

## 过氧化物引发交联聚 $\epsilon$ -己内酯的研究\*

韩常玉<sup>1,2</sup> 冉祥海<sup>1</sup> 刘 浩<sup>1,2</sup> 张坤玉<sup>1,2</sup> 庄宇钢<sup>1</sup> 董丽松<sup>1\*\*</sup> 陈 珊<sup>3</sup> 于 丹<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

(<sup>2</sup> 中国科学院研究生院 北京 100049) (<sup>3</sup> 东北师范大学生命科学学院 长春 130024)

**摘 要** 以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,对聚  $\epsilon$ -己内酯(PCL)进行交联,研究了过氧化物含量,交联温度和交联时间对交联反应的影响,较高的交联温度可以提高 BPO 引发交联反应的速率.采用 DSC、WAXD 和 DMA 等方法对交联后聚  $\epsilon$ -己内酯的结晶行为、玻璃化转变、力学性能及其生物降解特性进行了研究.结果表明,交联 PCL 的结晶度下降,熔点降低,玻璃化转变温度降低,但结晶温度有所提高.交联 PCL 的断裂伸长率和杨氏模量均下降.但是仍具有完全的生物降解能力.

**关键词** 聚  $\epsilon$ -己内酯, 过氧化物, 交联

脂肪族聚酯,如聚  $\beta$ -羟基丁酸酯(PHB)、聚乳酸(PLA)和聚  $\epsilon$ -己内酯(PCL)等,由于结构中酯键的存在,使得它们可以被自然界中的微生物分解,具有优异的生物降解特性,近年来成为人们研究开发的热点.在脂肪族聚酯中,PCL 由于其优异的力学性能和加工特性,被认为是很有发展潜力的生物降解材料之一.PCL 是结晶型聚合物,由  $\epsilon$ -己内酯开环聚合制得<sup>[1]</sup>.

然而,PCL 的熔点只有 60℃左右,它的耐热性能很差,这使得它的广泛应用受到了很大的限制.交联是改善聚合物耐热和化学性能的有效方法.特别是结晶型聚合物,交联后在熔点以下展示热塑性材料的力学行为,而在熔点以上展示橡胶的力学行为.辐射和过氧化物引发交联是常用的两种手段.对 PCL 而言,目前大多数研究都集中在辐射引发交联<sup>[2~6]</sup>.但是,从辐射交联  $G$  值与裂解/交联的比率( $p_0/q_0$ )看<sup>[5]</sup>,PCL 的辐射交联效率是比较低的,裂解和交联进行的同时,裂解占主导,且在较高辐射剂量时造成 PCL 拉伸强度与断裂伸长率下降.为了克服这些不足,本工作采用过氧化苯甲酰作为引发剂引发 PCL 交联,重点研究了过氧化物含量、交联温度和交联时间对 PCL 交联反应的影响,并进一步表征了交联后 PCL 热性能、力学性能和生物降解性能.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

PCL 购于 Solvay 公司,其分子量为  $M_n = 8 \times 10^4$ ,熔融指数为 5 g/10 min, BPO 上海化工厂生产,使用前经乙醇重结晶处理.氯仿,分析纯,北京化工厂生产,使用前未加任何处理.

### 1.2 样品的制备

PCL 和 BPO 按不同的比例在密炼机内(Rheomix 600p, Haake, Germany)进行熔融共混.混合条件为温度 90℃,转速 30 r/min,将混合后的样品切成小块,在平板硫化机上分别在 130℃、140℃和 150℃,5 MPa 的压力下交联,经过不同的交联时间后放置到冷压机下保压冷却至室温.

### 1.3 凝胶含量测定

将大约 0.2 g 交联后的样品切成小碎片,包于镍网中用索氏抽提器抽提,溶剂为氯仿,抽提时间为 72 h,抽提后用丙酮反复洗涤样品,于真空烘箱中干燥至恒重.凝胶含量的计算采用下式:

$$G_t(\%) = (W_2/W_1) \times 100\% \quad (1)$$

式中  $W_1$  为样品的起始重量,  $W_2$  为样品抽提后的重量.

### 1.4 示差扫描量热法(DSC)测试

本实验仪器型号为 Perkin-Elmer DSC-7 型示差扫描量热仪,样品用量约 10 mg,氮气氛围下.测试过程为,样品由 0℃以 10 K/min 的升温速率加

热到 100℃ (第一次升温), 恒温 3 min 后, 淬火至 0℃, 淬火后的样品以 10 K/min 的升温速率再加热到 100℃ (二次升温). 熔点和熔融焓取二次升温的值, 以消除热历史的影响.

### 1.5 动态力学分析(DMA)测试

样品的动态力学行为通过 242 (NETZSCH company) 动态力学测试仪测得, 温度扫描范围 -100 ~ 20℃, 氮气氛围, 拉伸模式, 升温速率 10 K/min.

### 1.6 力学性能的测试

样品的拉伸性能在 Instron 1211 型万能材料实验机上测得, 哑铃型样条, 细颈尺寸分别为长 20 mm、宽 4 mm、厚 1 mm. 测试 6 个样条, 结果取平均值, 测试温度在 25℃ 下进行.

### 1.7 X-射线衍射分析

广角 X-射线衍射分析仪(WAXD)采用 Philips PW1700 型 X-ray 衍射仪(Cu 靶  $K\alpha$ , 电压为 40 kV, 电流为 55 mA), 扫描速度 5(°)/min, 扫描范围 5 ~ 40°.

### 1.8 生物降解实验

将称重的 PCL 和交联后的 PCL 样品放入接种菌株摇瓶中, 28℃ 摇床振荡培养 (100 r/min), 每隔 48 h 后取样. 样品用甲醇、蒸馏水反复冲洗干净, 真空烘箱干燥后称量重量变化, 计算失重百分率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 熔融共混

采用化学方法对聚合物进行交联, 通常是采用两步法进行, 即在熔融共混时将过氧化物均匀分散到聚合物基质中, 然后, 提高温度引发交联反应. 在熔融共混过程中, 过氧化物不分解引发交联反应. 否则会形成结块, 将严重影响交联的均匀性. 因而过氧化物的选择对于化学交联是至关重要的. PCL 具有较低的熔点, 60℃ 左右, 很容易采用两步方法进行化学交联. 图 1 是 PCL 和 BPO 在 90℃ 熔融共混时扭矩随时间的变化. 从图中可以看出, 扭矩在 1 min 左右出现最大值, 然后逐渐下降. 这是样品从固态到粘流态的过程. 大约 4 min 后, 扭矩值趋于稳定, 对于 BPO 含量不同的样品, 扭矩—时间曲线的重合, 以及扭矩值趋于稳定而没有增加, 表明 BPO 分解引发的化学交联反应在熔融共混过程中并没有发生. 此外, 对所有熔融共混后的样品用氯仿作溶剂进行抽提试验, 结果表

明, 均没有凝胶生成. 进一步证实了在熔融共混过程中没有发生交联反应.

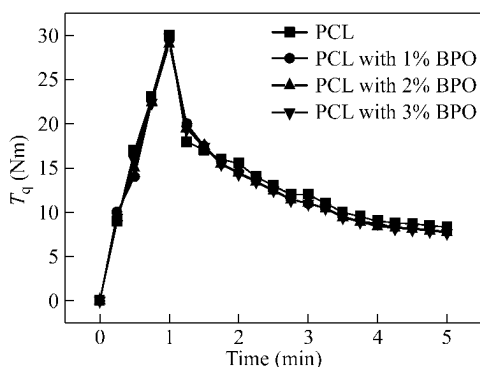


Fig. 1 The torque versus time during the melt blending of PCL and BPO at 90℃

### 2.2 BPO 引发 PCL 交联的规律

由过氧化物引发的化学交联反应, 过氧化物的含量, 交联温度和交联时间都会对交联反应产生很大的影响. 图 2 是 PCL 在不同温度下交联 10 min 后, BPO 含量与凝胶分数之间的关系曲线. 从图中可以看出, 在 130℃ 下交联, 随着 BPO 含量的增加, 凝胶含量不断增加. 在 140℃ 和 150℃ 下交联, 当 BPO 含量低于 2.5% 时, 凝胶含量随着 BPO 含量的增加而增加. 但是, 当高于 2.5% 时, 凝胶含量趋于稳定值. 表明再多的 BPO 也不能实现 PCL 的全部交联. 此外, 在 130℃ 下, 所生成的凝胶含量比在 140℃ 和 150℃ 时要低. 在 150℃ 下, 所得到的凝胶含量比 140℃ 时要略低一些.

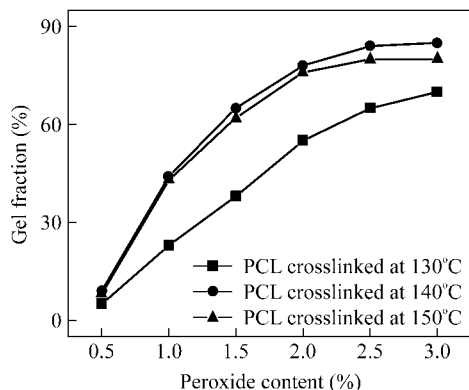


Fig. 2 Effect of BPO content and temperature on the gel fraction of PCL crosslinked for 10 min

BPO 在 130℃, 140℃ 和 150℃ 下的分解半衰期分别为 1.4 min, 0.5 min 和 0.2 min<sup>[7]</sup>. 通常加热到半衰期 6 ~ 7 倍的时间, 可以认为过氧化物分解完全. 但是过氧化物所处的环境对分解半衰期有很大

影响,在聚合物基质中的分解半衰期比在溶液中要长 2~3 倍<sup>[8]</sup>. 在 130℃ 下,由于在限定的交联时间内(10 min),BPO 不能分解完全,致使所生成的凝胶含量比在 140℃ 和 150℃ 时要低. 尽管在 140℃ 和 150℃ 下交联,BPO 基本上可以认为完全分解,但是在 150℃ 下,所得到的凝胶含量比 140℃ 时要略低一些. 可能原因是过氧化物在较高的温度下分解产生的自由基引发交联反应的同时,也会产生歧化反应. 通常歧化反应需要较高的活化能,因而随着温度的升高,自由基的歧化反应变得容易. 导致能够引发交联的自由基的数量减少.

图 3 是含有 1.5% BPO 的 PCL 样品在不同温度下,交联时间与凝胶分数之间的关系曲线. 从图中可以看出,在 130℃ 下,随着交联时间的延长,凝胶含量几乎呈线性增加,在 12 min 内还没有达到最大值. 在 140℃ 时,10 min 后凝胶含量趋于稳定,表明交联反应进行完全. 而在 150℃ 时,仅经过 6 min,交联反应即进行完全,凝胶含量达到 60%. 如前所述,随着温度升高,过氧化物分解半衰期不断减小,分解速率不断增快,因此交联反应进行完全所需要的时间不断减小.

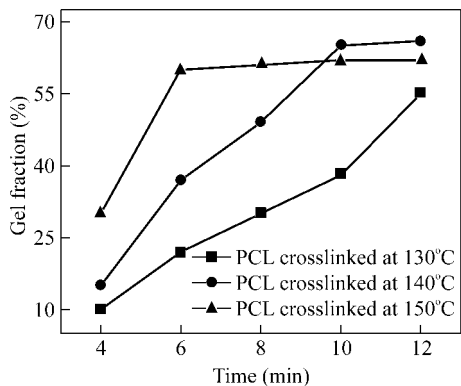


Fig. 3 Effect of crosslinking time on the gel fraction of PCL crosslinked with 1.5% BPO

当过氧化物用于引发聚合物的交联时,链的交联和裂解会同时发生. 链的裂解和交联可以用修改后适合于化学交联的 Charlesby-Pinner 方程计算<sup>[9]</sup>. 方程如下:

$$S + S^{1/2} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{1}{q_0 X_n I} \quad (2)$$

方程中  $S$  为溶胶分数,  $p_0$  和  $q_0$  分别表示裂解与交联敏感性的常数,  $X_n$  代表聚合物的最初数均聚合度,  $I$  是过氧化物浓度,即每千克聚合物中过氧化物的摩尔数. 用上式处理凝胶含量实验结果,可

以得到  $S + S^{1/2}$  与  $1/I$  的关系,不同 BPO 含量在 140℃ 下交联 10 min 的样品(以下测试所使用样品的交联条件均如此)用方程(2)处理后的结果如图 4 所示. 从图中可以看出  $S + S^{1/2}$  与  $1/I$  基本上呈线性相关,这说明 PCL 的过氧化物交联符合无规交联规律. 将直线外推至  $y$  坐标轴,可以得到截距  $p_0$  和  $q_0$  的比值,大约为 0.3. 这说明 BPO 用于引发 PCL 的交联时,链的交联和裂解同时进行,交联占主导地位.

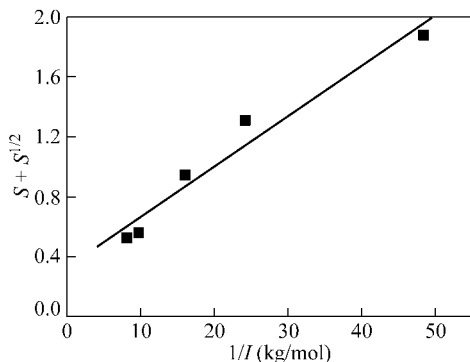


Fig. 4 Charlesby-Pinner plot of peroxide (BPO) crosslinked PCL

### 2.3 BPO 引发交联对 PCL 热性能的影响

用 DSC 研究了 BPO 引发交联对 PCL 的结晶熔点、结晶温度和结晶度的影响,典型的 PCL 和含有 3% BPO 交联的 PCL 的 DSC 谱图示于图 5,详细的数据列于表 1. 由此可见,BPO 引发 PCL 交联的结果是使其熔点降低和结晶度下降,如 3% BPO 交联后 PCL 的熔点由原来的 59.4℃ 下降到 53.2℃,结晶度由原来的 50.1% 下降到 35.2%. 这些都符合结晶性聚合物交联后的一般性规律. 即交联点的存在会使熔体在冷却过程中阻碍分子链的迁移和排列,导致所形成晶体的规整性下降. 需要特殊指出的是,BPO 引发 PCL 交联使得其结晶温度升高. 在本实验条件下,PCL 的结晶温度只有 24.4℃,而交联后,随着 BPO 的含量变化而变化,最高达到 39.7℃,相差大约 15℃. 造成交联样品结晶温度升高的原因之一是交联点可能起到成核剂的作用,提高了交联样品的结晶温度. 另一种可能是由于过氧化物分解后的副产物起到成核剂的作用<sup>[10]</sup>. 为此,我们测定了 3% BPO 交联后抽提样品的结晶温度,发现其结晶温度比未交联 PCL 的要高,比交联而未抽提的要低. 这说明致使交联后 PCL 结晶温度升高不是单一因素引起的.

Table 1 Thermal and mechanical properties of PCL and crosslinked PCL

| BPO content (%)   | $\Delta H_m$ (J/g) | $X_c^b$ (%) | $T_m$ (°C) | $T_c$ (°C) | $T_g^c$ (°C) | Elongation at break (%) | Tensile strength (MPa) | Modulus (MPa) |
|-------------------|--------------------|-------------|------------|------------|--------------|-------------------------|------------------------|---------------|
| 0.0               | 68.2               | 50.1        | 59.4       | 24.4       | - 52.1       | 1467                    | 44.1                   | 284           |
| 0.5               | 67.0               | 49.3        | 57.2       | 28.1       | - 52.3       | 1402                    | 45.1                   | 270           |
| 1.0               | 65.0               | 47.8        | 55.5       | 30.5       | - 53.0       | 1370                    | 49.2                   | 257           |
| 1.5               | 62.0               | 45.6        | 55.5       | 37.5       | - 53.7       | 1203                    | 47.5                   | 250           |
| 2.0               | 58.9               | 43.3        | 54.5       | 39.7       | - 54.1       | 1142                    | 46.2                   | 245           |
| 2.5               | 53.3               | 39.2        | 53.3       | 38.2       | - 54.5       | 1000                    | 40.6                   | 240           |
| 3.0               | 47.9               | 35.2        | 53.2       | 37.4       | - 55.0       | 910                     | 32.7                   | 230           |
| E3.0 <sup>a</sup> | 47.6               | 35.0        | 53.1       | 35.3       | —            | —                       | —                      | —             |

<sup>a</sup> Extraction residual of crosslinked PCL with 3.0% BPO ; <sup>b</sup>  $X_c = \Delta H_m / \Delta H_0 \times 100\%$  ;  $\Delta H_0 = 136 \text{ J/g}^{[11]}$  ; <sup>c</sup> Determined from the peak of  $\tan\delta$

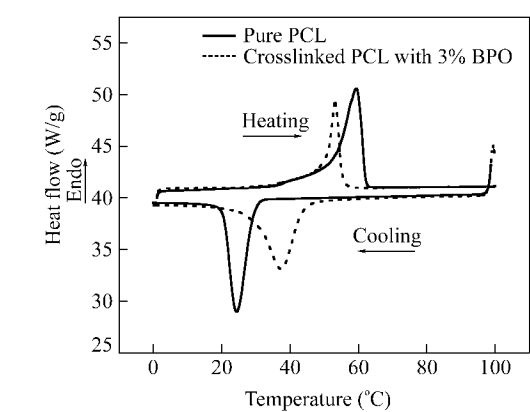


Fig. 5 Typical DSC curves of PCL and PCL crosslinked with 3% BPO

为了进一步研究交联后 PCL 的晶体结构是否发生变化,我们进行了广角 X 射线衍射测试,其结果如图 6 所示.未交联 PCL 在 21.3°和 23.8°有两个明显的衍射峰,这和文献中报道的结果一致<sup>[12]</sup>.BPO 引发交联后,21.3°和 23.8°处衍射峰的位置并没有发生移动,这说明过氧化物交联并没有改变 PCL 的晶体结构.但是,衍射峰的强度和宽度却发生了变化,即随着 BPO 含量的增加,衍射峰的强度下降,宽度增加.交联点的存在,即破坏了 PCL 分子链的规整性,又使得 PCL 熔体在冷却过程中链段的规整排列受到了很大的束缚,PCL 的结晶受到了限制.随着交联程度的增加,交联点的束缚作用变得更强,导致交联后 PCL 的结晶更加不完善,衍射峰的强度下降.这些结果和 DSC 测试结果相一致.

对不同 BPO 用量交联的 PCL 样品进行了动态力学分析,其中未交联 PCL 和 3% BPO 引发交联的 PCL 结果如图 7 所示,从图中可以看出(1) BPO 引发 PCL 交联后,弹性模量比未交联 PCL 的有一定程度的下降;(2)交联后 PCL 的阻尼值增

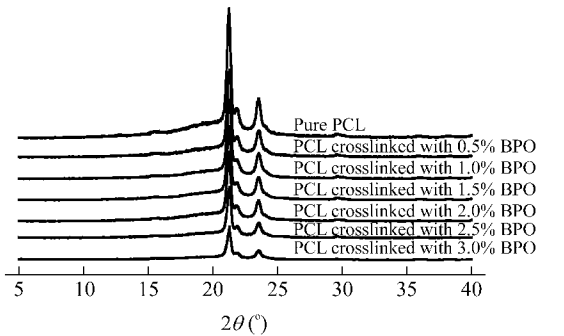


Fig. 6 WAXD profiles of PCL crosslinked with various BPO contents

加;(3)交联后 PCL 的玻璃化转变温度( $T_g$ )降低.所有的这些实验结果都和 PCL 的结晶与交联密切相关.玻璃化转变温度的详细数据列于表 1 中.对于结晶型聚合物而言,结晶度对玻璃化转变温度有很大影响.结晶区对非晶区链段运动的束缚会增加转变所需要的能量,因而会提高玻璃化转变温度<sup>[13]</sup>.交联后 PCL 的结晶度降低,结晶区对非晶区链段运动的束缚减小,导致玻璃化转变温度下降.另一方面,分子链中引入化学交联点,会抑制链段的运动,提高链段运动所需要的能量,结果会使玻璃化转变温度提高.在本体系中结晶度对玻璃化转变温度的影响更为显著.

2.4 BPO 引发交联对 PCL 力学性能的影响

图 8 给出了纯 PCL 样品以及 1%、2% 和 3% BPO 交联 PCL 样品在 25°C 下的应力-应变曲线.详细数据列于表 1,从实验结果中可以看出未交联 PCL 的断裂伸长率为 1467%,3% BPO 交联 PCL 样品的断裂伸长率下降到 910%.这是因为 PCL 化学交联后,在分子链间形成了碳碳交联点,交联点的存在使得 PCL 在外力的拉伸作用下,分子链的运动受到了交联点的束缚.过氧化物的含量越高,交联点的数目越多,导致这种束缚作用越强,因此,交联后断裂伸长率随着过氧化物含量的增加

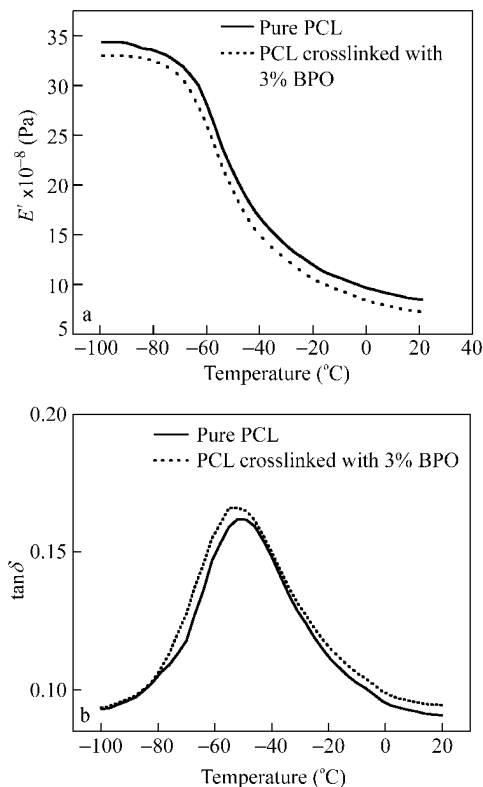


Fig. 7 Effect of crosslinking on the storage modulus ( $E'$ ) (a) and  $\tan \delta$  (b) of PCL

而不断降低.通常,结晶相对聚合物的杨氏模量有直接的影响.由 DSC 测试结果可知,交联后 PCL 样品的结晶度随 BPO 含量的增加而降低,因此,样品的杨氏模量不断下降,这表现出的正是结晶对模量的影响.此外,交联点的存在对拉伸强度也有很显著的影响,这种影响在聚合物塑性变形区中表现的更为明显,即交联后样品在 PCL 塑性变形区相同的应变下,拉伸强度比未交联的样品要大.显然,交联点的存在在一定程度上限制了分子链的相对滑移,使得在相同的应变下,内应力增大,导致拉伸强度的增大.此外,由于交联,PCL 在断裂点的拉伸强度也受到了很大的影响,在 BPO 含量为 1% 时达到最大值 49.2 MPa,然后随着 BPO 含量的增加而减小,化学交联后,样品在拉伸过程中化学交联点和物理交联点(结晶区)均产生很大的影响,而化学交联点比物理交联点的作用力要大.当交联程度比较低的时候,在实验条件范围内,即当 BPO 含量低于 1.0% 时,化学交联点的存在并没有影响结晶相引起的应变硬化行为,并且在拉伸过程中可以承受更大的外力,因而在宏观上表现出拉伸强度的增加,但是当交联程度比较高的时候,即当 BPO 含量高于 1.0% 时,化学交

联点的存在阻碍了在外力作用下分子链的取向,削弱了结晶相的应变硬化行为,导致在较小的外力作用下发生断裂,这样使得交联样品的拉伸强度随交联程度的增加反而下降.需要指出的是,尽管辐射和过氧化物均可以引发 PCL 的交联,在主链结构中引入碳碳交联点.由于辐射和过氧化物引发交联反应时,PCL 所处的状态不同,即辐射引发交联反应在 PCL 的固态下进行,辐射引发链的交联和裂解主要在非晶区中进行,过氧化物引发交联在 PCL 的熔融态下进行.因此辐射引发交联和过氧化物引发交联对 PCL 力学性能的影响显著不同.辐射交联后<sup>[5]</sup>,当凝胶含量达到 40% 左右时,PCL 的力学性能严重受损,拉伸强度只有 15.4 MPa,断裂伸长率 1.3%.过氧化物引发交联后,当凝胶含量达到 85% 左右时,PCL 仍然具有优异的力学性能,拉伸强度 32.7 MPa,断裂伸长率 910%.

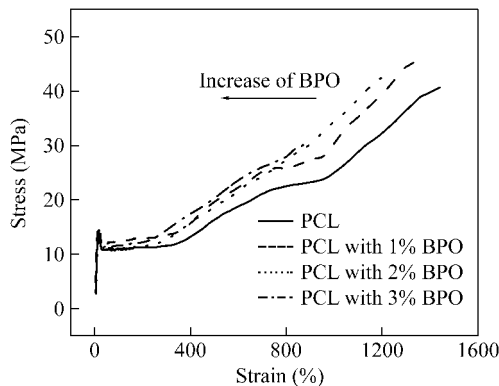


Fig. 8 Stress-strain curves of uncrosslinked and crosslinked PCL at 25°C with different BPO contents

2.5 生物降解特性

对 PCL 进行改性,很重要的特性指标是其生物降解特性,如果交联后 PCL 失去生物降解特性,必将大大地削弱 PCL 作为降解材料的优势,对其进行交联改性也失去了一定的意义.采用自行分离得到的一株可降解 PCL 的菌种进行降解实验,PCL 和不同过氧化物交联 PCL 在不同时间内生物降解失重百分率变化情况如图 9 所示.从图中可以看出,交联后 PCL 的生物降解速率变慢,随着交联程度的不断增加,PCL 的 100% 生物降解所需要的时间也不断延长,未交联 PCL 样品降解所需要 180 h,而 1%、2% 和 3% BPO 引发交联的 PCL 样品降解所需要的时间分别为 190 h、203 h 和 360 h.此外,当过氧化物含量为 3% 时,

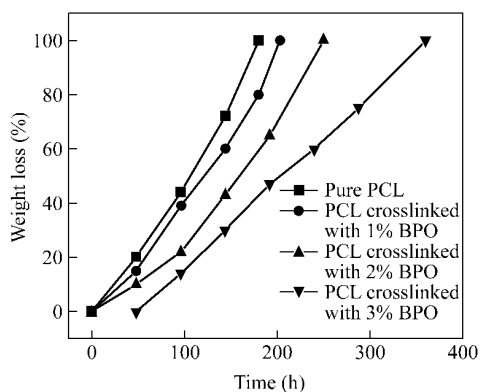


Fig. 9 Weight loss as a function of time for PCL crosslinked with various BPO content

48 h 内观察不到样品的降解。通常由于化学交联在主链结构中引入碳碳键作为交联点,碳碳键的存在改变了 PCL 链的柔韧性和运动能力,因而使得降解速率变慢,另一方面,由于交联后,形成了三维网状结构,这使得酶在三维网状结构 PCL 上的固定和进行的剪切受到影响,也同样导致交联后 PCL 的降解速率变慢。尽管如此,交联后 PCL 仍具有完全生物降解能力,没有从根本上影响其作为可生物降解材料的使用。无论辐射<sup>[3]</sup>还是过氧化物引发交联,PCL 的生物降解速率均变慢。

## REFERENCES

- Corradini E, Mattoso L H C, Guedes C G F, Rosa D S. *Polymer for Advanced Technologies*, 2004, 15: 340 ~ 345
- Darmawan D, Mitomo H, Enjoji T, Yoshii F, Makuuchi K. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 68: 581 ~ 588
- Abdel-Rehim H A, Yoshii F, Kume T. *Polymer Degradation and Stability* 2004, 85: 689 ~ 695
- Darwis D, Nishimura K, Mitomo H, Yoshii F. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 74: 1815 ~ 1820
- Zhu Guangming(朱光明), Liang Guozheng(梁国正), Xu Qiangyong(徐前永), Yu Qiuxia(於秋霞). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (5): 667 ~ 672
- Zhu Guangming(朱光明), Liang Guozheng(梁国正), Fei Jingyin(费敬银), Ma Xiaoyan(马晓燕), Zhang Longbin(张龙彬). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (2): 275 ~ 280
- An Mengxue(安孟学), Wang Kezhi(王克智), Gong Tao(宫涛), Wang Shurong(王淑荣). *Additives in Plastic and Rubber(塑料橡胶加工助剂)*. 2<sup>nd</sup> ed(第二版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2002. 865 ~ 866
- Klemperer D, Frisch K C. *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*. New York: Oxford University Press, 1991. 203 ~ 204
- Nijenhuis A J, Grijpma D W, Pennings A J. *Polymer*, 1996, 37: 2783 ~ 2791
- Kim D J, Kang H J, Seo K H. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81: 637 ~ 645
- Lepoittevin B, Devalckenaere M, Pantoustier N, Alexandre M, Kubios D. *Polymer*, 2002, 43: 4017 ~ 4023
- Wu C. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92: 1749 ~ 1757
- Koleske V J, Lundberg R D. *Journal of Polymer Science Part A*, 1969, A-2(7): 795 ~ 807

## CROSSLINKED POLY ( $\epsilon$ -CAPROLACTONE) INITIATED BY BENZOYL PEROXIDE

HAN Changyu<sup>1,2</sup>, RAN Xianghai<sup>1</sup>, LIU Hao<sup>1,2</sup>, ZHANG Kunyu<sup>1,2</sup>, ZHUANG Yugang<sup>1</sup>,  
DONG Lisong<sup>1</sup>, CHEN Shan<sup>3</sup>, YU Dan<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun institute of Applied Chemistry, Changchun 130022)

(<sup>2</sup> Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

(<sup>3</sup> College of Science, Northeast Normal University, Changchun 130024)

**Abstract** Poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) was chemically crosslinked with various amounts of benzoyl peroxide (BPO). The effect of BPO contents, crosslinking temperature and time on the crosslinking reaction was studied. The thermal, mechanical, and biodegradable properties of crosslinked PCL were also examined by DSC and DMA etc. The results showed that the melting temperature, crystallinity and glass transition temperature decreased with increase in BPO contents, while the crystallization temperature increased with increase in BPO content. The Young's modulus and elongation at break generally decreased with increase in BPO content. Moreover, the crosslinked PCL still had biodegradable ability.

**Key words** Poly( $\epsilon$ -caprolactone), Peroxide, Crosslinking