

# 活性聚合法合成含能聚合物的研究进展

葛震<sup>1</sup>, 罗运军<sup>1</sup>, 李国平<sup>1</sup>, 阎斌<sup>2</sup>, 赵芦奎<sup>2</sup>

(1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081; 2. 山西北方兴安化学工业有限公司, 山西 太原 030008)

**摘要:**综述了活性聚合法合成含能聚合物的研究发展状况, 主要介绍了活性聚合法合成含能聚合物的反应机理及性质。指出活性阳离子聚合法仍是一段时间内研究的重点, 并对其今后的研究进行了展望。

**关键词:**有机化学; 活性聚合; 活性阳离子聚合; 含能聚合物; 合成; 进展

**中图分类号:** Tj55; TQ203.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1007-7812(2011)04-0057-05

## Progress of Study in Synthesis of Energetic Polymer by Living Polymerization

GE Zhen<sup>1</sup>, LUO Yun-jun<sup>1</sup>, LI Guo-ping<sup>1</sup>, YAN Bin<sup>2</sup>, ZHAO Lu-kui<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Shanxi Beifang Xingan Chemical Industrial Co., Ltd., Taiyuan 030008, China)

**Abstract:** The development of synthesizing energetic polymer by living polymerization was reviewed. The reaction mechanism and the properties of energetic polymers synthesized by living polymerization were mainly introduced. The study of cation living polymerization was still thought as emphasis in some periods. The future study about energetic polymer was prospected.

**Key words:** organic chemistry; living polymerization; cation living polymerization; energetic polymer; synthesis; progress

## 引 言

合成含能聚合物的单体多是各种氧杂环小分子, 因此含能聚合物的合成方法主要是开环聚合法。而活性聚合技术是氧杂环小分子开环聚合合成含能聚合物的的重要手段。自从 Szwarc 在 1956 年提出活性聚合的概念以来<sup>[1-2]</sup>, 活性聚合成为日益活跃的研究主题。活性聚合以其优异的对聚合产物的相对分子质量、相对分子质量分布、序列结构的控制能力而受到重视, 是合成各种新型高分子材料和进行高分子合成分子设计的主要手段。根据引发机理的不同, 活性聚合分为活性阳离子聚合、活性阴离子聚合、活性配位聚合、活性自由基聚合等<sup>[3]</sup>。目前, 在合成火炸药用含能聚合物方法中, 使用最为广泛的是活性阳离子聚合法。

本文着重介绍采用活性聚合法合成叠氮类聚合物、硝酸酯类聚合物、二氟氨基类聚合物等含能

聚合物的国内外研究进展。

## 1 活性聚合法合成含能预聚物

### 1.1 活性阴离子聚合

阴离子聚合是开发最早、发展最为完善的活性可控聚合技术, 采用该方法成功获得了单分散聚合物、预定结构和序列的嵌段共聚物和接枝共聚物。但阴离子聚合反应条件苛刻, 可聚合的单体少, 故其应用受到了限制<sup>[3]</sup>。

在氧杂环小分子的阴离子聚合反应中所得聚合物的相对分子质量非常低, 其原因是氧杂环小分子的阴离子增长反应的反应性较低, 以及存在向单体的链转移反应。对氧丁环单体来说, 向单体的链转移反应尤其显著。由于阴离子聚合氧丁环单体反应中, 存在向单体的链转移, 链转移的结果产生了丙烯基或烯丙基端基, 增加了体系中聚合物链的数目, 使相对分子质量降低、分布变宽<sup>[4]</sup>。故此氧杂

收稿日期: 2011-04-13; 修回日期: 2011-04-22

基金项目: 武器装备预研基金项目(9140C3503141006)

作者简介: 葛震(1976—), 男, 博士, 副研究员, 从事高分子及含能材料研究。

环小分子开环聚合合成含能预聚物现在多不采用活性阴离子聚合法。

## 1.2 活性阳离子聚合

目前,氧杂环小分子合成含能预聚物主要是通过活性阳离子聚合法。可用于引发氧杂环单体活性阳离子聚合的引发体系主要有以下 4 类:质子酸(主要是指强质子酸,如三氟乙酸和三氟甲磺酸等);Lewis 酸(主要包括  $\text{BF}_3$ 、 $\text{SnCl}_4$  等),绝大多数 Lewis 酸催化剂引发氧杂环单体聚合活性较低,必须加入促进剂(助引发剂)才能促使氧杂环单体开环形成正离子,即这类催化剂要与水或其他质子给体一起作用才能引发环氧化物的聚合;碳正离子;复合引发体系(主要是由以上 3 种引发剂的复合所构成的,如 Lewis 酸 + 质子给体: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ /醇, $\text{PF}_5/\text{H}_2\text{O}$  等;Lewis 酸 + 碳阳离子给体:对二(2-氯异丙基)苯(DCC)/六氟化锑酸银(ASF))等。除上述 4 种引发体系以外,近来又发展了一些其他引发体系,如  $\text{HBF}_4$ ,三氟甲磺酸酐,三氟甲基磺酸酯,螺环苯并噻咯/醇等。

### 1.2.1 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ /醇引发的活性阳离子聚合

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ /醇是含能氧杂环单体的阳离子开环聚合使用最多的引发体系。 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ /醇引发含能氧杂环单体的阳离子开环聚合机理为:首先聚合通过  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  提供给含能氧杂环单体质子,之后质子化的含能氧杂环单体再与其他单体反应实现链增长,最后聚合物长链与醇发生链终止反应生成端羟基含能预聚物。含能预聚物的相对分子质量调节可通过改变单体和 Lewis 酸的比例来实现。

Cheradame 等人研究了  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ /乙二醇引发 3,3-二叠氮甲基氧丁环(BAMO)的聚合<sup>[5-6]</sup>。结果发现,聚合时引发剂的浓度比较高,若引发剂浓度低于某一值时,不会发生开环聚合反应。他们认为这是由于叠氮基和活性中心生成了络合物所致。所合成的聚合物平均官能度接近于 2,说明聚合反应是按照活性单体聚合机理进行的。BAMO 均聚物的聚合度可通过助引发剂用量进行调节。该聚合反应若采用本体聚合会发生爆炸,溶液聚合方法安全,通常以氯代烷烃作为反应介质。

Manser 等人<sup>[7]</sup>详细研究了各种含能氧杂环小分子单体在  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ /丁二醇引发体系中的共聚行为,测定了其竞聚率,发现反应活性顺序为:3-辛氧基氧杂丁环(OMMO) > 3,3-双(乙氧甲基)氧杂丁环(BEMO) > 3,3-二溴甲基氧杂丁环(BBMO) > 环氧丁烷 > 3-甲硝胺甲基-3-甲基氧杂丁环(MNAMMO) > 3-叠氮甲基-3-甲基氧杂丁环(AM-

MO) > 3-硝氧甲基-3-甲基氧杂丁环(NIMMO) > BAMO > 3,3-二硝氧甲基氧杂丁环(BNMMO) > 四氢呋喃(THF) > 3-叠氮基氧杂丁环(AZOX)。

李娜等人<sup>[8]</sup>以  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ /丁二醇作为引发体系,以 AMMO 为单体, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  为溶剂,按活性阳离子开环聚合机理,合成了 AMMO 的均聚物 PAMMO。结果发现,当  $n(\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}) : n(\text{BDO}) = 0.3 : 1.0$  时,AMMO 的聚合程度很小;当  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  用量过大时,PAMMO 的实测相对分子质量和羟值与理论值相去甚远,说明聚合反应失控。当  $n(\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}) : n(\text{BDO}) = 0.50 : 1.00$  时,PAMMO 的实测相对分子质量和羟值与理论值最接近,有利于控制聚合反应。

### 1.2.2 螺环苯并噻咯引发的活性阳离子聚合

1992 年 Chien 等人<sup>[9]</sup>用螺环苯并噻咯引发 NIMMO、AMMO、BAMO 和 BEMO 等单体进行阳离子开环聚合,用<sup>31</sup>P NMR 研究发现了聚合遵循活性链机理:螺环苯并噻咯和单体首先生成  $\text{Si}^- - \text{O}^+$  三级氧翁离子对,之后另一个单体的氧原子进攻氧翁环上  $\alpha$  位的碳原子,导致氧翁离子开环,生成一端为三级氧翁离子和另一端为引发剂的活性链结构。重复上述反应分子链不断增长。链转移有分子间和分子内两种形式。分子间链转移导致分子链的枝化,而分子内链转移的结果是生成大环状醚。根据单体的反应活性不同,聚合反应一般在  $-15 \sim 25^\circ\text{C}$  下进行。少量水的存在有助于聚合反应。随聚合温度的升高,水的影响逐渐减弱。同时他们还发现,单体的转化率随反应时间的增加而提高。单体的聚合活性顺序为: BEMO > AMMO > NIMMO > BAMO。

### 1.2.3 对二(2-氯异丙基)苯(DCC)/六氟化锑酸银(ASF)引发的活性阳离子聚合

对二(2-氯异丙基)苯(DCC)/六氟化锑酸银(ASF)引发的活性阳离子聚合机理如图 1 所示。DCC 和六氟化锑酸银先生成碳阳离子对,然后和单体形成三级氧翁离子作为增长活性种。在很低的温度下,三级氧翁离子有可能变成碳阳离子,作为增长活性种。

Manser<sup>[10]</sup>和 Tlukder<sup>[11]</sup>分别研究了对二(2-氯异丙基)苯(DCC)/六氟化锑酸银(ASF)引发 BAMO、NIMMO、AMMO、BNMMO 和 BEMO 的均聚和共聚,但二人研究的结论不同。Manser 认为聚合反应必须在  $-80^\circ\text{C}$  以下进行,在  $-80^\circ\text{C}$  以上 DCC 本身会迅速发生均聚,起不到催化作用。即使在  $-85^\circ\text{C}$  下聚合,也只有 30% 的 DCC 起到催化作用,因而得到的聚合物相对分子质量比预期高许

多,但相对分子质量分布窄,聚合速度很快,在 5min 之内完成,引发剂浓度和单体的加入方式对聚合影响很大。Tlukder 在  $-70^{\circ}\text{C}$  顺序引发 NIMMO 和 BAMO 聚合得到了 BAMO-NIMMO-BAMO 嵌段共聚物,聚合完成需要 3 h。聚合物相对分子质量比预期大的多,他认为是发生了交联导致相对分子质量增大。这种聚合体系的一大不足是聚合后六氟化锑酸银 (ASF) 的除去很困难。

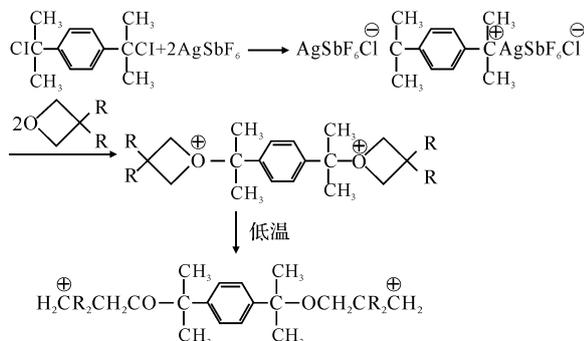


图 1 对二(2-氯异丙基)苯(DCC)/六氟化锑酸银 (ASF) 引发的聚合机理

Fig. 1 Polymerization mechanism of DCC and ASF

#### 1.2.4 HBF<sub>4</sub>/醇复合引发体系引发的活性阳离子聚合

Desai 等人<sup>[12]</sup>使用 HBF<sub>4</sub>/醇复合引发体系合成了 PGLYN 和 PNIMMO。聚合遵循活性阳离子聚合机理,聚合物的相对分子质量可通过调节醇的用量进行控制。使用二元醇和三元醇作为助引发剂可分别得到末端羟基官能度为 2 和 3 的聚合物。研究发现,通过严格控制聚合工艺条件,可使聚合从有利于环醚的“活性链端机理”(ACE)转向“活性单体机理”(AMM),使生成的端羟基遥爪型聚合物具有窄的相对分子质量分布,且粗产品中几乎不含低聚物和单体。因此利用这种方法,在单体浓度很低时无需对产品进行纯化处理。

## 2 活性聚合法合成含能弹性体

目前,含能热塑性弹性体 (ETPE) 的合成主要有 3 种方法:(1)官能团预聚体法;(2)活性顺序聚合法;(3)大分子引发剂法。

### 2.1 活性顺序聚合法

活性顺序聚合法合成 ETPE 主要是采用活性聚合方法,该方法是指依次加入不同的单体进行聚合,或者用双官能度的引发剂引发软段单体进行聚合,生成两端为聚合活性点的软段,然后再加入硬段单体进行聚合,生成有序结构的嵌段共聚物,

即 ETPE。

原则上所有活性聚合方法都可用于含能嵌段共聚物即 ETPE 的合成,但由于目前聚合所用单体多是环状醚类化合物,如 AMMO、BAMO、NIMMO、GLYN 等,因此获得广泛应用的仍是活性阳离子顺序聚合法。合成三嵌段共聚物有两条路线<sup>[13]</sup>:(1)用单官能度引发剂引发单体 A 开环聚合,单体 A 消耗完后,形成硬段 A,加入另一种单体 B 继续聚合,直至单体 B 消耗完,形成软段 B,接着再加入单体 A 开环聚合,最终形成 A-B-A 三嵌段共聚物;(2)用双官能度引发剂引发单体开环聚合,单体 B 消耗完后,形成两端带有聚合活性种的软段 B,引发另一种单体 A 聚合,形成 A-B-A 三嵌段共聚物。由于路线 1 在聚合过程中,需要相继两次除去未反应的单体 A 和单体 B,而路线 2 只需一次除去未反应的单体 B,工艺相对简单,多采用路线 2。

Manser 等人<sup>[14]</sup>利用 BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O/BDO 引发体系,通过活性顺序引发不同环氧丁烷单体 BEMO、BAMO 和 AMMO,制备出 BEMO-BAMO/AMMO-BEMO、BEMO-AMMO-BEMO 和 BEMO-BMOMO/BAMO-BEMO 等三嵌段含能热塑性弹性体,得到的三嵌段含能热塑性弹性体的熔点为  $86^{\circ}\text{C}$ ,DSC 测试其玻璃化转变温度为  $-53^{\circ}\text{C}$ ,GPC 给出的数均相对分子质量约为 43 000。

Hsiue H J 等人<sup>[15-17]</sup>研究了活性阳离子顺序聚合制备 ETPE 的方法。分别使用本体聚合法和溶液聚合法,以三氟甲基磺酸酐为双官能度活性阳离子开环聚合引发剂,首先引发四氢呋喃 (THF) 聚合,同时产生两个链末端阳离子活性种,进而再分别引发不同的环氧丁烷含能单体,如 BAMO、AMMO 和 NMMO 等进行活性顺序聚合合成了 ETPE。ETPE 的相对分子质量通过反应条件的控制是可以调节的,其相对分子质量为 12 000 ~ 66 000,分散度为 1.1~1.4,表明聚合物增长链是活性的,聚合反应为活性聚合反应。

Talukder 等人<sup>[18]</sup>采用 *p*-双( $\alpha$ , $\alpha$ -二甲基氯甲基)苯(*p*-DCC)与六氟锑酸银 (AgSbF<sub>6</sub>) 预先反应所生成的碳阳离子活性中心,顺序引发 NMMO 和 BAMO,成功地实现了阳离子活性顺序聚合,得到 BAMO-NMMO-BAMO 为三嵌段共聚 ETPE。他们设计的 BAMO-NMMO-BAMO 三嵌段共聚 ETPE 数均相对分子质量  $M_n$  为 260 000,通过 GPC 实测  $M_n$  为 223 000, $M_w$  为 270 000,分散度  $M_w/M_n$  为 1.2。可见,采用 *p*-DCC 与 AgSbF<sub>6</sub> 反应所生成的碳阳离子活性中心,顺序引发 NMMO 和

BAMO 所得到的 BAMO-NMMO-BAMO 三嵌段共聚 ETPE, 具有相当低的相对分子质量分布, 并且相对分子质量设计值与实测值相符, 说明链增长的机理为活性阳离子机理。

## 2.2 大分子引发剂法

大分子引发剂法制备 ETPE 的研究始于 20 世纪 80 年代后期<sup>[19]</sup>, 它是一种制备结构规整嵌段共聚物的方法。这种方法采用无定形大分子作为弹性体的软段, 其末端带有特殊官能团, 能引发其他单体聚合, 目前所带官能团一般是羟基, 与共助引发剂协同作用, 可引发环状醚单体或内酯单体进行活性阳离子开环聚合, 形成结晶性嵌段作为弹性体的硬段。与活性顺序聚合法相比, 大分子引发剂法可选用的单体范围更广。活性顺序聚合法中两种单体必须能够用同一种引发剂引发聚合, 而大分子引发剂法则无此限制, 大分子引发剂可由活性自由基法、活性阳离子法和活性阴离子法来制备, 引发另一种单体聚合可采用与制备大分子引发剂截然不同的聚合方法。活性顺序聚合法的一个主要缺点在于一种单体聚合完成后, 除尽未聚合的单体是非常困难的, 易和第二种单体发生共聚, 造成第二种嵌段不纯, 影响性能。如 Chiu 等人<sup>[16]</sup>制备 BAMO-THF-BAMO 三嵌段共聚物时, 发现 BAMO 硬链段熔点只有二十几度, 远低于 BAMO 均聚物熔点(根据相对分子质量不同, BAMO 均聚物的熔融温度文献值为 80~95℃)。

Amplemann 等人<sup>[20]</sup>用 GAP/丁氧基锂作为大分子引发剂体系, 先引发 CMMPL(聚  $\alpha$ -氯甲基- $\alpha$ -甲基- $\beta$ -丙内酯)或 BMMPL(聚  $\alpha$ -溴甲基- $\alpha$ -甲基- $\beta$ -丙内酯)单体聚合生成 PCMMPL-GAP-PCMMPL 或 PBMMPL-GAP-PBMMPL 三嵌段共聚物, 然后在有机溶剂中进行叠氮化反应, 得到了 PAMMPL-GAP-PAMMPL 三嵌段共聚物。

Sreekumar Pisharath 研究小组<sup>[21]</sup>发表了 PBAMO-GAP-PBAMO 的合成研究。首先用端羟基 PECH/BF<sub>3</sub>·OMe<sub>2</sub> 共引发体系引发 BCMO 开环阳离子聚合, 生成 PBCMO-PECH-PBCMO 三嵌段共聚物, 之后再与 PBCMO-PECH-PBCMO 三嵌段共聚物和叠氮化钠反应, 生成 PBAMO-GAP-PBAMO 三嵌段 ETPE。

## 2.3 可控活性自由基聚合法

可控活性自由基聚合具有单体适用范围广、反应条件温和和分子设计能力强的独特优势。针对未来高能量密度材料对含能聚合物要求, 借助可控活性自由基聚合, 可将含能基团和各种功能组分集合

到同一大分子中, 真正实现分子水平上的材料分子设计。Khalifa Al-Kaabi 等人<sup>[22]</sup>合成出含有 GAP 的大分子自由基, 之后采用光引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合, 合成出 GAP-PMMA 热塑性弹性体。Matyjaszewski 等人<sup>[23]</sup>采用可控活性自由基聚合法进行了叠氮基取代乙烯基单体的聚合反应, 成功地使 3-叠氮丙基甲基丙烯酸酯发生 CRP 反应, 并与其他乙烯基单体发生了共聚, 制备出 AB 两嵌段 ETPE。Hua 等人<sup>[24]</sup>开展了烯丙基叠氮化物的可控活性自由基聚合研究, 发现在<sup>60</sup>Co  $\gamma$ 射线的照射下, 该叠氮化物能够与丙烯酸甲酯(MA)、苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)进行活性/可控聚合反应, 合成出的 ETPE 数均相对分子质量为 30 000 以上, 并认为该类 ETPE 可以作为含能黏合剂使用。

## 3 结束语

(1) 20 世纪 50 年代中期活性聚合技术的发展为高分子材料的分子设计, 合成结构和组成可控的聚合物提供了可能性。运用活性聚合技术制备含能聚合物已成为火炸药领域中受人瞩目的研究内容之一。活性聚合法已成为火炸药行业技术进步的重要支撑, 未来一段时期内活性聚合法仍旧是合成火炸药用含能聚合物的重要方法。

(2) 活性聚合反应为含能聚合物的设计、合成提供了强有力的手段, 目前在合成含能聚合物中广泛使用的活性聚合法仍然是活性阳离子聚合法。近年来发展的活性自由基聚合法是一种极有前途的活性聚合方法, 它具有可获得聚合产物结构确定、相对分子质量可控、相对分子质量分布窄等优点, 因此可以预见使用活性自由基聚合技术进行含能聚合物的合成研究将成为未来含能聚合物合成的研究热点。

### 参考文献:

- [1] Szwarc M. Living polymers[J]. Nature, 1956, 178: 1168-1169.
- [2] Szwarc M, Levy M, Milkovich R. Polymerization initiated by electron transfer to monomer. A new method of formation of block copolymers[J]. Journal of the American Chemical Society, 1956, 78: 2656-2657.
- [3] 张慰盛. 自由基活性聚合的进展[J]. 高分子通报, 1993(1): 29-33.  
ZHANG Wei-sheng. Development of living polymerization by free radical mechanism[J]. Chinese Polymer Bulletin, 1993(1): 29-33.

- [4] Penczek S, Cypryk M, Duda A, et al. Living ring-opening polymerizations of heterocyclic monomers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2007, 32: 247-282.
- [5] Cheradame H, Andreolety J P, Rousset E. Synthesis of polymers containing pseudohalide groups by cationic polymerization, 1. Homopolymerization of 3,3-bis(azidomethyl) oxetane and its copolymerization with 3-chloromethyl-3-(2,5,8-trioxadecyl) oxetane [J]. *Die Makromolekulare Chemie*, 1991, 192(4): 901-918.
- [6] Cheradame H, Andreolety J P, Rousset E. Synthesis of polymers containing pseudohalide groups by cationic polymerization, 2. Copolymerization of 3,3-bis(azidomethyl) oxetane substituted oxetanes containing azide groups [J]. *Die Makromolekulare Chemie*, 1991, 192(4): 919-933.
- [7] Manser G E. The development of energetic oxetane polymers [C]//The Proceedings of 21st ICT. Karlsruhe: ICT, 1991.
- [8] 李娜, 甘孝贤, 邢颖, 等. 含能粘合剂 PAMMO 的合成与性能研究[J]. *含能材料*, 2007, 15(1): 53-55.  
LI Na, GAN Xiao-xian, XING Ying, et al. Synthesis and property of energetic binder PAMMO[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2007, 15(1): 53-55.
- [9] Xu B P, Lin Y G, Chien J C W. Energetic ABA and (AB)<sub>n</sub> thermoplastic elastomers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 46(9): 1603-1611.
- [10] Manser G E, Fletcher R W, Shaw G C. High energetic binders, Summary report to office of naval research ONR N-0014-82-C-0800 [R]. Arlington, VA, 1984.
- [11] Lindsay G A, Talukder M A H, Nissan R A, et al. Energetic polyoxetane thermoplastic elastomers synthesis and characterization, ADA209612 [R]. Springfield: NTIS, 1988.
- [12] Desai H J, Cunliffe A V. Synthesis and characterization of  $\alpha, \omega$ -hydroxy and telechelic oligomers of 3,3-(nitratomethyl) methyl oxetane (NIMMO) and glycidyl nitrate (GLYN) [J]. *Polymer*, 1996, 37(15): 3461-3469.
- [13] Wardle R B. Method of producing thermoplastic elastomers having alternate crystalline structure for use as binders in high energy compositions; US, 4806613 [P]. 1989.
- [14] Manser G E, Miller R S. Thermoplastic elastomer having alternate crystalline structure for use as high energy binders; US, 5210153 [P]. 1993.
- [15] 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]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1993, 31: 3371-3376.
- [16] 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]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1994, 32: 2155-2159.
- [17] 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]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1995, 33: 1607-1613.
- [18] Talukder M A H, Lindsay G A. Synthesis and the preliminary analysis of block copolymers of 3,3'-bis(azidomethyl)-oxetane and 3-nitromethyl-3'-methyloxetane [J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1990, 28: 2393-2401.
- [19] Murphy, E A, Ntozakhe T, Murphy C J, et al. Characterization of poly(3,3'-bisethoxymethyl oxetane) and poly(3,3'-bisazidomethyl oxetane) and their block copolymers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1989, 37(1): 267-281.
- [20] Ampleman G, Brochu S, Desjardins M. Synthesis of energetic polyester thermoplastic homopolymers and energetic thermoplastic elastomers formed therefrom DREV TR 2001-175 [R]. Quebec: Defence Research Establishment Vacartier, 2001.
- [21] Sreekumar P and Ang H G. Synthesis and Thermal decomposition of GAP- Poly (BAMO) copolymer [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92: 1365-1377.
- [22] Khalifa A, Albert V R. Synthesis of poly(methyl methacrylate-g-glycidyl azide) graft copolymer using N,N-dithiocarbamate-mediated interfacial copolymerization [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114: 398-403.
- [23] Tsarevsky N V, Bencherif S A, Matyjaszewski K. Graft copolymers by a combination of ATRP and two different consecutive click reactions [J]. *Macromolecules*, 2007, 40: 4439-4445.
- [24] Hua D B, Cheng K Bai W, Bai R K, Lu W Q, Pan C Y. A Strategy for synthesis of azide polymers via controlled/living free radical copolymerization of allyl azide under <sup>60</sup>Co  $\gamma$ -ray irradiation [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17: 4574-4576.