。

考虑到 HTPB 体系的低能量特性、PGN 体系易降解老化特性,PNIMMO 为最佳粘合剂体系。PNIMMO 与高能氧化剂、金属燃料、含能增塑剂等组成的混合体系可以采用多官能度异氰酸酯进行化学交联,形成高能氧化剂颗粒为分散相、高分子粘合剂为连续相的高能复合材料,可为高能低感推进剂提供技术支撑。

3 PNIMMO 聚合物的应用研究进展

鉴于 PNIMMO 优异的理化特性,该聚合物在火炸药中具有广阔的应用前景,世界上多个国家均开展了 PNIMMO 的应用研究。总体来说,PNIMMO 应用研究主要包括两个方向:一是将 PNIMMO 用作粘

剂,另一则是将 PNIMMO 低聚物用作增塑剂。

3.1 PNIMMO 聚合物作为粘合剂的应用

以 PNIMMO 作为粘合剂应用,目前研究较多的是用于高能 LOVA 发射药、高能 PBX 炸药方面,其应用过程基本原理是利用 PNIMMO 的类橡胶特性钝化奥克托今(HMX)、黑索今(RDX)等。发射药、炸药配方中采用的 PNIMMO 含能粘合剂,其能量指标固定时可含能填料的用量降至最低,从而从本质上降低了配方的感度特性。

英国 ICI 公司将 PNIMMO 引入到 LOVA 发射药配方中进行了研究^[21],并通过了 120 mm 线膛炮射击试验。研究发现,虽然该 LOVA 发射药配方在密闭爆发器试验中压力指数为 1.23 ~ 1.27,但在实际火炮射击时表观压力指数接近于 1,大大低于密闭爆发器测试结果,并在射击压力范围内保持不变;该发射药火药力明显高于常规发射药,火药力提高幅度约 1230 ~ 1300 kJ · kg⁻¹,火焰温度约为 3040 ~ 3359 K,比常规发射药低约 400 K。

英国 DERA 以 PNIMMO 为粘合剂开发了一种塑性炸药(PBX)K——CPX413(PNIMMO/HMX/3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)/增塑剂)^[22-23],该炸药能够完全达到 B 炸药(RDX/TNT 60/40)的性能指标。

鉴于其本身理化特性,PNIMMO 作为火炸药的粘合剂尚需进一步降低其玻璃化温度。近几年,英国综合考察了多种增塑剂对 PNIMMO 粘合剂的增塑效果^[24],发现具有较高扩散速率的增塑剂均能有效降低其玻璃化转变温度,但同时也出现了增塑剂迁移等问题。

3.2 PNIMMO 低聚物作为增塑剂的应用

为了进一步改善 PNIMMO 粘合剂体系的低温力学性能,有效降低其玻璃化转变温度,并避免出现增塑剂迁移的问题,英国 DERA 设计并研究了低聚物 PNIMMO 作为增塑剂的方法^[25-26],并取得了良好的效果。

英国 DERA 最初研究了一种 NIMMO 的环状四聚体增塑剂,但研究发现,该化合物增塑效果不好,且增塑后 T_g 仍较高。DERA 进一步开展了含 1 ~ 10 各单元的 PNIMMO 线性齐聚物研究,研究发现,对 PNIMMO 线性低聚物的端羟基进行适当的硝酸酯化后,将其用作 PNIMMO 硝酸酯类高聚物粘合剂的增塑剂,除了起到普通增塑剂的作用外,根据结构相似相容原则,增塑剂与粘合剂之间还具有良好的物理化学相容性,有利于减少增塑剂的迁移,同时也能提高配方体系的氧平衡。

另外, NIMMO 单体在火炸药中也有一定的用途。屈红翔等^[27]采用 NIMMO 对叠氮含能粘合剂进行了改性研究, 结果发现改性后的粘合剂与硝酸酯增塑剂的混溶性得到了极大的改善, 为更高性能固体推进剂研制奠定了基础。

4 结束语

PNIMMO 聚合物具有较高的能量特性、较好的热稳定性和优良的感度特性, 是近年发展起来的技术相对成熟、具有明显发展潜力的新型含能粘合剂之一。鉴于目前 PNIMMO 的合成及应用研究现状, 笔者提出以下几点可能的研究方向:

(1) 目前迫切需要开展 PNIMMO 的合成技术研究及合成放大技术研究, 以获得性能稳定、价格适中的 PNIMMO 材料。

(2) 开展 PNIMMO 作为粘合剂、增塑剂等, 在固体推进剂、高能炸药以及高性能发射药中的应用研究, 为高性能不敏感弹药的发展提供技术支撑。

(3) 开展 PNIMMO 的性能改进技术研究, 例如将 NIMMO 与 A3、TMETN、GN 等共聚以获得低温力学性能更为优异、能量水平更高的新型含能材料。

参考文献:

- [1] Bunyan P F. A study of the thermal decomposition of polyGLYN [C] // Int. Symp. on Ener. Mate. Tech. Proc. Phoenix, Arizona, USA: ADPA, 1995.
- [2] Leeming W B H. An investigation into polyGLYN cure stability [C] // 27th Ann. Conf. ICT, Karlsruhe, Germany: Fraunhofer Institute of Chemische Technologie, 1999.
- [3] Manser G E. Cationic polymerization; US 4393199[P]. 1983.
- [4] Talukder M A H, Lindsay G A. Synthesis and the preliminary analysis of block copolymers of 3, 3'-bis(azidomethyl)-oxetane and 3-nitratomethyl-3-methyloxetane [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1990, 28: 2393-2401.
- [5] Manser G E, Hajik R M. Method of synthesizing nitratomethyl oxetanes; US 5214166[P]. 1993.
- [6] Paul N C, Millar R W, Golding P. Preparation of nitratomethyl-substituted cyclic esters; US 5145974[P]. 1992.
- [7] 莫洪昌, 甘孝贤. 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷的合成及表征 [J]. *火炸药学报*, 2006, 29(6): 58-60.
MO Hong-chang, GAN Xiao-xian. Synthesis and characterization of 3-nitratomethyl-3-methyl oxetane [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(6): 58-60.
- [8] Colclough M E, Desai H, Millar R W, et al. Energetic polymers as binders in composite propellants and explosives [J]. *Polymer for Advanced Technologies*, 1994, 5: 554-560.
- [9] Golding P, Millar R W, Paul N C, et al. Unexpected behaviour of certain aziridines and azetidines upon reaction with dinitrogen pentoxide [J]. *Tetrahedron Letters*, 1991, 32(37): 4985-4988.
- [10] Farncomb R E, Naufflett G W. Innovative polymer processing in carbon dioxide [J]. *Waste Management (Oxford)* 1997, 17(2/3): 123-127.
- [11] Wardle R B, Hinshaw J C. Cationic polymerization of cyclic ethers; US 4988797[P]. 1991.
- [12] Rose J B. Cationic polymerization of oxacyclobutanes [J]. *J Chem Soc*, 1956(1): 542-546.
- [13] Wardle R B, Hinshaw J C, Edwards W W. Improvements in the producibility and reproducibility of polyoxetane prepolymers and thermoplastic elastomers [C] // International Symposium on Compatibility of Plastics and Other Materials With Explosives, Propellants, Pyrotechnics and Processing of Explosives, Propellants, Ingredients. San Diego, CA, April, D-1, 1991.
- [14] Provatas A. Energetic polymers and plasticisers for explosive formulations - A review of recent advances. DSTO-TR-0966 [R], 10-11, 29.
- [15] Provatas A. Weapons systems division [R]. Aeronautical and Maritime, Research Laboratory, 2000.
- [16] Arber A, Bagg G, Colclough E, et al. Novel energetic polymers prepared using dinitrogen pentoxide chemistry [C] // 21st Int. Ann. Conf. ICT. Karlsruhe, 1990, 3-1-3-10.
- [17] Colclough M E, Paul N C, Desai H, et al. DRA approaches to new energetic binders [C] // 6th International Gun Propellant & Propulsion Symposium. Parsippany, NJ, USA. 1994.
- [18] Jin R C, Jin S K, Young G C. An improved method of poly(NIMMO) and PGN prepolymers [C] // Int. Symp. on Ener. Mate. Tech. Proc. Phoenix. Arizona: ADPA, 1995.
- [19] Provatas A. Characterization and polymerization studies of energetic binders. DSTO-TR-1171 [R].
- [20] 莫洪昌, 甘孝贤, 邢颖, 等. 含能黏合剂 PNIMMO 的合成与性能 [J]. *火炸药学报*, 2008, 31(5): 24-27.
MO Hong-chang, GAN Xiao-xian, XING Ying, et al. Synthesis and properties of energetic binder PNIMMO [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(5): 24-27.
- [21] Leach C, Debenham D. Advanced in polyNIMMO composite gun propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1998(23): 313-316.
- [22] Debenham D F, Leeming W B H, Marshau E J. Application of poly(NIMMO) in composite gun propellants [C] // Proceedings of the Joint International Symposium on Energetic Materials Technology. San Diego, USA, 1991.
- [23] Cumming A S. Characteristics of novel United Kingdom energetic materials [J]. *Energetic Materials Technology*, 1995, 165: 68-74.
- [24] Leach C, Flower P, Hollands R, et al. Plasticisers in energetic materials formulations [C] // 29th International Conference of ICT. Karlsruhe, 1998: 2-1-2-12.
- [25] Bunyan P, Cunliffe A, Honey P. Plasticisers for new energetic binders [D]. DERA, Fort Halstead, Sevenoaks, Kent TN14 7BP, UK, 86-1-86-14.
- [26] Arthur P. Characterization and polymerization studies of energetic binders. DSTO-TR-1171 [R]. Fishermans Bend Victoria: DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory, 2001: 36-37.
- [27] 屈红翔, 冯增国, 于永忠, 等. 3, 3-双(叠氮甲基)环氧丁烷与 3-硝酸酯甲基-3-甲基环氧丁烷共聚醚的合成及性能研究 [J]. *高分子学报*, 1999(4): 486-489.
QU Hong-xiang, FENG Zeng-guo, YU Yong-zhong, et al. Synthesis and properties of the copolyether of 3, 3-bis(azidomethyl) oxetane and 3-nitratomethyl-3-methyloxetane [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 1999(4): 486-489.

Review on Synthesis, Properties and Applications of NIMMO and its Polymer

LIAO Lin-quan^{1,2}, ZHENG Ya¹, LI Ji-zhen²

(1. College of Astronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The synthesis, properties and applications of 3-nitatomethyl-3-methyl oxetane (NIMMO) and its polymer (PNIMMO) are reviewed. With high energy, satisfied thermal stability and low mechanical sensitivity, PNIMMO can be used as a mature energetic binder in polymer bonded explosive (PBX), low vulnerability (LOVA) propellants and solid propellants. The low molecular weight linear polymers of PNIMMO can improve the mechanics characteristics of the binder system of PNIMMO in the condition of low temperature as plasticizer.

Key words: polymer chemistry; energetic materials; energetic binder; 3-nitatomethyl-3-methyl oxetane (NIMMO)

CLC number: TJ55; O63

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.026