http://pmse.scu.edu.cn

可逆交联瓶刷状聚己内酯的合成及性能

宋冠军，冷雪菲，缪鹏程，刘 杰，李 杨
（大连理工大学精细化工国家重点实验室 辽宁省高分子科学与工程重点实验室
大连理工大学化工学院高分子材料系，辽宁 大连 116024）

摘要：通过原子转移自由基聚合（ATRP）得到聚甲基丙烯酸羟乙酯（PHEMA），以PHEMA的羟基为引发剂通过开环聚合得到了瓶刷状聚己内酯。通过凝胶渗透色谱和核磁共振波谱确定聚合物的结构，证明成功合成了瓶刷状聚己内酯且分子量分布较窄（PDI<1.22）。将得到的瓶刷状聚己内酯与二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）进行交联得到了一系列含有动态共价氨酯键的可逆交联瓶刷状聚己内酯网络。通过傅里叶变换红外光谱仪、差示扫描量热仪、动态力学热分析仪、万能拉伸机等对交联后的聚合物进行了结构表征和性能分析。交联后的聚合物断裂伸长率随臂长的增加显著提高，最高可达344.4%；材料表现出明显的应力松弛行为，符合阿伦尼乌斯公式规律。材料破碎后仍可热压成型，拉伸强度和断裂伸长率均可恢复至80%以上。

关键词：聚己内酯；瓶刷聚合物；可逆交联；氨酯键
中图分类号：TQ323.4 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-7555（2023）12-0016-09

动态共价键是指在外部刺激（如光、热、力）的作用下发生可逆的断裂与重组的一类化学键[1,2]。通过动态共价键交联的聚合物网络具有与一般热固性聚合物截然不同的性质，例如，可重复加工、形状记忆、自修复等。2011年，自Leibler首次构建了基于硼酸酯的交换动态共价键交联网络[3]以来，现已广泛应用在可穿戴材料[4,5]、柔性机器人[6]、液晶执行器[7,8]、自愈合材料[9,10]等方面。目前，科研工作者在开发新型动态共价键和催化剂方面虽然做了很多工作[11,12]，但是，很少有研究涉及其他影响聚合物材料性能的因素，例如，特殊拓扑结构和结晶度。

瓶刷状聚合物(BBPs)是一类具有高密度侧链接枝的聚合物，多个聚合物侧链被接枝在线型聚合物主链的每个重复单元上，因此这些大分子看起来像“瓶刷”。侧链之间的空间排斥力致使分子链段被迫伸直，分子链之间的缠结大大降低，赋予了瓶刷聚合物独特的力学性能、流变性能和结晶能力[13]。瓶刷状聚合物独特的分子结构和可人为控制的结构参数(主链和侧链的聚合度)赋予了它们与线型聚合物截然不同的性质和行为。

Bates首次建立了基于动态共价键交联的瓶刷聚合物网络，并对其性能进行了详细的研究[14]。在此研究中聚合物单体的制备过程复杂、原料价格昂贵且难以获得，这些缺点导致了其不能更大范围的应用。ε-己内酯是一种商品化的聚合物单体，廉价易得，同时瓶刷状聚己内酯（PCL）具有优异的结晶性和可生物降解性，在生物医学领域应用较为广泛。但是瓶刷状聚己内酯相对分子质量较低导致的力学性能差限制了其更大范围的应用。交联是一个有效的解决方法，同时，瓶刷状聚己内酯较低的玻璃化转变温度还可使交联后的材料表现出高弹性。

本文通过侧链接枝和链端交联的方式合成了动态共价可逆交联的结晶型瓶刷状聚己内酯网络，合成路线如Fig.1所示。该交联聚己内酯不仅具有优异的力学性能，而且兼具可重复加工性和可降解

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0229
收稿日期：2023-01-18
通讯联系人：冷雪菲，主要从事智能生物基材料、高性能聚苯乙烯系树脂产业化研究，E-mail: lengxuefei@dlut.edu.cn；
李杨，主要从事阴离子聚合方法学和高性能弹性体研究，E-mail: liyang@dlut.edu.cn

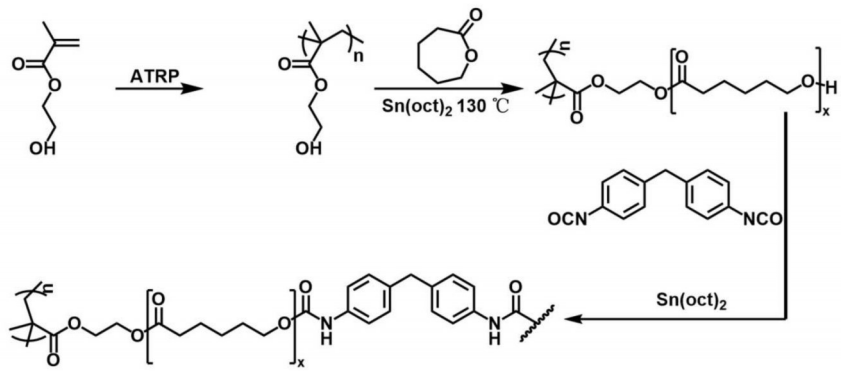


Fig. 1 Synthetic route of reversible crosslinking network based on bottlebrush poly(ε-caprolactone)

性。氨酯键作为一种动态共价键已经广泛应用于可逆交联材料的合成,但目前尚未见文献报道含结晶单元的瓶刷状可逆交联聚合物。本文通过ATRP聚合方式合成了PHEMA,再以PHEMA上的羟基为引发剂通过开环聚合制备了不同臂长的瓶刷状聚己内酯,最后与MDI交联,以氨酯键为动态共价键制备了瓶刷状聚己内酯可逆材料。研究了材料的微观结构与热性能、力学性能、动态力学性能之间的构效关系,为含结晶单元复杂拓扑结构聚合物的合成及研究提供了参考依据。

1　实验部分

1.1　原料与试剂

甲基丙烯酸羟乙酯(HHEMA):无水级,阿拉丁试剂有限公司,使用前减压蒸馏除去阻聚剂;2-溴异丁酸乙酯(EBiB):98%,上海麦克林生化有限公司;溴化亚铜:98%,麦克林有限公司,使用前用乙酸除去杂质;N,N,N',N'-五甲基二乙烯基三胺(PMDETA):98%,麦克林有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF):无水级,百灵威科技有限公司;ε-己内酯(ε-CL):98%,阿拉丁试剂有限公司,使用前用氢化钙干燥24 h后真空蒸馏;辛酸亚锡:97%,Sigma-Aldrich;二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI):98%,阿拉丁试剂有限公司;四氢呋喃(THF):无水级,百灵威科技有限公司;甲醇、正己烷、甲基叔丁基醚、二氯甲烷:均为分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;中性氧化铝:200~300 mesh,中国医药集团。

1.2　制备方法

1.2.1　PHEMA的合成:将聚合管在双排管上抽真空-通氮气3次,在氮气保护下加入6.5 g HEMA,0.122 g EBiB,0.072 g CuBr,100 mL DMF,随后对体系进行除氧(液氮冷冻抽真空20 min-解冻通氮气5 min,重复2次),然后在氮气保护下快速加入0.087 g PMDETA,再次冷冻-抽排2次,最后解冻恢复至室温后将反应体系置于70 ℃的油浴锅中反应12 h。反应结束后让体系暴露在空气中终止反应,将反应得到的混合溶液通过中性氧化铝短柱除去铜盐,在正己烷/甲基叔丁基醚混合溶液中沉淀聚合物,50 ℃真空干燥24 h后放入手套箱备用,将得到的聚合物命名为A1。将EBiB的量改为0.061 g,其他条件不变得到的聚合物命名为A2。

1.2.2　瓶刷状聚己内酯的合成:将带有抽气接头的聚合瓶在双排管上抽空-烘烤-充氮气3次,随后在手套箱内加入1.3 g A1和3 mL无水DMF搅拌溶解,再加入0.04 g辛酸亚锡和11.4 g ε-CL,在130 ℃搅拌反应24 h,反应结束后冷却至室温,用少量二氯甲烷溶解产物后,将溶液倒入甲醇中沉淀聚合物,真空干燥,得到的瓶刷状聚己内酯命名为A1PCL10。改变A1和A2的用量得到不同臂长的瓶刷状聚己内酯。

1.2.3　基于瓶刷状聚己内酯可逆交联网络的制备:取6.35 g A1PCL10溶于10 mL THF中,将1.75 g MDI和0.03 g辛酸亚锡溶解在5 mL THF中,随后注入到聚合物溶液中,在40 ℃反应30 min后,倒入模具中,在40 ℃烘箱内保持8 h,之后升高温度至60 ℃并抽真空2 h以彻底去除溶剂,得到基于瓶刷状聚己内酯可逆交联网络材料。

1.3　测试与表征

1.3.1　核磁共振氢谱(^{1}H-NMR)分析:采用瑞士Bruker Avance II400M核磁共振波谱仪进行测试,以氘代氯仿为溶剂,以四甲基硅烷为内标。

1.3.2 凝胶渗透色谱（GPC）分析：采用GPC-2414型，聚苯乙烯为标样，THF为淋洗液，测试温度30 ℃，流速1.0 mL/min。

1.3.3 傅里叶变换红外光谱（FT-IR）分析：采用Nicolet6700傅里叶变换红外光谱仪，采用衰减全反射模式进行分析，扫描次数32次。

1.3.4 差示扫描量热分析（DSC）：采用美国TA Q25型差示扫描量热仪，在氮气氛围下，测试温度为－50～100 ℃。首先升至100 ℃保温3 min，以消除热力史，再以10 ℃/min降温至－50 ℃，随后以10 ℃/min升温至100 ℃，记录降温及第2次升温曲线。

1.3.5 万能材料试验机：采用美国英斯特朗5567A对材料进行拉伸性能测试，试样有效区间为12.5 mm、厚度为2 mm。

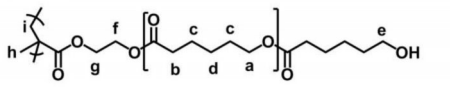
1.3.6 动态力学热分析（DMA）：采用美国TA Q800型动态力学热分析仪，在应力/应变模式下，升高至设定温度保持2 min消除热历史，设置恒定应变为5%，记录应力变化。

1.3.7 凝胶含量测试：将交联后的材料剪成10 mm×10 mm的正方形，记录每个样品的初始质量m_1。浸泡在20 mL的二氯甲烷中，在30 ℃保持24 h后取出，在40 ℃真空烘箱中干燥至恒量，记录下质量m_2，m_2/m_1的值即为凝胶含量。

2 结果与讨论

2.1 合成与结构分析

2.1.1 瓶刷状聚己内酯的合成：采用ATRP可控自由基聚合方法合成PHEMA，以PHEMA的羟基为引发剂在辛酸亚锡的催化下，采用“Grafting-from”的方式一步合成瓶刷状聚己内酯。相比于其他合成瓶刷聚合物的方法，这种方法不会造成活性位点的包埋，因而可以用于合成高分子量侧链和高接枝率的瓶刷状聚己内酯。其核磁共振谱图如Fig.2所示。



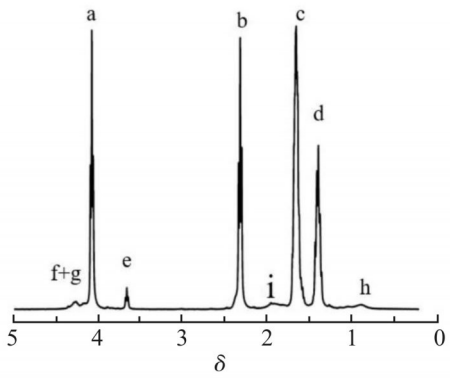


Fig. 2 ^{1}H- NMR spectrum of bottlebrush poly(ε- caprolactone) (A1PCL10)

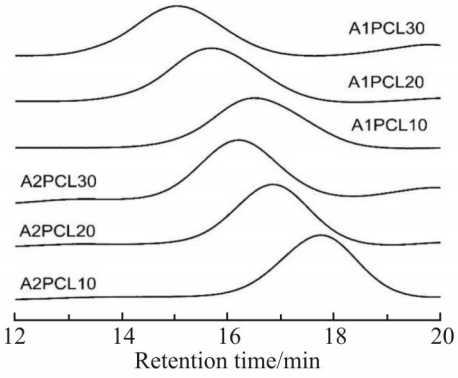


Fig. 3 GPC curves of bottlebrush poly(ε-caprolactone)

Tab. 1 Composition,molecular weight and PDI of bottlebrush poly(ε-caprolactone)

Sample	[CL]/[OH]	$M_{n,th}\times10^{-3a}$	$M_{n,GPC}\times10^{-3b}$	$M_{n,NMR}\times10^{-3c}$	PDI^d
A1PCL10	10	101	98	110	1.22
A1PCL20	20	193	160	202	1.21
A1PCL30	30	284	230	293	1.20
A2PCL10	10	51	54	55	1.18
A2PCL20	20	96	87	106	1.15
A2PCL30	30	140	130	142	1.20

note: a:theoretical molecular weight; b and d:measured by GPC; c:measured by ^{1}H-NMR

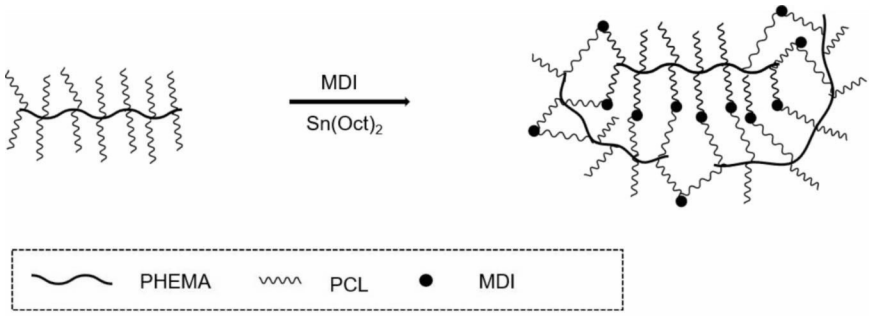


Fig. 4 Synthetic route of crosslinking network

瓶刷状聚己内酯单臂的相对分子质量是由己内酯单体和羟基的投料比决定的,改变单体的加入量可得到不同臂长的聚合物。由核磁谱图可以看出,聚己内酯的质子氢特征峰非常明显。δ3.65 处为与末端羟基相连的亚甲基氢的特征峰,其他重复单元的相同位置氢的特征峰出现在 δ4.06 处,可以通过峰面积计算出瓶刷状聚己内酯的相对分子质量。通过 GPC 进一步确认了聚合物的相对分子质量和 PDI,从图中可以看出,GPC 曲线均为对称单峰且分布较窄(PDI<1.22),随着臂长的增加曲线明显向高分子量方向移动。Tab.1 给出了瓶刷状聚己内酯的详细分子结构参数,表明成功合成了高分子量、窄分布的瓶刷状聚己内酯。

2.1.2 基于瓶刷状聚己内酯可逆交联网络的制备与结构:为排除羟基与氨基甲酸酯之间共价键交换的影响,同时保证较高的凝胶含量,采用 n(—NCO):n(—OH)=1.4:1 的比例交联,以确保所有瓶刷状聚己内酯分子链末端的羟基均被消耗掉。反应路线如 Fig.4 所示,所得到的交联聚合物的凝胶含量均在 90%以上。

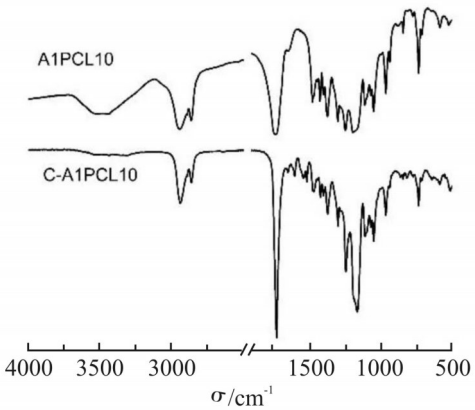


Fig. 5 FT-IR spectra of A1PCL10 before and after crosslinking

Tab. 2 Thermal properties of bottlebrush poly(ε-caprolactone) before and after crosslinking

Sample	T_m/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})	T_c/℃	ΔH_c/(J·g^{-1})
A1PCL10	44.6	48.8	16.0	47.3
A1PCL20	50.8	55.0	25.1	59.7
A1PCL30	52.6	58.5	27.1	64.3
A2PCL10	43.3	47.9	12.4	58.2
A2PCL20	49.2	58.3	23.3	60.5
A2PCL30	52.6	69.1	27.0	71.0
C-A1PCL10	38.9	29.2	-3.7	29.5
C-A1PCL20	45.3	32.4	16.1	30.7
C-A1PCL30	50.7	38.2	19.9	40.7
C-A2PCL10	38.3	24.7	-3.2	27.3
C-A2PCL20	44.7	42.6	17.4	40.9
C-A2PCL30	50.2	46.3	23.3	45.4

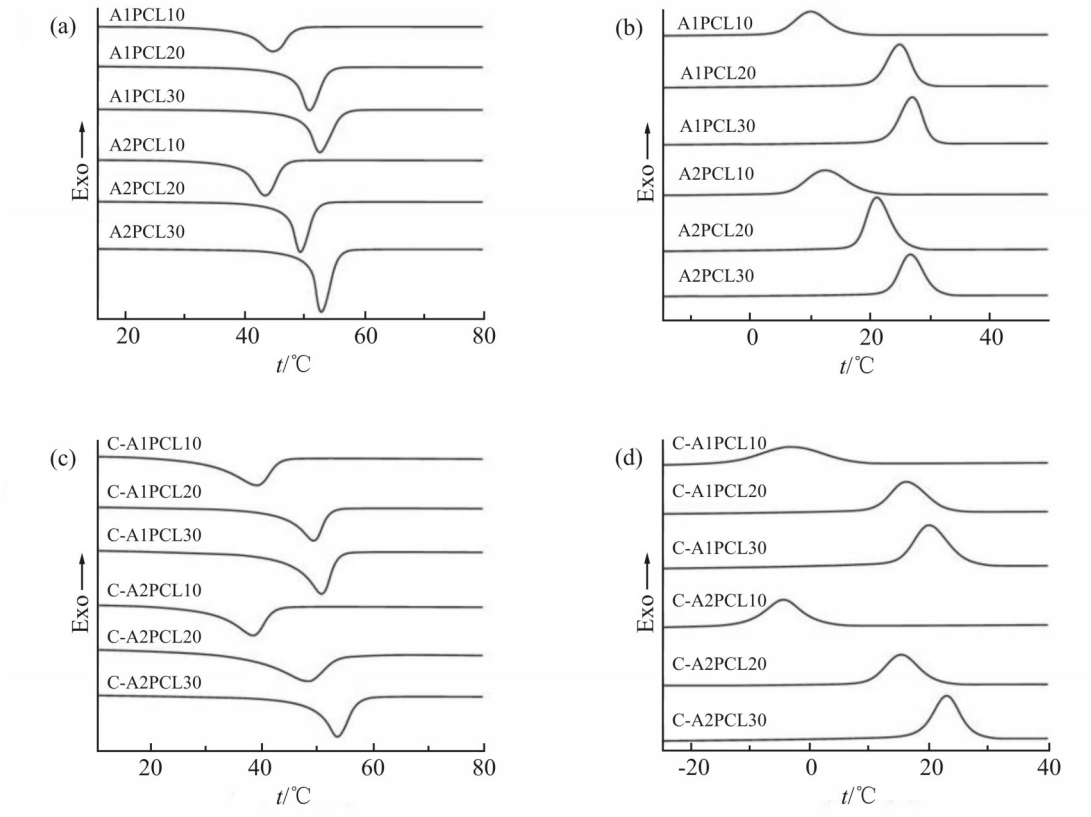


Fig. 6 DSC curves of bottlebrush poly(ε-caprolactone) before and after crosslinking

对合成的交联网络(C-A1PCL10)和瓶刷状聚己内酯（A1PCL10）进行衰减全反射傅里叶变换红外光谱分析，从Fig.5中可以看出，3500 cm^{-1}处的羟基吸收峰消失，证明羟基被完全消耗。在3345 cm^{-1}处出现了新生成的—N—H吸收峰，说明瓶刷状聚己内酯末端的羟基与MDI发生了反应，最终形成了含有动态氨酯共价键的可逆交联网络。

2.2 热性能

通过DSC表征了聚合物的结晶熔融行为。如Fig.6所示，交联后聚合物的结晶峰和熔融峰向低温方向移动，结晶焓（ΔH_c）和熔融焓（ΔH_m）也出现不同程度的降低，这是因为交联之后交联点会限制分子链的自由运动，分子链不能自由的进行排列，这就导致了分子链规整性的降低，不利于聚合物的结晶。随着臂长的增加交联点对分子链的限制作用减弱，这主要是因为分子链越长，分子链可自由活动的范围越大，分子链的排列受交联点的影响也就越低，这在DSC上也可以看出，随着臂长的增加，交联聚合物结晶和熔融峰减弱变得不明显，详细的热力学数据记录在Tab.2中。同时，交联会导致聚合物结晶颗粒的损伤，结晶能力被进一步削弱，这在线型聚己内酯的化学交联研究中已被证实，瓶刷状聚己内酯也同样适用此规律[15]。

2.3 力学性能

瓶刷状聚己内酯由于力学性能较差，限制了其更大范围的应用，通过交联手段可以弥补这一不足。交联后的瓶刷状聚己内酯的应力-应变曲线如Fig.7所示。从图中可以看出，交联材料随着臂长的增加断裂伸长率明显变大，其中C-A1PCL30的断裂伸长率最高，可以达到344.4%，最低的C-A2PCL10也达到了88.1%。这是因为己内酯的分子链柔性较强，随着侧臂分子链的延长，断裂伸长率也相应增长。拉伸强度也随着相对分子质量的增加而提高，最大可以达到22.4 MPa,克服了瓶刷状聚己内酯力学性能较差，难以利用的难题。详细的力学数据记录在Tab.3中。值得注意的是，氨基甲酸酯键除了自身可以动态键交换，还可以与游离的羟基进行动态键交换，为了比较2种材料的性能，以A1PCL10为前体，保持反应条件一致，改变MDI和羟基的摩尔比，制备了一系列不同羟基含量的材料，命名为C-A1PCL10-X（X为异氰酸基团和羟基的比值）。采用相同测试条件对C-A1PCL10-X材料的力学性能

进行了测试,结果如Fig.8所示。最大断裂伸长率仅有56.6%。所以,本文采用的交联方法在赋予网络动态可逆性的同时,提高了材料的力学强度。

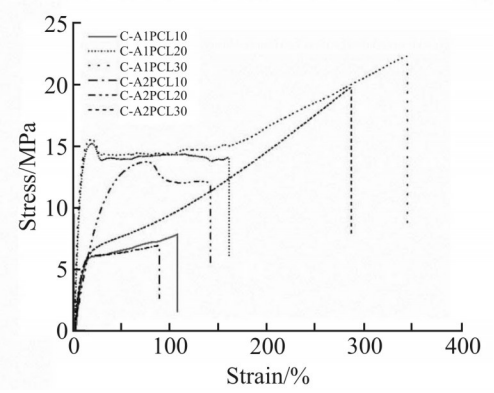


Fig. 7 Stress - strain curves of cross-linked bottlebrush poly(ε-caprolactone)

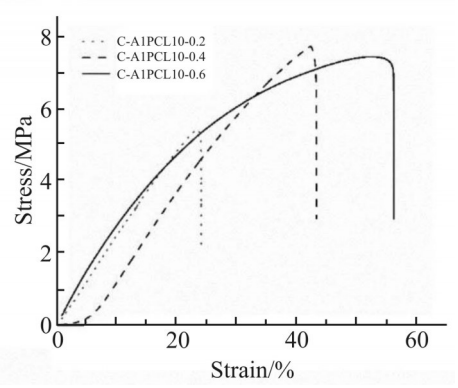


Fig. 8 Stress - strain curves of C-A1PCL10-X

2.4 动态力学性能

对交联后的材料进行应力松弛实验测试,由于交联材料内部之间的氨酯动态共价键可以在高温

Tab. 3 Mechanical properties of bottlebrush poly(ε-caprolactone) after crosslinking

Sample	*n*(—NCO):*n*(—OH)	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
C-A1PCL10	1.4:1	7.88±0.33	107.6±5.1
C-A1PCL20	1.4:1	14.1±0.73	160.0±7.2
C-A1PCL30	1.4:1	22.4±0.76	344.4±8.9
C-A2PCL10	1.4:1	6.98±0.26	88.1±3.5
C-A2PCL20	1.4:1	12.21±0.32	141.1±5.2
C-A2PCL30	1.4:1	19.9±0.61	286.2±6.6

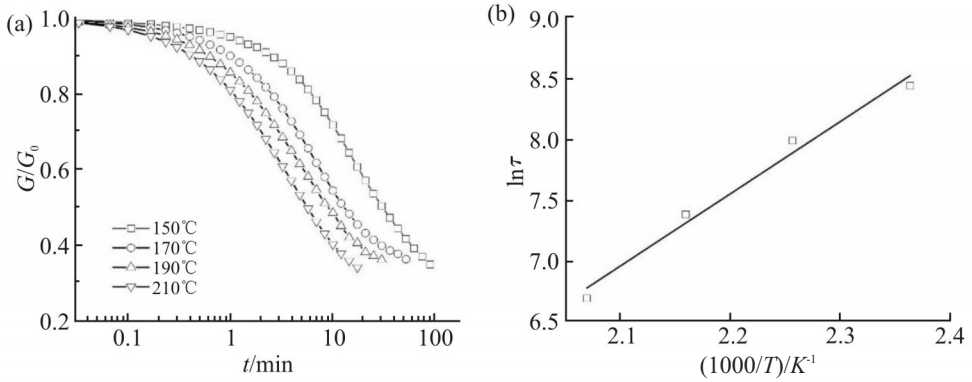


Fig. 9 (a)Stress relaxation curves of C-A1PCL30; (b)fitting with the equation

和辛酸亚锡的催化下进行可逆键交换,因此,材料表现出明显的应力松弛行为。记录材料在不同温度时的特征松弛时间,特征松弛时间由150 ℃时的77.3 min逐渐缩短至210 ℃时的13.4 min,即随着温度的升高,可逆键交换速率变快。因此,热处理可以更快的实现交联材料的网络重构。将得到的数据与阿伦尼乌方程(式(1))拟合,可以看出特征松弛时间与温度的关系很好的符合阿伦尼乌斯方程,计算得到的反应活化能为50.4 kJ/mol。材料内部除了氨酯键以外,酯键也是一种动态键。Hillmyer在MDI交联的



Fig. 10 Schematic of material remodeling process

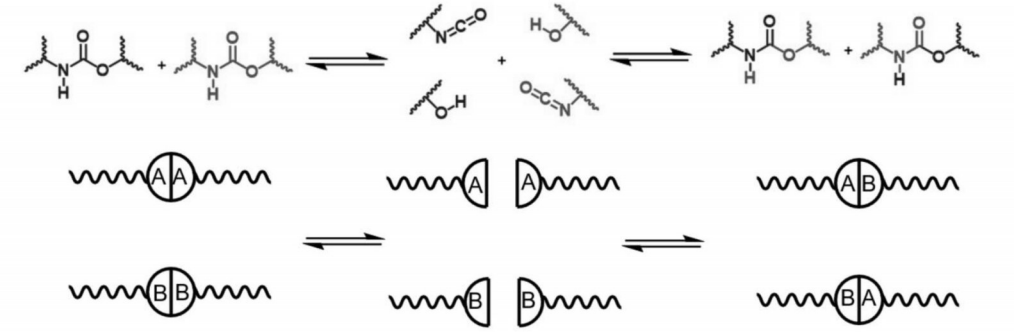


Fig. 11 Schematic of the urethane exchange process

聚乳酸材料研究中证实，在游离羟基存在的情况下，酯交换反应占主导地位；交联材料中无游离羟基的情况下，氨酯键可以更高效地结合到催化剂的活性中心，从而实现动态交换反应，酯键交换对基于氨酯键可逆交联材料的动态交换性的影响是可以忽略不计的[16,17]。因此，材料的动态交换性能归功于内部的氨酯键交换。

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

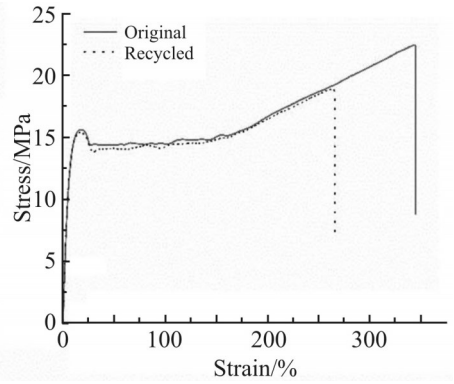


Fig. 12 Stress - strain curves of remodeling materials

2.5 重塑恢复性能

与传统热固性化学交联材料不同，通过可逆键交联的材料，由于内部的交联化学键可以进行可逆的键交换，材料具有重复加工利用的能力。可逆共价键在高温和催化剂作用下进行键交换反应，旧键断裂的同时形成新的共价键，使材料表现出可重塑性；当温度低于氨酯键交换温度，可逆共价键之间的反应终止，这时材料的交联网络结构又表现出热固性材料的高稳定性。如Fig.10所示，将C-A1PCL30材料破碎，再将破碎的材料在140 ℃和8 MPa条件下热压60 min成型，即可得到重塑的样品。高温虽然可以加快动态键交换，获得更快的重塑效率，但是会造成材料的氧化变黄。由于内部动态氨酯共价键在高温和辛酸亚锡催化下进行可逆键交换（Fig.11），交联后的材料在热压条件下仍可进行重塑，其保持了初始材料一定的强度的断裂伸长率。对重塑的样品进行拉伸测试，重塑后的材料拉伸强度为18.4 MPa,断裂伸长率为286.0%，证明材料具有良好的热压重塑性能，同时凝胶含量无明显变化。

3 结论

合成了基于瓶刷聚己内酯的可逆交联网络，材料的断裂伸长率达到344.4%，内部的氨酯键在高温和辛酸亚锡的催化下可以进行动态交换反应，材料表现出明显的应力松弛行为，符合阿伦尼乌斯方程。交联材料可经热压重塑成型，重塑材料的断裂

伸长率和拉伸强度均保持在80%以上,表现出优良的重塑性能和重复加工性能,兼具可生物降解性,可以用作生物医用材料。这是首个针对含结晶侧链的可逆交联瓶刷聚合物的研究,将共价自适应网络的范围扩大到了包含结晶单元的非线型分子结构,为含复杂拓扑结构的可逆交联网络研究工作提供了参考。

参考文献:

[1] Zhang Z P, Rong M Z, Zhang M Q. Polymer engineering based on reversible covalent chemistry: a promising innovative pathway towards new materials and new functionalities [J]. Progress in Polymer Science, 2018, 80: 39-93.

[2] 陈兴幸, 钟倩云, 王淑娟, 等. 动态共价键高分子材料的研究进展 [J]. 高分子学报, 2019, 50(5): 469-84.
Chen X X, Zhong Q Y, Wang S J, *et al*. Progress in dynamic covalent polymers[J]. Acta Polymerica Sinica, 2019, 50(5): 469-84.

[3] Montarnal D, Capelot M, Tournilhac F, *et al*. Silica- like malleable materials from permanent organic networks [J]. Science, 2011, 334: 965-958.

[4] Guo Y, Chen S, Sun L, *et al*. Degradable and fully recyclable dynamic thermoset elastomer for 3D-printed wearable electronics [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 31:2009799.

[5] Dang C, Peng F, Liu H, *et al*. Facile solvent- free synthesis of multifunctional and recyclable ionic conductive elastomers from small biomass molecules for green wearable electronics [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9: 13115-13124.

[6] Lou J, Liu Z, Yang L, *et al*. A new strategy of discretionarily reconfigurable actuators based on self - healing elastomers for diverse soft robots [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31: 2008328.

[7] Huang S, Shen Y, Bisoyi H K, *et al*. Covalent adaptable liquid crystal networks enabled by reversible ring- opening cascades of cyclic disulfides [J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143: 12543-12551.

[8] Wu Y, Yang Y, Qian X, *et al*. Liquid- crystalline soft actuators with switchable thermal reprogrammability [J]. Angewandte Chemie, 2020, 59: 4778-4784.

[9] Cash J J, Kubo T, Bapat A P, *et al*. Room- temperature self-healing polymers based on dynamic- covalent boronic esters [J]. Macromolecules, 2015, 48: 2098-2106.

[10] Zheng P, Mccarthy T J. A surprise from 1954: siloxane equilibration is a simple, robust, and obvious polymer self-healing mechanism [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134: 2024-2027.

[11] Fortman D J, Brutman J P, De Hoe G X, *et al*. Approaches to sustainable and continually recyclable cross-linked polymers [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6: 11145-11159.

[12] Zheng J, Png Z M, Ng S H, *et al*. Vitrimers: current research trends and their emerging applications [J]. Materials Today, 2021, 51: 586-625.

[13] Abbasi M, Faust L, Wilhelm M. Comb and bottlebrush polymers with superior rheological and mechanical properties [J]. Advanced Materials, 2019, 31: e1806484.

[14] Self J L, Sample C S, Levi A E, *et al*. Dynamic bottlebrush polymer networks: self- healing in super- soft materials [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142: 7567-7573.

[15] 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.

[16] Brutman J P, Delgado P A, Hillmyer M A. Polylactide vitrimers [J]. ACS Macro Letters, 2014, 3: 607-610.

[17] Brutman J P, Fortman D J, De Hoe G X, *et al*. Mechanistic study of stress relaxation in urethane-containing polymer networks [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2019, 123: 1432-1441.

Design, Synthesis and Characterization of Reversible Crosslinked Bottlebrush Polycaprolactone

Guanjun Song, Xuefei Leng, Pengcheng Miao, Jie Liu, Yang Li

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Key Laboratory of Polymer Science and Engineering of Liaoning Province, Department of Polymer Science and Engineering, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

ABSTRACT: Poly (hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) was synthesized via atom transfer radical polymerization (ATRP). Bottlebrush polycaprolactone was acquired by ring- opening polymerization using the hydroxyl team of PHEMA as initiator. The shape of the polymer was decided by gel permeation chromatography and nuclear magnetic resonance spectroscopy. It is proved that the bottlebrush- like caprolactone was efficiently synthesized with a slender molecular weight distribution (PDI<1.22). A collection of reversible cross- linked bottlebrush- like polycaprolactone networks containing dynamic covalent urethane bonds have been acquired by way of crosslinking the received bottlebrush- like polycaprolactone with diphenylmethane diisocyanate (MDI). The crosslinked polymer was characterized and analyzed by FT- IR,DSC,DMA and common tensile machine. The elongation at break of the crosslinked polymer extends appreciably with the amplify of arm length, up to 344.4%. The fabric suggests apparent stress rest behavior, which conforms to the Arrhenius formula. The tensile strength and elongation at break of the cloth can be restored to greater than 80% after warm pressing.

Keywords: polycaprolactone; bottlebrush polymers; reversible crosslinking; urethane bond