http://pmse.scu.edu.cn

二(2-重氮-2-苯乙酸)-1,4-丁二醇酯交联剂的合成及在聚己内酯交联中的应用

郭欣怡，朱光明

（西北工业大学 化学与化工学院，陕西 西安710129）

摘要：重氮化合物在一定条件下可以放出氮气生成卡宾结构，这种高活性的卡宾可以与低表面能的聚己内酯材料进行交联反应，得到具有形状记忆效应的交联聚己内酯材料。文中成功合成了一种重氮型交联剂——二(2-重氮-2-苯乙酸)-1,4-丁二醇酯，并优化了该交联剂的合成条件，使其产率可达92.8%。将二(2-重氮-2-苯乙酸)-1,4-丁二醇酯交联剂加入聚己内酯(PCL)中，成功实现了PCL的交联。当二(2-重氮-2-苯乙酸)-1,4-丁二醇酯添加量为PCL质量的20%时，测得凝胶含量为61.1%，得到的交联PCL具有良好的形状记忆性能，其形状恢复率大于95%、形状固定率可达100%。

关键词：重氮化合物；聚己内酯；交联反应；形状记忆效应

中图分类号：TQ323.4 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-7555（2024）06-0001-08

聚己内酯(PCL)具有良好的生物相容性、药物渗透性及生物降解性等优点[1]，经过交联的PCL还具有形状记忆效应[2]，这种有着形状记忆效应的PCL在骨科的内固定、骨组织工程支架[3]和生物医学工程[4]有着广阔的应用前景。

目前，PCL的交联方法主要有物理交联法[5,6]和化学交联法[7]。其中，物理交联法需要利用辐射源进行辐射交联[6]，但是辐射交联所需要的设备投资较大，并且物理交联是无选择的交联，在交联的同时也会造成分子主链的随机断裂和力学性能的下降；化学交联主要用的是过氧化物[8,9]和偶氮类化合物[10]，但是，这些现有的化学交联方法效率还不够高。因此，笔者设计合成了一种化学法交联的双重氮化合物交联剂，这种双重氮类化合物是一种高效的交联剂[11]。重氮基团作为卡宾中间体常见的前驱体之一，可以脱去氮气转化为卡宾，缺电子的高活性卡宾可与低表面活性的聚合物分子链中的C—H键进行反应，从而达到交联的目的。使用卡宾交联可以提高聚合物的交联效率、调控设计交联剂小分子的结构、反应条件比较温和，并且在反应过程中不会对聚合物的分子链造成破坏[12~14]。

本文合成了一种新型双重氮化合物交联剂，优化了其合成线路，并且研究了该交联剂对PCL交联反应的热性能及形状记忆性能的影响，整体研究路线如Fig.1所示。

1 实验部分

1.1 主要原料

1,4-丁二醇：98%，上海麦克林生化科技有限公司；苯乙酰氯：98%，百灵威科技有限公司；对甲基b苯磺酰叠氮(TsN_3)：≥99%，上海易恩化学技术有限公司；吡啶：分析纯，上海麦克林生化科技有限公司；1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)：99%，上海麦克林生化科技有限公司；乙腈、二氯甲烷(DCM)、氯化铵、乙酸乙酯、石油醚：分析纯，浙江大华技术股份有限公司；氯化钠：分析纯，天津市登峰化学试剂

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0121
收稿日期：2023-08-21
通讯联系人：朱光明，主要从事热、电、磁、光敏多相结构形状记忆聚合物的制备及性能研究，E-mail: gmzhu@nwpu.edu.cn

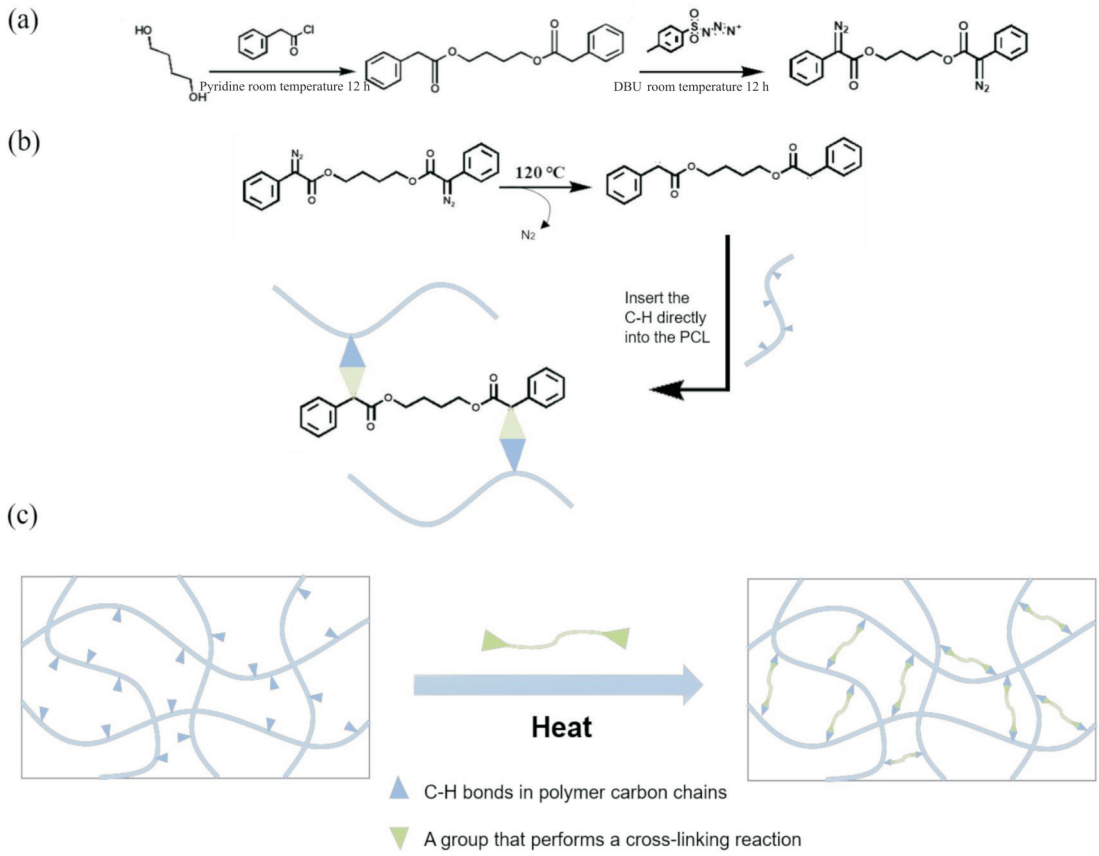


Fig. 1 (a) Synthesis roadmap of diazo compounds; (b) cross-linking reaction between PCL and carbene from diazo compound; (c) crosslinked diagram of diazo crosslinker and PCL

厂；无水硫酸钠：分析纯，广东光华科技股份公司；硅胶粉：200~300目，青岛海洋化工厂分厂。

1.2 交联剂的制备

1.2.1 二苯乙酸-1,4-丁二醇酯的合成：将33.0 mmol的吡啶加入含有16.5 mmol 1,4-丁二醇的DCM溶液中，并在室温和15 min内向该混合液中滴入33.3 mmol的苯乙酰氯，搅拌12 h，随后用蒸馏水淬灭反应，并在分液漏斗中反复洗涤分液3次，后用饱和NaCl水溶液洗涤，再向DCM相加入无水$NaSO_4$干燥、过滤。通过硅胶色谱法将粗产物纯化，经过旋转蒸发操作除去溶剂后得到淡黄色油状液体(产率96.2%)。^{1}H-NMR(400 MHz，氘代氯仿) δ7.21~7.31(m，10H)，4.05(s，4H)，3.58(s，4H)，1.60(s，4H)。

1.2.2 二(2-重氮-2-苯乙酸)-1,4-丁二醇酯的合成：向装有9.0 mmol的二苯乙酸-1,4-丁二醇酯圆底烧瓶中加入TsN_3和MeCN，将其放置在0 ℃冰水浴中搅拌5 min，用滴液漏斗在15 min内将DBU滴入烧瓶中，随后将烧瓶保持在0 ℃ 30 min，撤去冰水浴后置于室温环境中搅拌12 h，用饱和NH_4Cl水溶液淬灭反应，然后分别用DCM和蒸馏水在分液漏斗中反复洗涤分液3次，留取分液漏斗下层有机物，用$NaSO_4$干燥，过滤。通过硅胶色谱法将粗产物纯化，经过旋转蒸发操作后得到黄色固体粉末，产率92.8%。^{1}H-NMR(400 MHz，氘代氯仿) δ7.19~7.47(m，10H)，4.33(s，4H)，1.83(s，4H)。^{13}C- NMR(100 MHz) δ165.13，128.98，125.88，125.46，124.01，64.36，63.32，25.53。

1.3 交联PCL的制备

取5 g PCL溶解在20 mL DCM中，并分别取一定量的交联剂溶于20 mL DCM(下文中交联剂用量均指PCL质量分数的百分比)，将二者混合均匀，随后倒入模具，放置在通风橱中将溶剂挥发干，随后放入提前设定好温度的平板硫化机中进行热压成型。重氮化合物在加热过程中会释放氮气，形成活性卡宾结构，卡宾会随机与相邻的C—H键发生插入反应，从而使PCL交联。

1.4 测试与表征

1.4.1 核磁共振分析：将合成的化合物溶解在氘代氯仿中，采用Bruker Avance 400MHz超导傅里叶数字化核磁共振谱仪，以TMS为内标，分别进行核磁H^1谱扫描和核磁C^{13}谱扫描。

1.4.2 凝胶含量测定：将样品切碎，包于铜网中，用四氢呋喃作溶剂，在烧杯中浸泡96 h以上，每24 h更换新的浸泡液，然后取出样品，在无水乙醇中洗涤2遍以上，最后置于烘箱70 ℃烘干12 h，冷却至室温后称量[15]，得凝胶含量（Gel）

$$\mathrm{Gel}= m / m_0 \tag{1}$$

式中：m_0——原试样质量；m——凝胶质量。

1.4.3 傅里叶变换红外光谱分析：采用Tensor II傅里叶变换红外光谱仪，样品分析采用ATR模式，在500~4000 cm^{-1}的范围进行，扫描次数32次。

1.4.4 差示扫描量热分析：采用瑞士Mettler-Toledo差示扫描量热仪，取约5 mg的样品放入坩埚中测试，N_2流速为20 mL/min，升温速率为10 ℃/min，温度范围为0~100 ℃。如式(2)所示，结晶度（X_c）按晶体的熔融焓计算得到

$$X_c = \Delta H_m / \Delta H_{m0} \tag{2}$$

式中：ΔH_m——DSC分析得到的熔融焓，ΔH_{m0}——PCL 100%结晶时的熔融焓值，139.51 J/g。

1.4.5 动态力学热分析：采用德国NETZSCH动态力学热分析仪，将20 mm×8 mm×2 mm的样品放入动态力学热分析仪中，设置参数频率为1 Hz，温度范围为0~100 ℃，升温速率为3 ℃/min。

1.4.6 形状记忆性能分析：将样品剪裁成60 mm×10 mm×2 mm的样条，在样条中间位置取30 mm为初始长度记为ξ_0；将试样置于70 ℃水浴锅中恒温2 min，待软化后拉伸至200%记为ξ_m；在外力存在下冷却至室温，冻结应力，形变被固定，移除外力后形变记为ξ_u；然后再次将样条置于水浴锅中进行加热，样条发生回缩，待样条长度不再发生变化时记录其长度，记为ξ_p。形状回复率(R_r)和形状固定率(R_f)分别用式(3)和式(4)计算，每组测试5个试样取平均值。

$$R_r = \frac{\xi_u - \xi_p}{\xi_u - \xi_0} \tag{3}$$

$$R_f = \frac{\xi_u - \xi_0}{\xi_m - \xi_0} \tag{4}$$

2　结果与讨论

2.1　二(2-重氮-2-苯乙酸)-1,4-丁二醇酯交联剂的合成

二苯乙酸-1,4-丁二醇酯化合物的红外光谱图如Fig.2所示。在1726 cm^{-1}处有1个明显的酯基吸收峰，1490 cm^{-1}和1455 cm^{-1}处是—CH_2—的弯曲振动，1000 cm^{-1}附近是C—O的伸缩振动，699 cm^{-1}附近较强的双峰是苯环单取代位的吸收峰，这与二苯乙酸-1,4-丁二醇酯的结构相符。与二苯乙酸-1,4-丁二醇酯不同的是，二(2-重氮-2-苯乙酸)-1,4-丁二醇酯在2091 cm^{-1}处有1个较强的吸收峰，这是重氮基团所致，这也证明了二(2-重氮-2-苯乙酸)-1,4-丁二醇酯交联剂被成功合成。

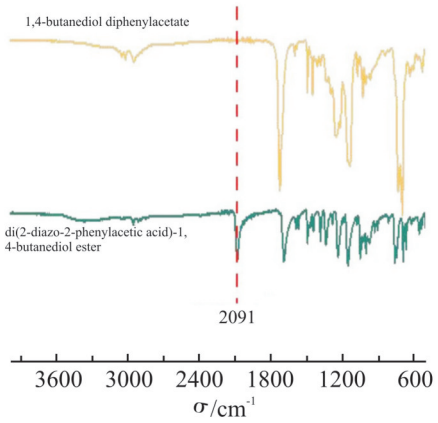


Fig. 2 Infrared spectra of 1,4-butanediol diphenylacetate and di(2-diazo-2-phenylacetic acid) -1,4-butanediol ester

2.2　交联剂合成条件优化

本次正交试验以反应温度、反应物的投加量、反应溶剂量为影响因素，以生成化合物的产率为目标，每个因素选3个水平进行正交设计。

2.2.1 影响因素：正交实验是一种考虑多因素交叉实验的分析方法，正交试验公式表示为$L_n(t^m)$，其中L为正交表符号，n为试验次数，t为水平数，m为正交表的列数，m必须大于或等于敏感因子个数。对于合成试验，反应温度、反应物的投加量及反应溶剂这些条件不仅各自对产率有着一定的影响，而且也存在协同因素的共同影响。因此采用正交试验可以计算各个因素对产率的敏感度，也可以分析出较优的试验条件[16]。

本实验涉及了2种化合物的合成——二苯乙酸-

Tab. 1 Levels of influencing factors for 1,4-butanediol diphenylacetate

Level	Temperature /℃	Time/h	*n*(Pyridine)/mmol	*V*(DCM)/mL
1	5	9	34.6	30
2	25	12	36.6	80
3	35	15	38.3	120

1,4-丁二醇酯和二(2-重氮-2-苯乙酸)-1,4-丁二醇酯。对于二苯乙酸-1,4-丁二醇酯，选取反应温度、反应时间、催化剂含量和溶剂量这4个参数为敏感性分析对象，如Tab.1所示；对于二(2-重氮-2-苯乙酸)-1,4-丁二醇酯，选择反应物TsN_3含量、催化剂含量和溶剂量这3个参数为敏感性分析对象，如Tab.2所示，以此来研究反应条件对产率的影响。

2.2.2 正交试验设计：采用SPSS数据分析软件内置正交模块生成$L_9(3^4)$和$L_9(3^3)$正交表，如Tab.3和Tab.4所示。

Tab. 2 Influence factor level for di(2-diazo-2-phenylacetic acid) -1,4-butanediol ester

Level	*n*(TsN_3)/mmol	*n*(DBU)/mmol	*V*(MeCN)/mL
1	32.2	32.2	20
2	33.7	33.7	60
3	35.2	35.2	120

2.2.3 极差分析：在正交试验结束后需要对结果进行极差分析，其原理是利用极差R_j来确定各个试验

Tab. 3 Orthogonal design table for 1,4-butanediol diphenylacetate

Number	Temperature /℃	Time/h	*n*(Pyridine)/mmol	*V*(DCM)/mL	Yield/%
1	5	9	34.6	30	78.0
2	5	12	38.2	80	79.6
3	5	15	36.6	120	92.7
4	25	9	38.2	120	91.3
5	25	12	36.6	30	93.2
6	25	15	34.6	80	81.2
7	35	9	36.6	80	96.2
8	35	12	34.6	120	84.9
9	35	15	38.2	30	81.1

Tab. 4 Orthogonal design table for di(2-diazo-2-phenylacetic acid) -1,4-butanediol ester

Number	*n*(TsN_3)/mmol	*n*(DBU)/mmol	*V*(MeCN)/mL	Yield/%
1	32.2	32.2	20	81.9
2	32.2	22.7	120	25.1
3	32.2	35.2	60	39.6
4	33.7	32.2	120	16.9
5	33.7	33.7	60	50.7
6	33.7	35.2	20	91.9
7	35.2	32.2	60	39.6
8	35.2	33.7	20	83.2
9	35.2	35.2	120	26.4

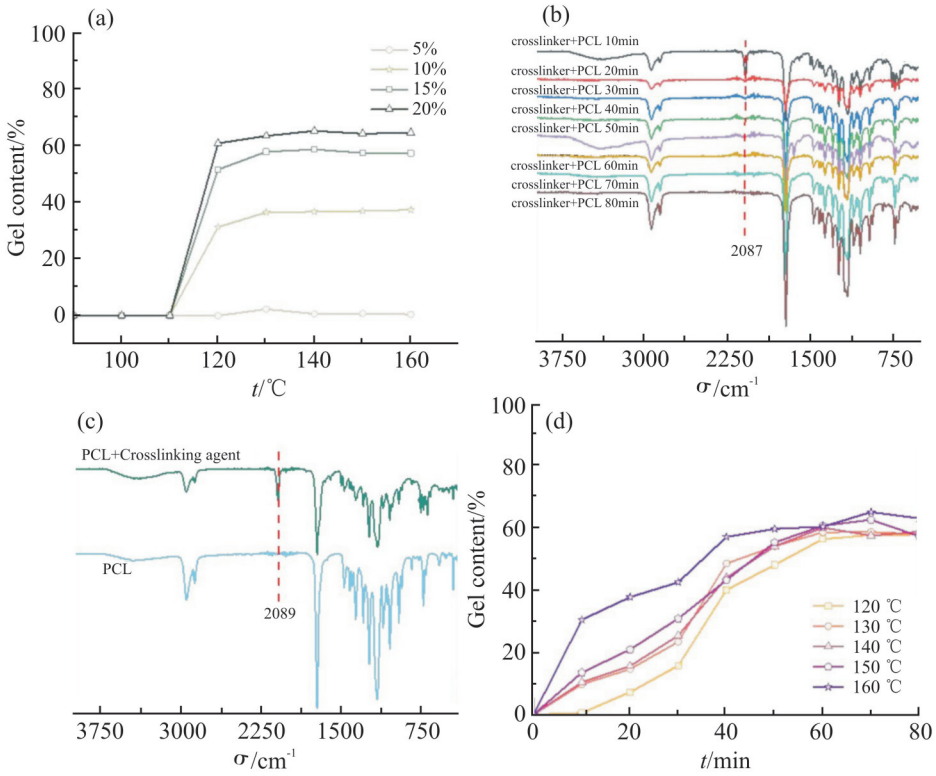


Fig. 3　(a) Gel content of PCL with 5%, 10%, 15% and 20% mass fraction of crosslinker at different temperatures; (b) infrared spectra of PCL and crosslinker at different reaction time; (c) infrared spectra of PCL before and after mixing with crosslinker; (d) relationship between gel content and reaction time for PCL plus 15% crosslinker at different temperatures

参数的敏感性，R_j数值越大，参数的敏感度越高，对产率的影响就越大。

在合成二苯乙酸-1,4-丁二醇酯的反应中，通过计算得到各个参数的R_j，反应温度的极差为0.34、反应时间的极差是0.19、催化剂吡啶含量的极差为0.87、反应溶剂DCM含量的极差是0.34。由此可知，催化剂吡啶的极差变化最大，在4个因素里面对产率的影响最大，敏感性显著，这是由于吡啶这种有机碱在反应中可以与产物氯化氢形成吡啶盐酸盐，从而促进了1,4-丁二醇和苯乙酰氯的反应向正向进行；反应温度和反应溶剂含量的稳定性相同；反应时间对产率影响最小。25 ℃反应9 h、催化剂投加含量为36.6 mmol、DCM为120 mL是二苯乙酸-1,4-丁二醇酯的最佳合成条件。

合成二(2-重氮-2-苯乙酸)-1,4-丁二醇酯反应中，同理得到反应物TsN_3的极差为0.33、催化剂DBU的极差为0.53、反应溶剂乙腈含量的极差为4.76。乙腈含量的极差变化最大，乙腈是一种极性非质子溶剂，含有碳氮三键的乙腈可与TsN_3形成阴离子环，随后与缺电子的亚甲基反应，进行Regitz重氮转移反应[17,18]；其次是催化剂DBU含量，DBU是一种强碱试剂，但却是弱的亲核试剂，会催化TsN_3对亚甲基部位进行重氮反应[19]。因此，33.7 mmol TsN_3和33.7 mmol DBU催化剂在20 mL乙腈溶剂中进行反应是合成二(2-重氮-2-苯乙酸)-1,4-丁二醇酯的最佳条件。

2.3　交联剂用量及温度和反应时间对PCL凝胶含量的影响

研究了不同温度下重氮交联剂的用量对PCL交联度的影响，其结果如Fig.3所示。从Fig.3(a)中可以看到，在110 ℃之前，交联剂分解很少，PCL基本不交联；110 ℃后PCL的交联度快速上升，到120 ℃后，凝胶含量随温度的变化不大。从Fig.3(a)中还可以看到，凝胶含量随着交联剂用量的增加而升高，这是由于交联剂越多，形成的活性位点越多，交联点越多。Fig.3(d)还给出了120 ℃以上温度条件下，凝胶含量随时间的变化。从中可以看到，在前40 min内，PCL的交联度随时间逐渐上升，而后趋于平缓。这些都说明，二(2-重氮-2-苯乙酸)-1,4-丁二醇酯多重氮

Tab. 5 Data of PCL with different contents of crosslinker

Mass fraction of crosslinking gent /%	Gel content/%	T_m by DSC/℃	T_m by DMA/℃	E' at 20 ℃/MPa	ΔH_m/(J·g^{-1})	X_c/%
5	0.6	61.3	60.2	325.3	69.1	49.7
10	35.1	58.8	57.5	311.3	63.7	45.8
15	53.2	55.7	54.6	254.8	57.4	41.3
20	61.1	53.2	52.5	235.0	50.4	36.3

Tab. 6 Influence of different crosslinker content on shape memory performance

Mass fraction of crosslinking agent /%	Gel content/%	ξ_m/mm	ξ_u/mm	ξ_p/mm	R_f/%	R_r/%
5	0.6	60.0	59.0	34.0	96.7	86.2
10	35.1	60.0	59.5	32.5	98.3	91.5
15	53.2	60.0	60.0	31.5	100	95.0
20	61.1	60.0	60.0	31.0	100	96.7

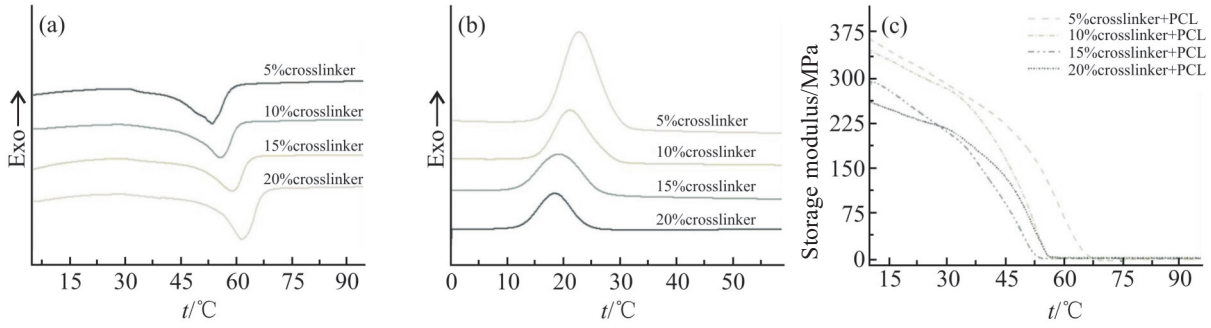


Fig. 4 (a) Heating and (b) cooling DSC curves of crosslinked PCL; (c) DMA energy storage modulus curves of cross-linked PCL

交联剂在常温和110 ℃的宽广温区内是非常稳定的，110 ℃以上开始分解形成卡宾结构，活性卡宾与PCL分子链中相邻的C—H键发生反应，这与Fig.3(b)中的红外谱图相一致，在10 min时，红外谱图中2100 cm^{-1}的重氮吸收峰非常明显，而后随反应时间延长逐渐消失，说明体系中的重氮化合物几乎完全反应，PCL的交联度保持稳定。

2.4 交联剂用量对PCL熔融/结晶性能及弹性模量的影响

不同质量分数交联剂所交联PCL的熔融和结晶过程DSC如Fig.4(a)和Fig.4(b)所示，其熔融温度、焓值变化及结晶度如Tab.5所示。交联后的PCL在55 ℃附近均存在1个明显的结晶熔融峰，熔融温度随交联剂的用量而略有变化。交联剂的用量对PCL的结晶度也产生了影响，交联剂含量越高，结晶度越低，如Fig.4(b)所示，当交联剂含量为5%时，结晶度为49.7%；当交联剂含量为20%时，结晶度为36.3%。这是由于卡宾对PCL进行C—H插入反应，交联后的PCL分子链间的缠结点增加，使其分子链运动受阻，分子链难以进行有序的排列，规整度降低，晶粒也变小。因此交联度越高，它的熔融温度越低，结晶度也随之下降。

2.5 不同质量分数交联剂对PCL形状记忆性能的影响

从Tab.6可以看出，随着交联剂用量的增加，PCL的形状恢复率逐渐增加，这证明了实验中合成的交联剂可以与PCL反应使其分子链交联。这种交联的网络结构对形状恢复率的影响也较为明显，因此当交联剂含量为5%时，交联PCL已经具有形状恢复率，并且随着交联剂含量的增加，凝胶含量越大，

PCL的交联网络结构越多，形状恢复率就越好。

3　结论

本文采用2步工艺合成了二(2-重氮-2-苯乙酸)-1,4-丁二醇酯，并优化了合成条件，在33.7 mmol TsN_3，33.7 mmol DBU催化剂及20 mL乙腈溶剂的条件下，得到二(2-重氮-2-苯乙酸)-1,4-丁二醇酯的产率为92.8%。这种重氮结构的交联剂室温储存稳定性好，使用过程简单且安全，并且可以使PCL获得较高的交联效率。15%用量的交联剂可使PCL的交联度达到50%以上，形状恢复率大于95%，形状固定率达100%，表现出优良的形状记忆效应。

参考文献：

[1] Kliem S, Kreutzbruck M, Bonten C. Review on the biological degradation of polymers in various environments[J]. Materials, 2020, 13: 4586.

[2] 蒋瑞巧, 张佑, 马文中, 等. 热交联结合紫外光表面固化制备聚己内酯形状记忆材料[J]. 高分子材料科学与工程. 2022, 38(3): 24-31.
Jang R Q, Zhang Y, Ma W Z, *et al.* Preparation of polycaprolactone shape memory material by thermal crosslinking combined with ultraviolet light surface curing[J]. Polymer Materials Science & Engineering. 2022, 38(3): 24-31.

[3] Nadeem S, Braja K, Saranya R, *et al.* Electropsun polycaprolactone fiber in bone tissue engineering: a review[J]. Molecular Biotechnology, 2021, 63: 363-388.

[4] Oluwafemi S O, Timothy O A, Sabelo D M, *et al.* Biomedical application of biodegradable polycaprolactone functionalized magnetic iron oxides nanoparticles and their polymer nanocomposites[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2023, 227: 113342.

[5] 朱光明, 梁国正, 徐前永, 等. 辐照对聚己内酯结构和性能的影响[J]. 高分子学报, 2003(5): 667-672.
Zhu G M, Liang G Z, Xu Q Y, *et al*. Radiation effects on structure and properties of poly(ε- caprolactone) [J].Acta Polymerica Sinaca, 2003(5): 667-672.

[6] 朱光明, 王世雷, 赵辉, 等. 聚己内酯的强化辐射交联研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2005, 23(4): 201-206.
Zhu G M, Wang S L, Zhao H, *et al*. Enhanced radiation crosslinking of polycarolactone with polyfunctional groups[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2005, 23 (4): 201-206.

[7] Chantiga C. Thermal crosslinking of polylactide/star- shaped polycaprolactone for toughening and resistance to thermal deformation[J]. Polymer Journal, 2022, 54: 83-90.

[8] Formela K, Mar M, Wang S, *et al*. Interrelationship between total volatile organic compounds emissions, structure and properties of natural rubber/polycaprolactone bio- blends cross- linked with peroxides[J]. Polymer Testing, 2017, 60: 405-412.

[9] 宋鑫月, 朱光明, 王宗瑶, 等. 聚己内酯的化学交联及其形状记忆行为[J]. 中国胶粘剂, 2016, 25(10): 4-7.
Song X Y, Zhu G M, Wang Z Y, *et al*. Chemical crosslinking of polycaprolactone and its shape memory behavior[J]. China Adhesives, 2016, 25(10): 4-7.

[10] Ma H, Wang F, Li W, *et al*. Supramolecular assemblies of azobenzene - β - cyclodextrin dimers and azobenzene modified polycaprolactones[J]. Journal of Physical Organic Chemistry, 2014, 27: 722-728.

[11] Yang S, Yi S, Yun J, *et al*. Carbene- mediated polymer crosslinking with diazo compounds by C- H activation and insertion[J]. Macromolecules, 2022, 55: 3423−3429.

[12] Kost J, Bleiziffer A, Rusitov D, *et al*. Thermally induced cross-linking of polymers via C, H insertion cross- linking (CHic) under mild conditions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143: 10108-10119.

[13] Bleiziffer A, Kost J, Rühe J. Thermal structuring of surface-attached polymer networks by C, H insertion reactions[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2022, 307: 2200.

[14] Yi Y Q Q, Qi D W, Wei H H, *et al.* Molecular design of diazo compound for carbene-mediated cross-linking of hole-transport polymer in QLED with reduced energy barrier and improved charge balance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 39149-39158.

[15] Lewis C L, Meng Y, Anthamatten M. Well- defined shape-

memory networks with high elastic energy capacity[J]. Macromolecules, 2015, 48: 4918-4926.

[16] 李金瑜, 王喜华. 基于正交设计的边坡稳定性影响因素敏感性分析[J]. 河南工程学院学报: 自然科学版, 2022, 34(4): 27-33.
Li J Y, Wang X H. Sensitvity analysis of factors affecting slope stability based on orthogonal design[J]. Journal of Henan University of Engineering (Natural Science Edition), 2022, 34 (4): 27-33.

[17] Regitz M. Methods of preparative organic chemistry[J]. Angewandte Chemie International Edition, 1967, 6: 733-749.

[18] 黄荣谊, 沈琼, 张超, 等. 过渡金属催化有机腈和叠氮酸钠反应机理的研究[J]. 化学学报, 2020, 78(6): 565-571.
Huang R Y, Shen Q, Zhang C, *et al.* Studies on the mechanism of the transition metal- catalyzed reaction of organonitrile with sodium azide[J]. Acta Chimica Sinica, 2020, 78(6): 565-571.

[19] Taber D F, Sheth R B, Joshi P V. Simple preparation of *α*-diazo esters[J]. The Journal of Organic Chemistry, 2005, 70: 2851-2854.

Synthesis of Di (2-diazo-2-phenylacetic acid) -1,4-Butanediol Ester and Its Application in the Crosslinking of Polycaprolactone

Xinyi Guo，Guangming Zhu

(*School of Chemistry and Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China*)

ABSTRACT: Under certain conditions, the diazo compound can release nitrogen to form carbene structure, which can cross- link the low surface energy polycaprolactone material to obtain the cross- linked polycaprolactone material with shape memory effect. In this paper, a diazo crosslinker, di (2- diazo- 2- phenylacetic acid) - 1,4- butanediol ester, was synthesized successfully. The synthesis conditions of the crosslinker were optimized, and the yield of the crosslinker is up to 92.8%. The synthesized di (2-diazo-2-phenylacetic acid) -1,4-butanediol ester was successfully applied to the crosslinking of polycaprolactone (PCL). When the additive amount of di (2- diazo- 2- phenylacetic acid) - 1,4- butanediol ester is 20% of the mass of PCL, the gel content of PCL is 61.1%. The crosslinked PCL presents good shape memory performance. The shape recovery rate is greater than 95%, and the shape fixing rate can reach 100%.

Keywords: diazo compound; polycaprolactone; crosslinking reaction; shape memory effect