http://pmse.scu.edu.cn

基于双硫键自修复交联聚氨酯脲的制备及性能

晏文康，万里鹰，李 钰，闫美玲
(南昌航空大学 材料科学与工程学院，江西 南昌 330063)

摘要：将D-胱氨酸(CYS)与甲醇进行甲酯化反应，制备出一种新型含有双硫键的扩链剂胱氨酸二甲酯(CDE)，再将其对端异氰酸酯基(—NCO)二聚体(IPDI-PTMG)和端异氰酸酯基三聚体(IPDI-TEA)进行扩链，制备了含有动态双硫键的自修复交联聚氨酯脲(SH-PUU)材料。采用傅里叶变换红外光谱对SH-PUU结构进行表征，通过电子万能试验机、差示扫描量热仪、热重分析仪和光学显微镜等研究了不同配比制备的SH-PUU的力学性能、热稳定性和修复性能。结果表明，当扩链系数(CDE中—NH_2与体系中—NCO的摩尔比)为0.9，IPDI-TEA的质量分数为10%时，SH-PUU材料具有较好的力学性能和最佳的修复性能，其拉伸强度为5.22 MPa、修复效率为93.9%。此外，该材料拥有多次自修复性能和一定的室温自修复能力，3次自修复后的修复率仍可达65.0%，室温修复24 h后自修复率为30.0%。

关键词：自修复；聚氨酯脲；双硫键；修复率
中图分类号：TB381 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2023)09-0135-09

能够通过自身动态可逆反应或者受外界环境刺激响应(如光、热、磁、紫外线等)自主修复缺陷的材料通常被称为自修复材料，也称智能材料[1]。根据材料完成自修复所需的条件，可将自修复材料分为外援型[2]和本征型[3,4]两类。其中，本征型自修复体系相比外援型具有性能稳定和成本廉价的优势，并且可通过分子内或分子间作用[5,6]实现材料的多次修复，因此拥有更加广阔的研究和发展前景[7,8]。

其中，双硫键[9]是一种具有动态可逆性的弱共价键，通过改变温度可以达到多次自修复的目的。双硫键在高低温之间的转变会发生断裂重组，同时会与其它基团发生反应从而达到自修复效果[10,11]。聚氨酯脲(PUU)材料多由软硬段共同组成，软段为系统提供了灵活性，硬段则提供了刚度，使得PUU具有强度大和韧性强的优点[12,13]。因此，在PUU体系中引入双硫键制备性能优异的自修复材料是很有必要的。

Rekondo等[14]利用异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)与聚丙二醇(PPG)反应得到预聚物，以4,4'-二硫代二苯胺(AFD)为中间交联体，制备了含双硫键和氢键的自修复聚氨酯，该材料自修复性能优异，在室温条件下对接修复率高达97%。Yang等[15]先利用聚丁二烯二酸二元醇和IPDI制备端异氰酸酯预聚物，再利用该预聚物与芳香族二硫二胺和六亚甲基二异氰酸酯(tri-HDI)共同反应，制备了交联网络和非交联结构之间可相互转换的聚氨酯弹性体，所制备材料的最大自愈效率达到97.4%，拉伸强度高达7.7 MPa。

针对含双硫键的芳香族扩链剂价格高昂问题，本文通过对廉价的D-胱氨酸(CYS)进行酯化反应，制备出一种含双硫键的新型扩链剂胱氨酸二甲酯(CDE)。利用CDE对以聚四氢呋喃(PTMG)为软段的端异氰酸酯基二聚体和以IPDI为硬段的端异氰酸酯基三聚体进行扩链，合成了一种含有双硫键的交联聚氨酯脲(SH-PUU)，并分别研究了其力学性能、自修复性能及修复机理。

1 实验部分

1.1 原材料

CYS、IPDI、PTMG、三乙醇胺(TEA)、氯化亚砜、

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0202
收稿日期：2022-11-01
基金项目：国家自然科学基金资助项目(51463016)；上海航天科技创新基金项目(SAST2016053)
通讯联系人：万里鹰，主要从事自修复功能高分子材料研究，E-mail: wlygood@nchu.edu.cn

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL):化学纯,萨恩化学技术有限公司。所有试剂使用前均未做处理,直接使用。

1.2 样品制备

分别称取9.99 g CYS和9.91 g氯化亚砜,加入250 mL烧瓶中,再加入甲醇搅拌溶解。在60 ℃,250 r/min搅拌条件下,冷凝回流反应12 h,然后在70 ℃旋转蒸馏除杂,得到白色固体粉末胱氨酸二甲酯二盐酸盐(CDED)。用DMF溶解CDED配置0.65 mol/L溶液,再加入与CDED摩尔比为1:2的TEA,常温搅拌反应12 h,减压过滤,得到扩链剂胱氨酸二甲酯CDE,合成路线如Fig.1(a)所示。

称取8.88 g IPDI和20 g PTMG依次加入250 mL烧瓶中,再加入DMF搅拌溶解,升温至70 ℃,在氮气氛围下,加入0.05 g DBTDL,反应4 h,得到端异氰酸酯基二聚体(IPDI-PTMG),合成路线如Fig.1(b)所示。

将1.49 g TEA和6.67 g IPDI依次加入250 mL烧瓶中,再加入DMF搅拌溶解,升温至70 ℃,加入0.05 g DBTDL,反应4 h,得到端异氰酸酯基三聚体(IPDI-TEA),合成路线如Fig.1(c)所示。

将17.33 g IPDI-PTMG和2.45 g IPDI-TEA依次加入250 mL烧瓶中,再加入DMF搅拌溶解,将烧瓶放置在冰浴至0 ℃后,滴加24 mL的0.65 mol/L的CDE溶液,反应40 min后倒入长6 cm×宽1 cm×厚0.3 cm的聚四氟乙烯模具中,80 ℃干燥48 h,得到含双硫键的交联聚氨酯脲试样,用于测试力学性能、热性能、溶解性能、自修复性能,其合成路线如Fig.1(d)所示。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析:采用日本岛津公司的IRPrestige-21型光谱仪。红外仪分辨率为2 cm^{-1},测试范围为400~4000 cm^{-1},其中,CYS,IPDI,TEA,PTMG,IPDI-PTMG和IPDI-TEA采用

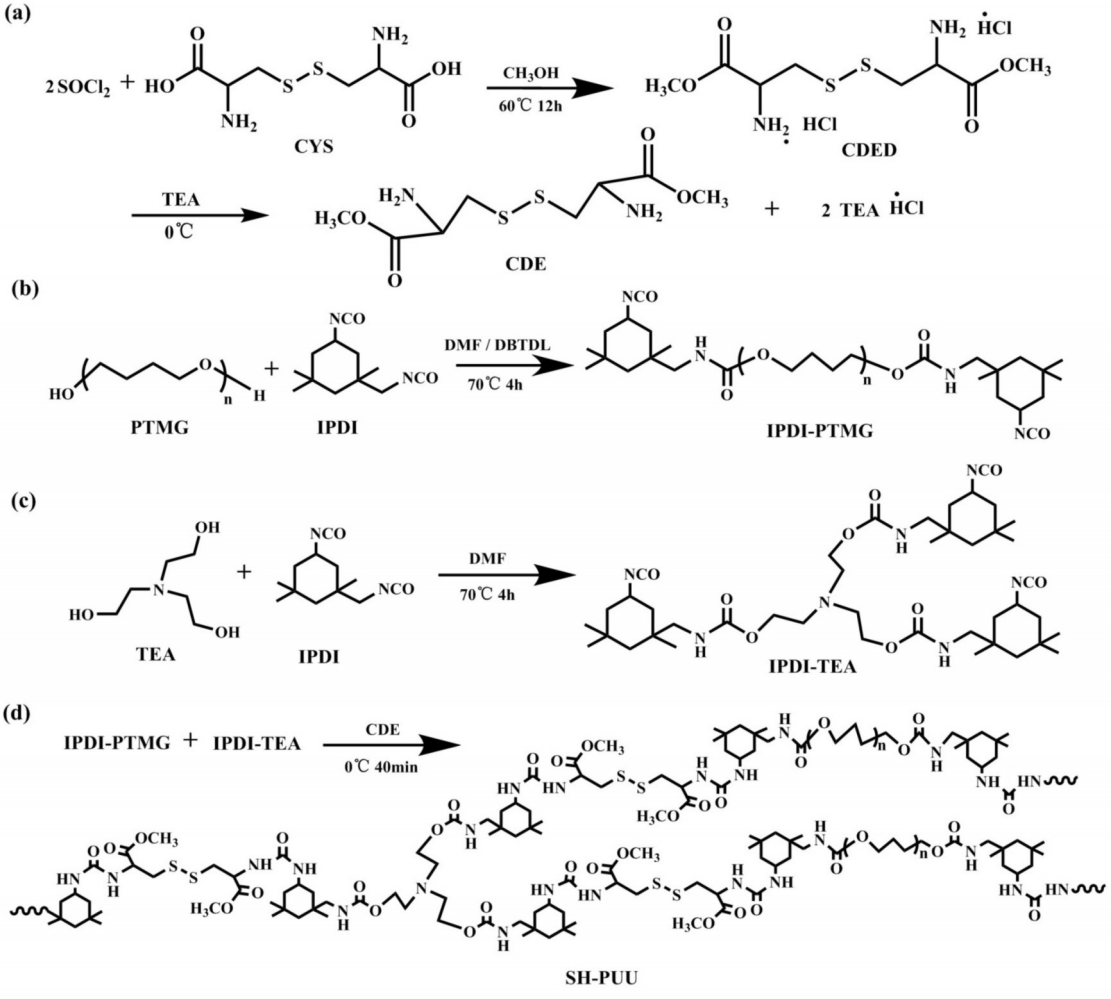


Fig. 1 Synthetic routes of CDE(a), IPDI-PTMG(b), IPDI-TEA(c) and SH-PUU(d)

KBr滴涂法,SH-PUU采用全反射法测试。

1.3.2 差示扫描量热(DSC)分析:采用日本精工公司的DSC-6220型差示扫描量热仪,在氮气保护下,取5~10 mg样品封装在铝制坩埚内,升温速率为10 ℃/min,测量温度范围为-30~100 ℃。

1.3.3 热重(TGA)分析:采用美国Perkin Elmer公司的Diamond TG型热重分析仪,在氮气保护下,升温速率为10 ℃/min,测量温度范围25~800 ℃。

1.3.4 拉伸强度测试:采用MDEL型电子万能试验机(江苏江都市振邦试验机械厂)测试试样的拉伸强度。参照国标GB/T1042.2-2006,拉伸速率为40 mm/min,试样尺寸为40 mm×10 mm×4 mm。

1.3.5 溶胀率和溶解度测定:取1块SH-PUU试样,质量记为m_0,将其浸泡在DMF溶液中,分别在25 ℃和80 ℃放置24 h后取出,用滤纸吸干试样表面的溶液,直至质量恒定不变,记质量为m_1;最后将试样放置在80 ℃干燥至恒量,记质量为m_2。溶胀率(L)和溶解度(S)的计算公式分别为式(1)和式(2)

$$L=\frac{m_1-m_0}{m_0} \tag{1}$$

$$S=\frac{m_0-m_2}{m_0} \tag{2}$$

1.3.6 自修复性能试验:取1块SH-PUU试样,在其表面划出一道2 mm左右深的划痕,放入模具中,在80 ℃热处理4 h,通过Digital Microscope型光学显微镜观察试样修复前后表面形貌变化。将长条试样从中间切断,在不同条件下进行自修复,分别对修复前后的试样进行拉伸测试,试样修复率(η)计算公式如式(3)所示

$$\eta=\frac{\sigma_{c1}}{\sigma_{c0}} \tag{3}$$

式中:σ_{c0}和σ_{c1}——分别表示试样修复前后的拉伸强度。

2　结果与讨论

2.1　CDE,IPDI-PTMG,IPDI-TEA和SH-PUU的FT-IR分析

Fig.2为CYS,CDE,IPDI-PTMG,IPDI-TEA和SH-PUU的红外光谱图。其中a和b曲线上3431 cm^{-1}和3477 cm^{-1}为CYS和CDE上—NH_2的伸缩振动特征峰,1681 cm^{-1}对应CDE酯羰基特征峰,表明CYS发生甲酯化反应,CDE被成功合成。在c曲线中,在3336 cm^{-1},2263 cm^{-1}和1720 cm^{-1}处分别对应IPDI-PTMG中的—NH,—NCO和—C=O特征吸收峰。在d曲线中,3323 cm^{-1}和1537 cm^{-1}均对应IPDI-TEA的—NH特征吸收峰,而1720 cm^{-1}对应其—C=O特征峰,且无醇羟基吸收峰,说明TEA中的—OH全部反应,生成了—NHCOO,表明IPDI-TEA合成成功。在e曲线中,无—NCO特征峰,3391 cm^{-1}和1720 cm^{-1}分别对应PU-SHH的—C=O及—NH特征峰。因此,扩链剂CDE、端异氰酸酯预聚体IPDI-PTMG和IPDI-TEA和聚氨酯脲SH-PUU均被成功合成。

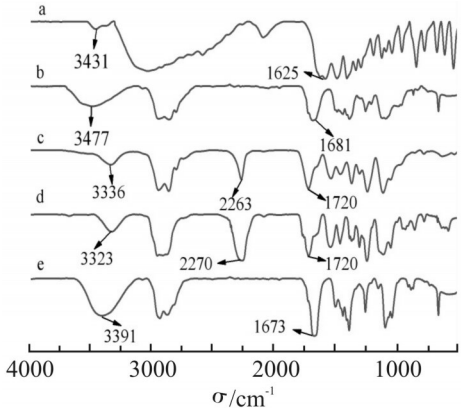


Fig. 2 FT-IR spectra of CYS, CDE, IPDI-PTMG, IPDI-TEA and SH-PUU

a: CYS; b: CDE; c: IPDI-PTMG; d: IPDI-TEA; e: SH-PUU

2.2　SH-PUU的最佳反应比例

为研究IPDI-TEA含量对SH-PUU试样自修复性能的影响,采用预聚法合成含有双硫键的聚氨酯脲,通过变量控制法进行试验分析,确定扩链剂CDE和交联剂IPDI-TEA的用量,得到合成聚氨酯脲的最佳反应比例,Fig.3是具体的测试结果。

可以看出,随着IPDI-TEA含量的不断增加,试样的拉伸强度逐渐上升,从1.19 MPa增加到了13.85 MPa,试样的自修复效率则呈现先增大后减小的趋势,且当IPDI-TEA的质量分数为10%,试样的自修复效率达到最高为93.9%。

SH-PUU试样性能变化主要原因是,IPDI-TEA含量逐渐增加,SH-PUU试样的交联程度逐渐增大,试样的硬段含量增加,刚性增强,从而导致试样的拉伸强度变大。但随着IPDI-TEA的质量分数超过10%时,试样的自修复能力迅速下降。这是由于IPDI-TEA的用量继续增加,使得试样的交联密度进一步增大,但这同样也阻碍了试样中分子链的活动,也一定程度上妨碍了分子链中双硫键交换重组反应的进行,导致试样的自修复能力下降。

由于扩链剂CDE的用量会导致2种聚氨酯预聚体之间的交联程度不一,从而影响到聚氨酯脲的自

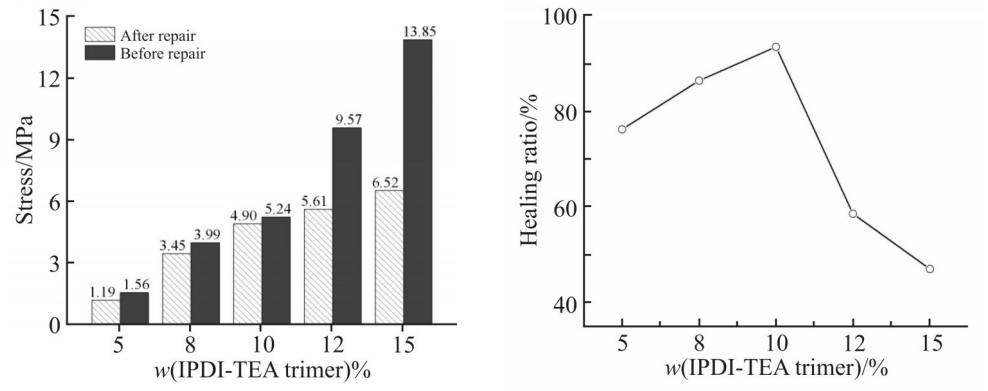


Fig. 3 Effects of IPDI-TEA content on tensile strength of SH-PUU specimens before and after repair and single repair efficiency

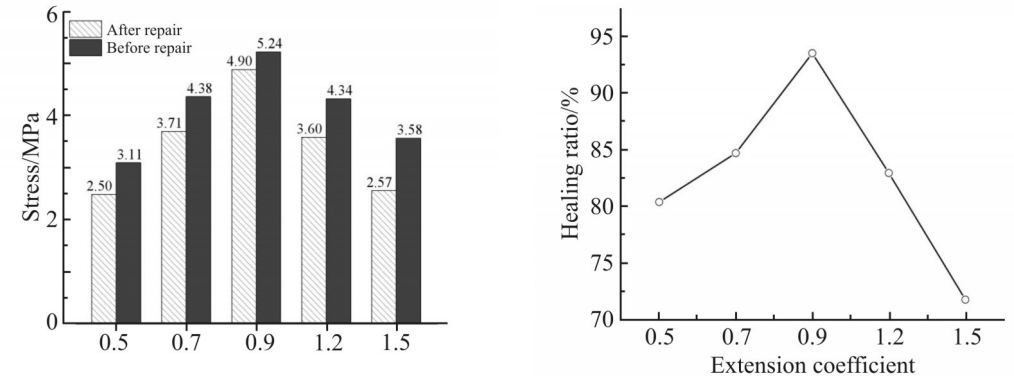


Fig. 4 Effects of CDE content on tensile strength of SH-PUU specimens before and after repair and repair efficiency

修复能力。确定IPDI-TEA质量分数为10%，定义扩链系数为CDE中—NH_2与二聚体IPDI-PTMG及三聚体IPDI-TEA中—NCO的摩尔比，改变扩链系数制备了一系列SH-PUU试样，并测试了各组分试样修复前后的拉伸强度变化，用以探索其对SH-PUU试样自修复能力的影响，测试结果如Fig.4所示。

可以看出，随着扩链系数从0.5增加到0.9，SH-PUU试样的拉伸强度和自修复率都呈现上升的趋势。这是因为随着CDE用量的增加，合成SH-PUU的反应由不完全变为完全反应，使得交联程度加深，分子间作用力增大，导致SH-PUU材料的拉伸强度增大。同时由于双硫键含量伴随着CDE用量的增加而增加，SH-PUU材料的自修复率也呈现上升的趋势。当扩链系数为0.9时，试样的修复率达到最佳，为93.9%。当扩链系数超过0.9时，试样的拉伸强度和修复率都呈现下降的趋势，这是因为CDE是小分子单体，过量后会在试样中起到增塑剂的作用，导致SH-PUU试样的力学性能和自修复能力下降。

因此，当扩链系数为0.9，IPDI-TEA质量分数为10%时，聚氨酯脲具有较好的力学性能和最佳的修复性能，其拉伸强度和修复效率分别为5.22 MPa和93.9%。

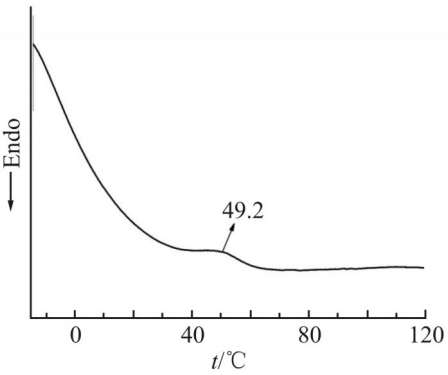


Fig. 5 DSC curve of the SH-PUU specimen

2.3 SH-PUU的热性能

控制IPDI-TEA的用量为10%和CDE的扩链系数为0.9，制备SH-PUU试样，并对其热性能进行研究，其DSC曲线如Fig.5所示。在曲线中，SH-PUU试样在49.2 ℃附近有热容变化，有一个明显台阶，

表明试样在该区间发生了玻璃化转变。故在室温条件下,试样主要呈现出玻璃态,分子链移动困难,当温度高于49.2 ℃时,试样处于高弹态,分子链段活动能力提升,可以产生一定的修复效果,提高修复效率。

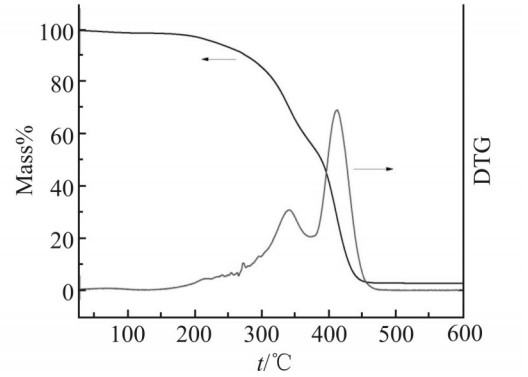


Fig. 6 TG and DTG curves of SH-PUU prepared at the optimal reaction ratio

Fig.6展示了最佳反应比例用量制备的SH-PUU试样的热稳定性。由曲线可知,试样的开始发生分解温度为179.4 ℃,终止分解温度为432.5 ℃,其600 ℃内质量损失分数为97.2%。在DTG曲线中,随着温度增加,在所对应的340 ℃和410 ℃出现2个高峰,分别对应软段和硬段的最大损失速率,此时分子链快速热裂解。

2.4 SH-PUU的溶胀和溶解性

将1.2节所制得的SH-PUU试样进行溶胀和溶解性能测试。试样放在干净透明的培养皿中,加入一定的DMF溶剂浸泡,分别在25 ℃和80 ℃下放置24 h,结果如Fig.7和Tab.1所示。可以发现在25 ℃浸泡12 h和24 h,SH-PUU试样溶胀于DMF中但不溶解,如Fig.7(b)和Fig.7(c)所示,其凝胶含量为59.1%、溶胀率为317.7%,这表明合成的聚氨酯脲为化学交联结构。而将试样放置于80 ℃下浸泡24 h后,发现SH-PUU试样已经完全溶解于DMF溶剂中,如Fig.7(e)所示;再真空干燥24 h,溶剂蒸干,试样形状变为薄膜,如Fig.7(f)所示;但在该过程中,试样的质量只减少了0.05 g,溶解率为5.4%,说明在80 ℃时,材料中的双硫键被破坏了,形成了短链或小分子,从而溶解于DMF中,但除去溶剂后,试样可以重新成型,说明材料具有多次重复加工的潜力。

2.5 SH-PUU的自修复性能

为了研究SH-PUU材料的自修复性能,分别测试了试样的初始拉伸强度及在80 ℃自修复1 h,2 h,3 h,4 h和5 h后的拉伸强度,Fig.8为相应的试样

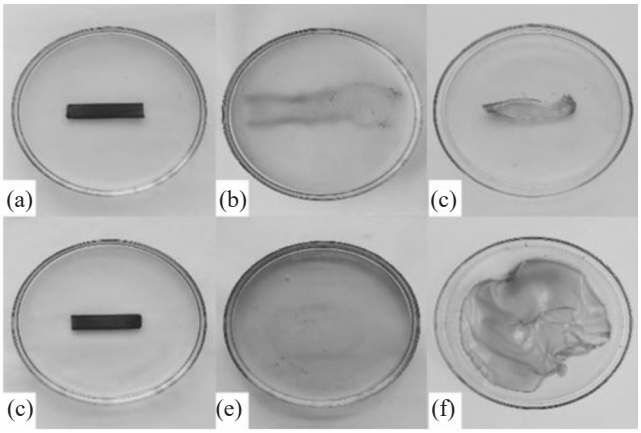


Fig. 7 Swelling and dissolution properties of SH-PUU

(a): 25 ℃, 0 h; (b): 25 ℃, 12 h soaking; (c): 25 ℃, 24 h soaking; (d): 80 ℃, 0 h; (e): 80 ℃, 24 h soaking; (f): 80 ℃, 24 h soaking and then 24 h vacuum drying

Tab. 1 Swelling and dissolution properties of SH-PUU at different temperatures in DMF

t/℃	m_0/g	m_1/g	m_2/g	L/%	S/%
25	0.66	2.76	0.39	317.7	40.9
80	0.93	—	0.88	—	5.4

拉伸强度对比图。由图可知，在80 ℃自修复时间越长，试样的拉伸强度也越大，对应修复率也不断提高。当修复时长为5 h时，SH-PUU材料的修复率可至93.9%，表明试样在该条件下可基本修复完全。

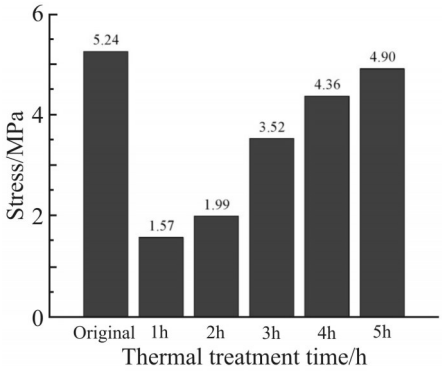


Fig. 8 Tensile strength of SH-PUU specimens at different repair time (80 ℃)

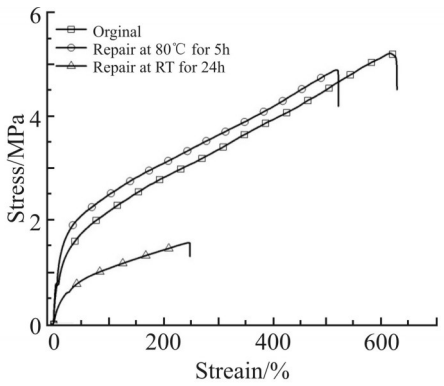


Fig. 9 Stress-strain curves of SH-PUU specimens after repair at room temperature and 80 ℃

由于双硫键具有低温热可逆性，所以含有双硫键的SH-PUU试样一般可以在室温条件下进行自修复行为。Fig.9为SH-PUU试样在原始、80 ℃修复5 h和室温修复24 h的应力-应变曲线图。结果表明，SH-PUU试样在室温修复24 h后的自修复率为30.0%，对应的拉伸强度为1.57 MPa。因此，SH-PUU材料在室温下具有自修复能力。

取SH-PUU试样，用刀片在试样表面划出一道明显的划痕后，放置在80 ℃的真空干燥箱中热处理4 h，利用光学显微镜对试样修复前后表面形貌进行观察，如Fig.10所示。可以看出，在进过80 ℃恒温热处理4 h后，试样表面的裂缝已经消失，试样基本上愈合，表明SH-PUU具有可观的自修复性能。

Fig.11说明了SH-PUU聚合物的修复机理。通过以合成的端异氰酸酯基三聚体IPDI-TEA为交联剂，并采用含双硫键的CDE为扩链剂，和PTMG提供软段结构的聚氨酯预聚物反应生成了三维网络结构的交联聚氨酯，同时双硫键伴随着扩链剂的引入而均匀分散于聚氨酯脲的三维网络结构中。试样在产生缺陷时，其内部的部分化学键被破坏，在80 ℃热处理后，由于动态二硫键的热可逆性，使得聚氨酯脲原有的交联网状结构被破坏，体系由原来的交联大分子链网络变成了小分子或短链群，但在该条件下，小分子或短链群的运动能力增加，增大了双硫键重新键合而发生动态交换反应的机率，重新形成了新的交联大分子链网络，从而实现对试样的自修复。

记原试样为SH-PUU0#，在尽量保持试样的完整性条件下，将其切断后在80 ℃热处理5 h，得到第1次自修复试样，记为SH-PUU1#，然后在相同条件重复切断和热处理操作，得到第2次修复试样，记为SH-PUU2#，在试样修复完全后，采用试验机拉伸试样得到不同修复次数的试样的拉伸强度，通过对比来对其多次自修复性能进行研究，Fig.12是相应的试验过程。试验结果发现，将2次修复后试样都从

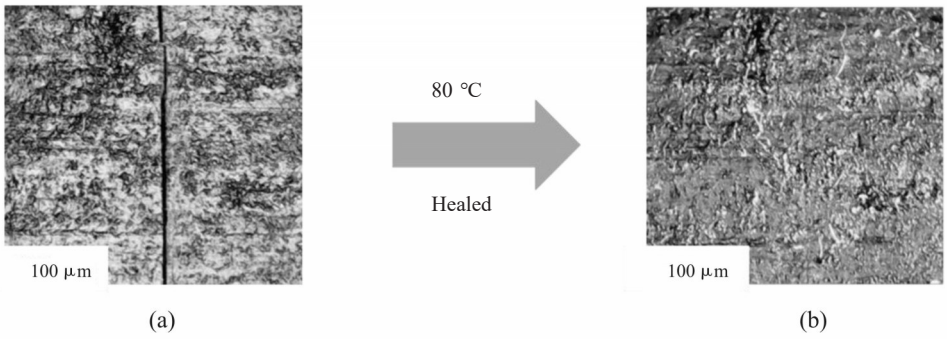


Fig. 10 Microscopic view of SH-PUU specimen (a)before and (b)after repairing

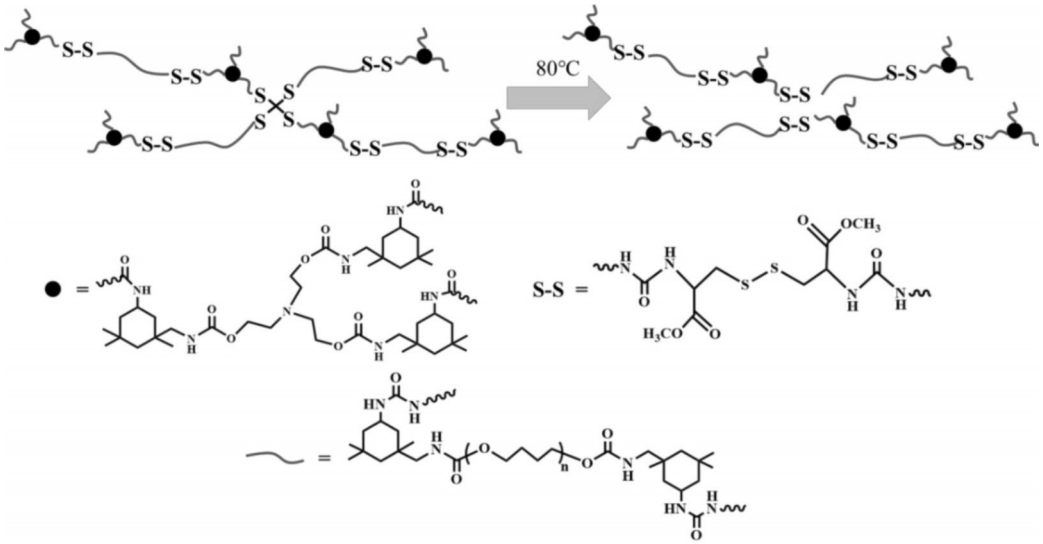


Fig. 11 Mechanism diagram of SH-PUU polyurethane repairing based on dynamic disulfide bonds

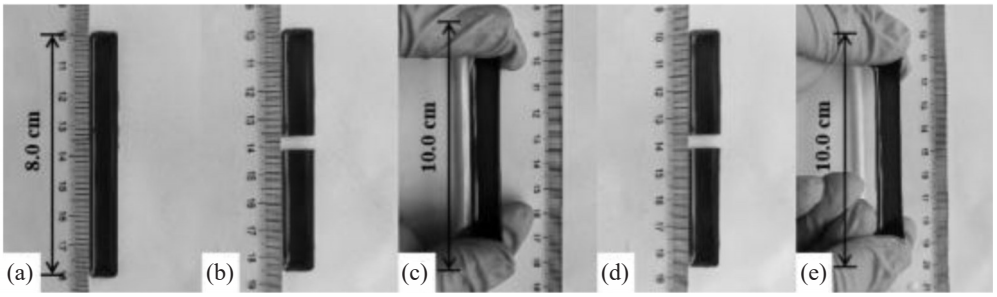


Fig. 12 Multiple self-healing properties of SH-PUU

(a): original sample SH-PUU0#, 8.0 cm; (b): SH-PUU0# was cut off and heat treated at 80 ℃ for 5 h, SH-PUU1# was obtained; (c): SH-PUU1# was stretched to 10.0 cm; (d): SH-PUU1# was cut off and heat treated at 80 ℃ for 5 h, SH-PUU2# was obtained; (e): SH-PUU2# was stretch to 10 cm

Tab. 2 Tensile strength and repair rate of SH-PUU at different repair times

Samples	Stress/MPa	Elongation at break/%	η/%
SH-PUU0#	5.22±0.3	628.4±10	—
SH-PUU1#	4.90±0.3	528.4±8	93.9
SH-PUU2#	3.99±0.2	353.9±6	76.4
SH-PUU3#	3.60±0.2	260.8±5	69.0

原长 8.0 cm 拉伸到 10.0 cm，试样未发生断裂，如 Fig.12(c)和 Fig.12(e)所示，表明 SH-PUU 具有多次自修复的能力。

按上述验证试样多次自修复性能的操作，对 SH-PUU 试样的自修复性能进行验证，共进行 3 次操作。Fig.13 为试样进行 0，1，2 和 3 次自修复的应力-应变曲线，Tab.2 为对应不同自修复次数后的拉伸强度、断裂伸长率和修复率。由 Tab.2 可知，在 80 ℃热处理 5 h 的修复条件下，SH-PUU 试样的拉伸强度、断裂伸长率和修复率都随自修复次数的增加而下降，但经过 3 次修复后试样的修复率仍可达到 69%。因此，SH-PUU 试样具有多次自修复性能。

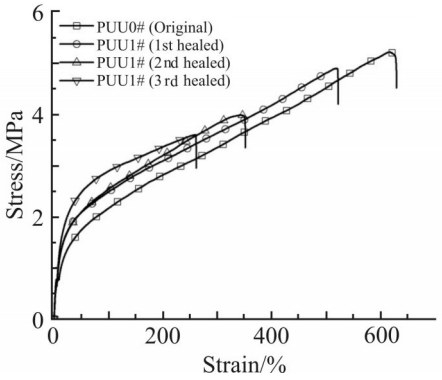


Fig. 13 Stress-strain curves of SH-PUU for different repair times

3 结论

(1) 本文采用两步法对D-胱氨酸(CYS)进行甲酯化反应，成功制备出一种溶液颜色为淡棕黄色的新型含有双硫键的脂肪族二胺胱氨酸二甲酯(CDE)扩链剂，产率为93.9%。

(2) 通过控制变量法，确定了扩链剂CDE与交联剂IPDI-TEA的用量，扩链系数(CDE中—NH_2与体系中—NCO的摩尔比)为0.9，IPDI-TEA的质量分数为10%时，制备的SH-PUU修复性能达到最佳，力学性能也较好，对应拉伸强度和修复效率分别为5.22 MPa和93.9%。

(3) 通过SH-PUU材料进行热性能和自修复性能进行研究，发现SH-PUU材料具有较好的耐热性能，在80 ℃热处理5 h，材料的修复效率可达93.9%，3次修复后的修复效率仍可达到65.0%以上。此外，合成的SH-PUU材料还拥有一定的室温自修复能力，在室温修复24 h后的自修复率和拉伸强度分别为30.0%和1.57 MPa。

基于以上研究，将可逆双硫键本征型自修复体系引入到聚氨酯基体材料中，制备出具有多次自修复能力的本征型自修复聚氨酯智能材料，聚氨酯的循环利用可适度减轻资源的浪费和环境的污染。

参考文献：

[1] 王玉龙, 胡国胜, 张静婷, 等. 基于双硫键和氢键协效的高性能自修复聚氨酯脲的研制[J]. 化工进展, 2021, 40(1): 324-331.
Wang Y L, Hu G S, Zhang J T, *et al*. Development of self-healing poly(urethane urea) with high performances based on the synergistic effect of disulfide bonds and hydrogen bonds[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(1): 324-331.

[2] Feng H Y, Yu F, Zhou Y, *et al*. Fabrication of microcapsule-type composites with the capability of underwater self-healing and damage visualization[J]. RSC Advances, 2020, 10: 33675-33682.

[3] Hu R F, Zhao J, Wang Y H, *et al*. A highly stretchable, self-healing, recyclable and interfacial adhesion gel: preparation, characterization and applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 360: 334-341.

[4] Liu Q, Liu Y B, Zheng H, *et al*. Design and development of self-repairable and recyclable crosslinked poly(thiourethane-urethane) via enhanced aliphatic disulfide chemistry[J]. Journal of Polymer Science, 2020, 58: 1092-1104.

[5] Wang B, Li Z Y, Liu F Y, *et al*. Eco-friendly, self-repairing polymer materials based on reversible Diels-Alder chemistry[J]. Journal of Macromolecular Science, 2020, 57: 888-895.

[6] Guo Z R, Gu H J, He Y, *et al*. Dual dynamic bonds enable biocompatible and tough hydrogels with fast self-recoverable, self-healable and injectable properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 388: 124285-124297.

[7] Li M Y, Liu N, Chen J H, *et al*. Development of reprocessable novel sulfurcontaining epoxy based on thermal treatment[J]. RSC Advances, 2018, 8: 28386-28394.

[8] An S Y, Noh S M, Nam J H, *et al*. Dual sulfide-disulfide crosslinked networks with rapid and room temperature self-healability[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2015, 36: 1255-1260.

[9] Liu M C, Zhong J, Li Z J, *et al*. A high stiffness and self-healable polyurethane based on disulfide bonds and hydrogen bonding[J]. European Polymer Journal, 2020, 124: 109475-109499.

[10] Qu Q, Wang H, He J, *et al*. Synthesis and properties of responsive self-healing polyurethane containing dynamic disulfide bonds[J]. High Performance Polymers, 2021, 33: 1132-1140.

[11] 张阳, 周雨琪, 段文鹏, 等. 硬段结构对含二硫键自修复聚氨酯性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2023,39(4):8-16.
Zhang Y, Zhou Y Q, Duan W P, *et al.* Effect of hard segment structure on properties of self-healable polyurethane containing disulfide bonds[J]. Polymer Materials Science & Engineering,

2023,39(4):8-16.

[12] 高龙, 俞慧涛, 王健, 等. 基于氢键交联的低温自修复聚合物[J]. 功能高分子学报, 2020, 33(6): 547-553.
Gao L, Yu H T, Wang J, *et al*. Low-temperature self-healing polymers based on hydrogen bonding cross-linking[J]. Journal of Functional Polymers, 2020, 33(6): 547-553.

[13] Wang T, Zhang Y, Liu Q C, *et al.* A self-healable, highly stretchable, and solution processable conductive polymer composite for ultrasensitive strain and pressure sensing[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28: 1705551-1705562.

[14] Rekondo A, Martin R, Ruizdeluzuriaga A, *et al*. Catalyst-free room-temperature self-healing elastomers based on aromatic disulfide metathesis[J]. Materials Horizons, 2014, 1: 237-240.

[15] Yang Y, Lu X, Wang W. A tough polyurethane elastomer with self-healing ability[J]. Materials & Design, 2017, 127: 30-36.

Preparation and Performance of Self-Healing Cross-Linked Polyurethane Urea Based on Disulfide Bond

Wenkang Yan, Liying Wan, Yu Li, Meiling Yan

(*School of Materials Science and Engineering*, *Nanchang Hangkong University*, *Nanchang 330063*, *China*)

ABSTRACT: Cystine dimethyl ester (CDE) containing disulfide bonds was prepared through methyl esterification reaction of D-cystine (CYS) and methanol. A self-healing cross-linked polyurethane urea (SH-PUU) material with dynamic disulfide bonds was prepared by chain extension of isocyanate terminated polyurethane prepolymers (IPDI-PTMG and IPDI-TEA). Infrared spectroscopy was used to characterize the structure of SH-PUU, and the mechanical properties, thermal stability and repair properties of SH-PUU prepared at different ratios were investigated by electronic universal testing machine, differential scanning calorimeter, thermogravimetric analyser and optical microscope. When the chain extension coefficient (the mole ratio of —NH_2 in the CDE to the mole ratio of —NCO in the system) is 0.9 and the mass fraction of IPDI-TEA is 10%, the SH-PUU material shows good mechanical properties and excellent repair performance, its tensile strength is 5.22 MPa, and the repair efficiency is 93.9%. In addition, the material has multiple self-repair properties and self-healing ability at room temperature, with a repair rate of 65.0% after 3 self-repairs and 30.0% after 24 h at room temperature.

Keywords: self-repair; polyurethane urea; disulfide bond; repair rate