

· 研究论文 ·

多巴胺改性聚二乙炔复合热致变色材料的制备及性能

刘浩 谭家玲 于伟东 刘佳音 王潮霞*

(江南大学纺织科学与工程学院 无锡 214122)

摘要 聚二乙炔变色温度较高且受热构象转变后难以回复, 可通过端基改性赋予其热致变色可逆的性能并改变变色温度, 以适合应用在人体温度智能传感方面. 采用多巴胺改性二乙炔形成分子间氢键, 二乙炔头基处多巴胺聚合形成共价键, 254 nm 紫外光照形成双聚合体系(Poly-PCDA-PDA), 且将改性二乙炔与热塑性聚氨酯(TPU)进行复合. 改性后聚二乙炔相转变点由 62 °C 降低至约 39 °C, 热致变色温度为 35 °C 且能够在蓝-紫相之间发生完全可逆转变, 改性二乙炔与 TPU 的复合制备了稳定性高且能够发生可逆热致变色的薄膜, 更符合人体温度环境应用场景. 提供了一种多巴胺取代头基后通过共价键连接进一步改性聚二乙炔的策略, 有望在聚二乙炔基人体温度传感材料的研究中起到重要作用.

关键词 热致变色, 聚二乙炔, 多巴胺, 聚氨酯, 自组装

引用: 刘浩, 谭家玲, 于伟东, 刘佳音, 王潮霞. 多巴胺改性聚二乙炔复合热致变色材料的制备及性能. 高分子学报, 2024, 55(4), 428-437

Citation: Liu, H.; Tan, J. L.; Yu, W. D.; Liu, J. Y.; Wang, C. X. Preparation and properties of dopamine modified polydiacetylene composite thermochromic material. *Acta Polymerica Sinica*, 2024, 55(4), 428-437

比色传感器在环境刺激监测领域的研究和应用逐渐深入, 这类传感器能够将对环境刺激的响应直接体现在视觉变化上^[1-3]. 聚二乙炔是一种含有长碳链共轭骨架的聚合物, 能够在多种环境刺激下如光^[4,5]、热^[6-8]、电^[9-11]、酸碱^[12]、含特定结构的化学物质^[13,14]和生物因素^[15]等, 共轭主链发生构象转变导致对可见光吸收波段发生偏移^[16,17]. 由于聚二乙炔在环境温度刺激下表现出高灵敏度、高颜色对比度的光学变化, 以聚二乙炔为基础的热致变色材料的开发受到了相关研究者的极大关注.

聚二乙炔的改性从单体出发, 将改性后的二乙炔在 254 nm 紫外光下照射进行拓扑化学聚合^[18,19]. 二乙炔改性的方法可分为有机改性^[6,20,21]、金属掺杂^[12,22,23]和材料复合^[24-26], 多种改性方式通常联合使用以得到符合需求的热致变色材料. 聚二

乙炔的热致变色性能与分子结构及分子间/内作用力联系紧密, 变色温度和可逆回复性能与头基之间的相互作用如氢键有关^[27], 围绕增强头基间作用力进行有机或无机、成键或非成键方式的改性处理^[28-30]. 多巴胺具有良好的生物相容性和较多的反应位点, 在二乙炔改性中应用较多^[14,31,32]. 聚多巴胺在二乙炔改性中的应用则较空白, 多巴胺聚合程度不易控制, 容易产生深色的聚多巴胺对聚二乙炔本身颜色造成影响, 但聚多巴胺可使聚二乙炔头基以共价键连接形成分子内作用力, 在改变其热致变色性能方面具有较大的研究价值.

以多巴胺作为改性剂通过酰胺化反应对二乙炔进行改性, 控制多巴胺发生低程度自聚, 得到聚多巴胺改性的棕黄色二乙炔. 测定特定溶液中改性二乙炔的自组装和热致变色性能, 探究聚多巴胺对聚二乙炔结构和温度传感性能的调控

2023-11-08 收稿, 2023-12-15 录用, 2024-02-19 网络出版; 国家自然科学基金(基金号 21975107)资助项目.

* 通信联系人, E-mail: chaoxia.wang@jiangnan.edu.cn

本文附有电子支持材料, 与正文一并刊登在本刊网站 <http://www.gfzxb.org>

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23258

作用,将改性二乙炔和热塑性聚氨酯进行复合,得到能够在人体温度附近变色且稳定的聚二乙炔/聚氨酯复合材料.为进一步研究双聚合体系中聚二乙炔组装形态、温度传感性能的调控及共价键对变色可逆回复的影响提供了一定的基础.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

10,12-二十五碳二炔酸(PCDA, 98%),阿法埃莎(中国)化学有限公司;1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC·HCl, 99%),北京伊诺凯科技有限公司;N-羟基丁二酰亚胺(NHS, 97%),盐酸多巴胺(98%),三乙胺(AR),二氯甲烷(CH₂Cl₂, AR),N,N-二甲基甲酰胺(CP),乙酸乙酯(AR),国药集团化学试剂有限公司.

三用紫外分析仪(ZF-1型),上海力辰邦西仪器科技有限公司;傅里叶红外光谱仪(FTIR, NICOLET, IS10型),赛默飞世尔科技有限公司;紫外-可见吸收光谱仪(UV-2600型),日本Nishinokyo kuwabara-cho公司;扫描电子显微镜(SU1510型),日本日立株式会社;示差扫描量热仪(梅特勒DSC3+型)、全自动热重分析仪(梅特勒TGA2型),瑞士METTLER TOLEDO公司.

1.2 PCDA-PDA的合成

将1 g PCDA溶于20 mL CH₂Cl₂,过滤掉红色不溶物,旋蒸除去CH₂Cl₂,得到纯净PCDA单体.将0.200 g PCDA和0.154 g EDC·HCl溶于20 mL CH₂Cl₂,加入0.092 g NHS,25 °C搅拌4 h.旋蒸除去CH₂Cl₂,30 mL乙酸乙酯溶解剩余物质,30 mL饱和食盐水洗涤3次,无水硫酸钠干燥,旋蒸得到PCDA-NHS白色粉末.将0.217 g PCDA-NHS和0.129 g多巴胺溶解于DMF,滴加0.083 g三乙胺,25 °C、氮气下搅拌12 h.加入30 mL乙酸乙酯,30 mL饱和食盐水洗涤3次,无水硫酸钠干燥,旋蒸得到PCDA-PDA淡黄色固体.

1.3 PCDA-PDA囊泡溶液制备

将20.4 mg PCDA-PDA溶于1 mL乙醇和20 mL去离子水,超声1 h.用0.80 μm过滤器除去较大聚集体,4 °C保存12 h并冷藏保存.

1.4 Poly-PCDA-PDA/TPU复合薄膜制备

将0.6 g TPU溶解于20 g DMF中,取0.015 g PCDA-PDA溶解于3 mL TPU溶液,倒入四氟乙烯模具,80 °C烘干,254 nm紫外光照聚合.

1.5 比色响应定量分析

PCDA-PDA囊泡溶液的蓝红转变,用比色响应(CR%)表示.CR%值计算公式^[33]如下:

$$CR(\%) = \frac{PB_0 - PB_1}{PB_0} \times 100 \quad (1)$$

$$PB = \frac{A_{\text{blue}}}{A_{\text{blue}} + A_{\text{red}}} \quad (2)$$

其中A_{blue}是650 nm处的吸光度,A_{red}是540 nm处的吸光度,PB₀和PB₁分别为未加热以及每加热5 °C所引起的蓝红转变数值.

Poly-PCDA-PDA和Poly-PCDA-PDA/TPU薄膜的蓝红转变用色差值ΔE表示,公式^[34]如下:

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2} \quad (3)$$

其中ΔL表示CIELAB明度差,是加热温度与起始温度下薄膜L值的差;Δa、Δb表示CIELAB色品指数差,是加热温度与起始温度下薄膜a值和b值的差.

1.6 测试与表征

1.6.1 红外光谱测试

采用红外光谱仪进行结构表征,波数范围400~4000 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹.

1.6.2 微观形貌测试

取待测溶液充分稀释,滴在硅片上晾干并喷金处理,采用扫描电子显微镜观察微观形貌,电压4.00~5.00 kV.

1.6.3 热性能测试

称取5~10 mg待测样品使用示差扫描量热仪测试,温度为0~100 °C,升温速率为10 °C/min,N₂流量为20 mL/min.称取5~10 mg待测样品使用热重分析仪进行测试,温度为30~700 °C,升温速率为10 °C/min,N₂流量为20 mL/min.

1.6.4 紫外光照聚合

所有光聚合实验均使用254 nm紫外灯(12 W),在距离待测样品5 cm处进行紫外光照.

1.6.5 固体/溶液热致变色性能测试

将PCDA或PCDA-PDA紫外光照15 s并加热处理,D65光源下进行实物图拍摄,提取Lab值.PCDA-PDA溶液经紫外光照15 s后测试不同温度下的可见吸收光谱,范围为400~800 nm.

1.6.6 光照时间对溶液聚合影响测试

取已制备的PCDA和PCDA-PDA溶液于石英比色皿中,紫外光照每隔5 s进行1次吸收光谱测试,范围为400~800 nm.

2 结果与讨论

2.1 多巴胺改性二乙炔制备与结构表征

多巴胺改性二乙炔和双聚合机理如图1(a)所

示, 反应(a1)中EDC和NHS活化羧基, PCDA单体和NHS以酯基相连. 活化后酯基在三乙胺的催化下进行反应(a2), 多巴胺取代NHS与二乙炔单体之间形成酰胺键^[14].

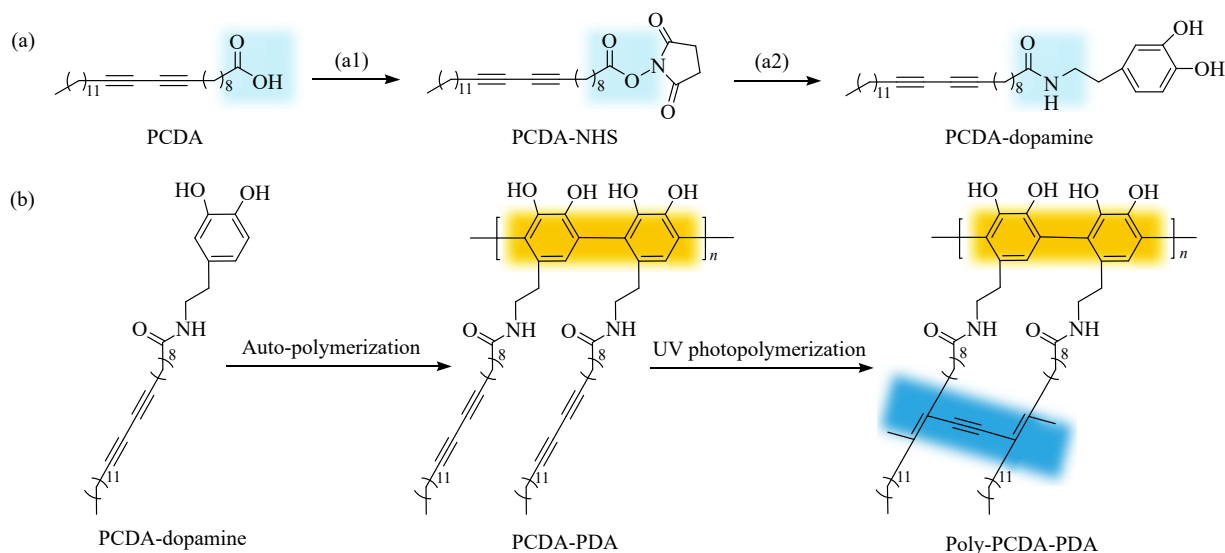


Fig. 1 (a) Mechanism of two-step amidation reaction and (b) the mechanism of dopamine auto-polymerization and diacetylene photopolymerization.

酰胺化反应同时多巴胺进行自氧化聚合如图1(b). 反应气体环境为氮气很大程度降低了多巴胺自聚合速度, 产物为部分聚合的PCDA-PDA (分子量和聚合度见电子支持信息图S1和表S1), 呈现黄棕色^[35], 在紫外光照下聚合, 形成蓝色共轭体系(拉曼光谱对紫外光照15 s后二乙炔聚合的表征见电子支持信息图S2).

通过红外光谱对改性前后物质进行表征, 结果如图2(a)所示. 1690 cm^{-1} 处为PCDA羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 特征吸收峰, 酰胺化第一步反应得到PCDA-NHS, 羧基吸收峰转移到 1725 cm^{-1} 处, 为不饱和脂类酯键 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 1647 cm^{-1} 处的峰归属于五元环酮内 $\text{CO-NRR}'$ 的吸收峰, 表明酰胺化第一步反应成功. 第二步反应得到PCDA-PDA羧基的特征吸收位于 1638 cm^{-1} 处, 为仲酰胺的酰胺键; 3290 cm^{-1} 处的吸收属于仲酰胺的 NH 拉伸震动峰, 1550 cm^{-1} 处的吸收峰是 NH 弯曲和 C-N 伸缩振动耦合产生, 表明酰胺化反应完成^[32]. PCDA和PCDA-PDA的核磁氢谱见电子支持信息图S3(a)和S3(b).

为探究多巴胺改性和TPU复合对二乙炔热性能的影响, 进行以下分析: 如图2(b)所示, 二乙炔的相变点由改性前的 $62\text{ }^\circ\text{C}$ 降低至改性后的

$39\text{ }^\circ\text{C}$, 且TPU复合后 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以内未出现吸热峰. 结果表明: 改性后PCDA-PDA的相变点明显降低, 且聚二乙炔热致变色性能不会受到TPU熔融的影响^[25]. 单体熔点与相应聚二乙炔热致变色温度接近^[36], 表明Poly-PCDA-PDA变色温度降低. 如图2(c)和2(d), PCDA热分解分为2个主要阶段, 分别在 314 和 $455\text{ }^\circ\text{C}$, PCDA-PDA只有1个主要吸热峰位于 $455\text{ }^\circ\text{C}$, 低温区间有多个小降解峰, 表明改性后二炔热稳定性降低. TPU复合后 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 内分解情况恢复至改性前, 说明TPU复合在改善PCDA-PDA热稳定性方面作用良好.

2.2 Poly-PCDA-PDA热致变色性能

将改性前后的聚二乙炔进行对比分析, 通过图像颜色和Lab值的变化呈现二乙炔聚合和升温时的颜色变化.

由于头基处存在分子间氢键和多巴胺聚合, PCDA-PDA在常温下呈现膏状, 且颜色为黄棕色, 如图3(b)所示. 温度升高到 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 时Poly-PCDA-PDA由蓝变紫, 且可在蓝紫相之间发生可逆回复. 当温度升高到 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 时颜色转变为紫红色, 降至室温后颜色只发生部分回复, 可逆回复性能衰减. 温度进一步升高, 颜色变为红色且趋于稳定, 可逆回复性能完全丧失. 如图3(a),

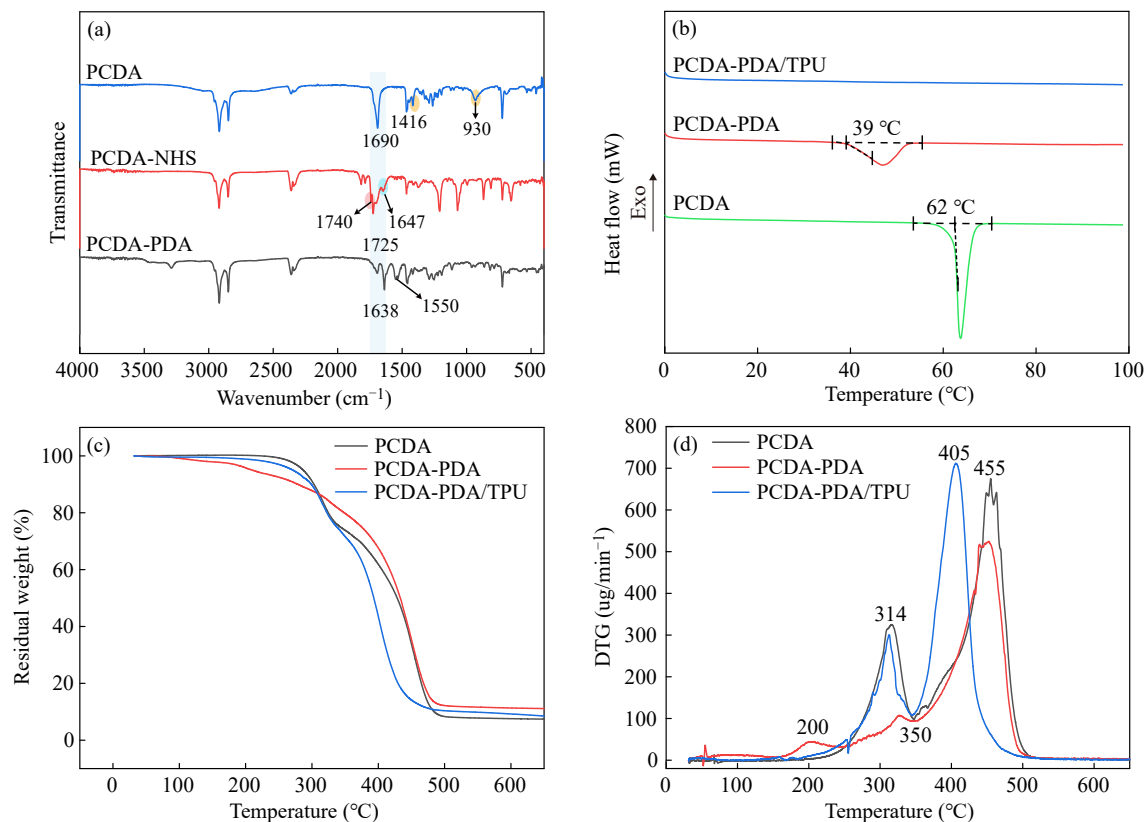


Fig. 2 Structural characterization and thermal properties analysis of PCDA-PDA. (a) ATR spectra of PCDA, PCDA-NHS and PCDA-PDA; (b) DSC curves of PCDA, PCDA-PDA and PCDA-PDA/TPU; (c) TG curves of PCDA, PCDA-PDA and PCDA-PDA/TPU; (d) DTG curves of PCDA, PCDA-PDA and PCDA-PDA/TPU. (The online version is colorful.)

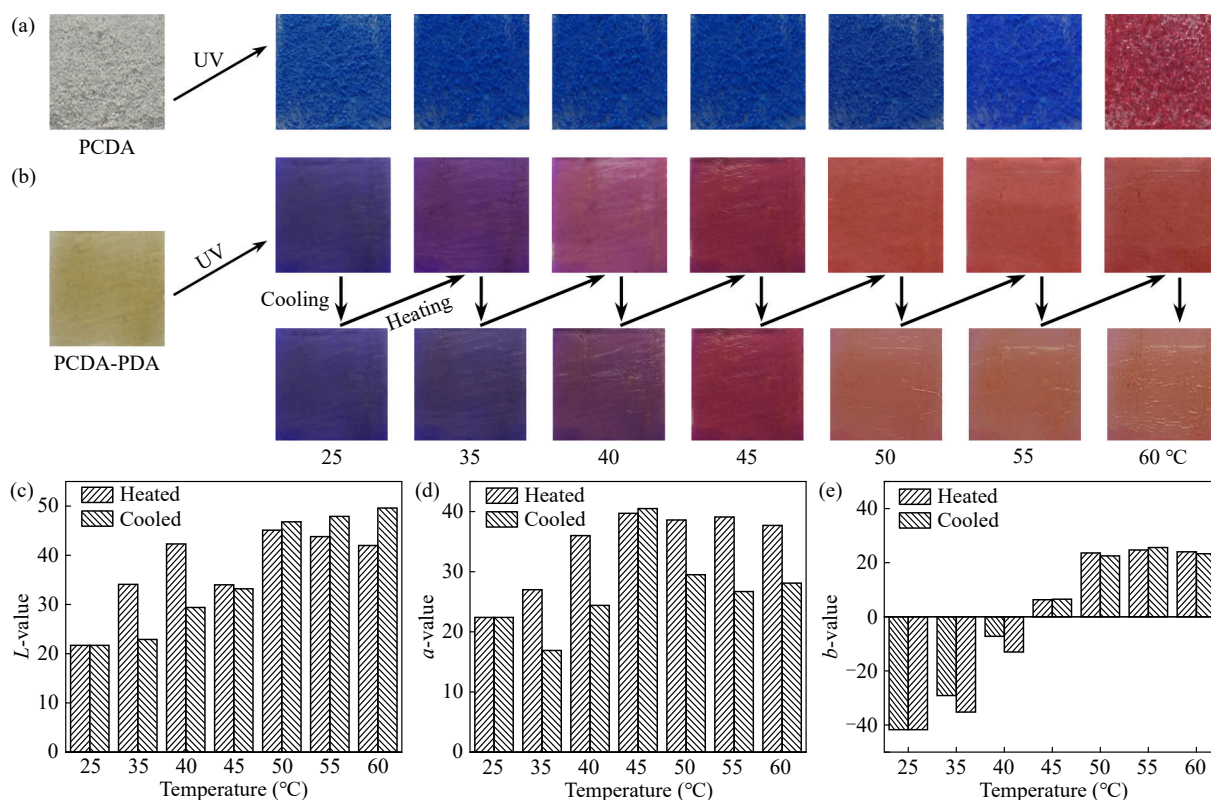


Fig. 3 (a) Color photographs of PDA taken upon heating. (b) Color photographs of Poly-PCDA-PDA taken upon heating/cooling. (c) *L*-value, (d) *a*-value and (e) *b*-value of Poly-PCDA-PDA taken upon heating/cooling.

未改性的聚二乙炔在 60 °C 时发生颜色转变且热致变色始终不可逆. 如图 3(c)~3(e) 所示, Lab 值的变化进一步表现了升温/降温下 Poly-PCDA-PDA 变色可逆回复以及衰减情况.

2.3 紫外光照时间对溶液聚合的影响

为探究多巴胺改性以及头基聚合对二乙炔自组装体聚合的影响, 对改性前后二乙炔溶液进行不同时间的紫外光照.

如图 4(a), PCDA 和 PCDA-PDA 溶液随光照进行由白色或透明变为蓝色并加深, PCDA-PDA 溶液呈现透明是由于聚多巴胺提供了较多的亲水基, 在水/乙醇溶液中的溶解性增加. 如图 4(b), PCDA 溶液对 400~700 nm 之间波段存在较强吸收, 650 nm 处吸收峰随光照时间增加逐渐增强, 且该处的吸光度呈线性增加, 如图 4(c) 所示. 从图 4(d) 和 4(e) 中可以看出, 随着紫外光照的进

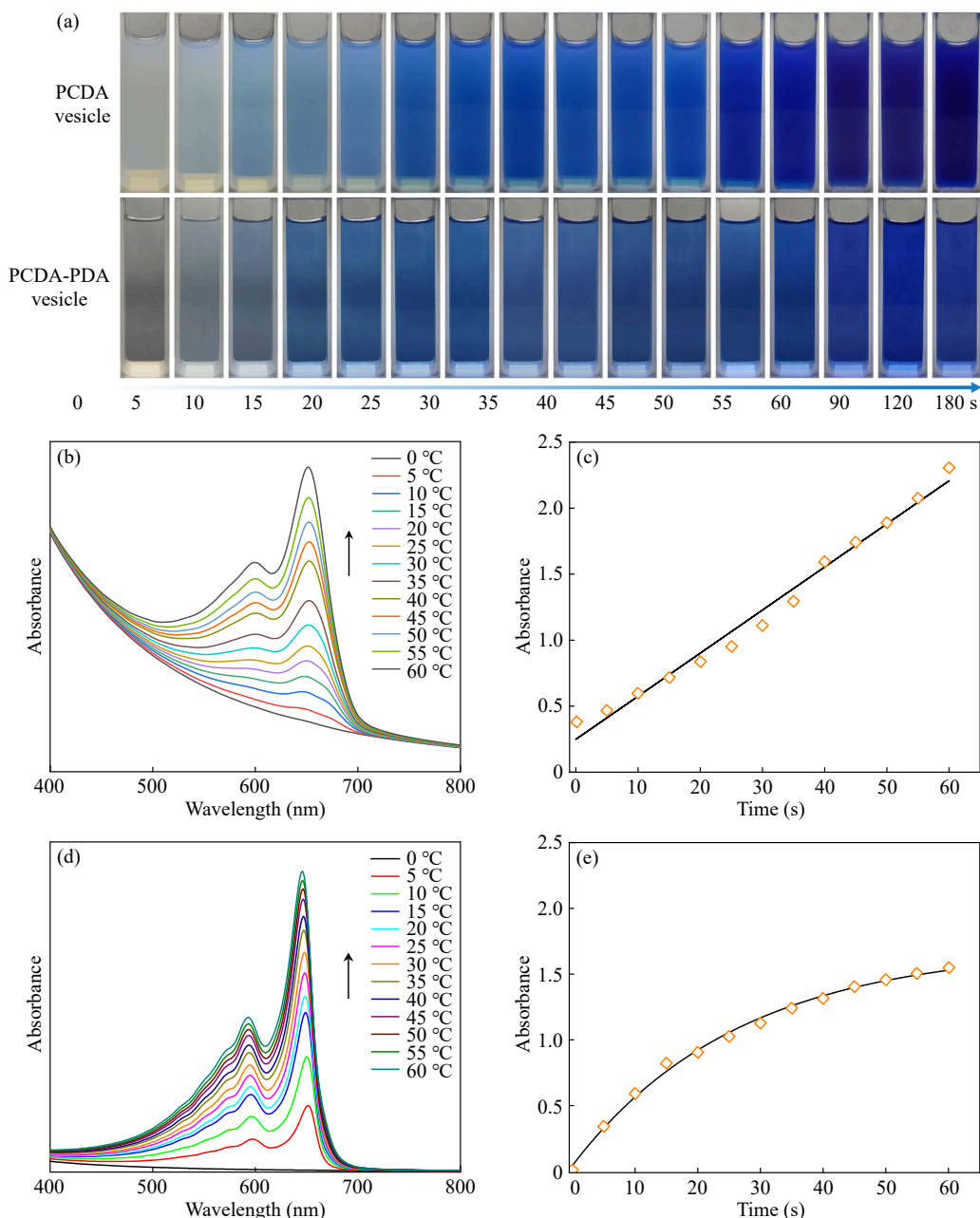


Fig. 4 (a) Color photographs of PCDA-PDA vesicle solution under different UV light (254 nm) duration. (b) Visible absorption spectra of PCDA solution under different UV light (254 nm) duration. (c) The absorbance at 650 nm of PCDA solution under different UV light (254 nm) duration. (d) Visible absorption spectra of PCDA-PDA vesicle solution under different UV light (254 nm) duration. (e) The absorbance at 650 nm of PCDA-PDA vesicle solution under different UV light (254 nm) duration.

行PCDA-PDA溶液 λ_{\max} 处的吸光度趋于平稳, 聚合程度达到最大. 结果表明: 亲水性的增加或导致二乙炔在相同紫外光照时间下聚合程度降低.

2.4 PCDA-PDA 自组装及热致变色性能

二乙炔在特定溶剂会进行自组装, 形成凝胶和囊泡等. 图5(a)是对PCDA-PDA在乙醇/水溶液中进行自组装和构象变化的示意图. 由于2种不同亲疏水性结构的存在, 导致二乙炔在溶液中形成亲水头基朝外、疏水碳链朝内的双分子层结构. 紫外光照下二乙炔发生加成聚合, 形成烯炔

交替的共轭结构颜色变蓝. 升温时聚合物共轭骨架主链旋转或侧链倾斜^[37], 颜色由蓝变红.

图5(b)和5(c)是PCDA和PCDA-PDA在溶液中自组装的形貌图, PCDA为片层状, 而PCDA-PDA为膜状, 与聚多巴胺良好的成膜性有关, 在膜表面分布较多球状结构. 头基处多巴胺的取代导致组装结构由片层状变为囊泡状. 如图5(d), 溶液在35℃由蓝变紫, 40℃时呈现紫红色, 与图5(e)中640 nm处的吸收峰强度减小一致. 从图5(f)中可以看出, 温度升高到45℃时 λ_{\max} 由

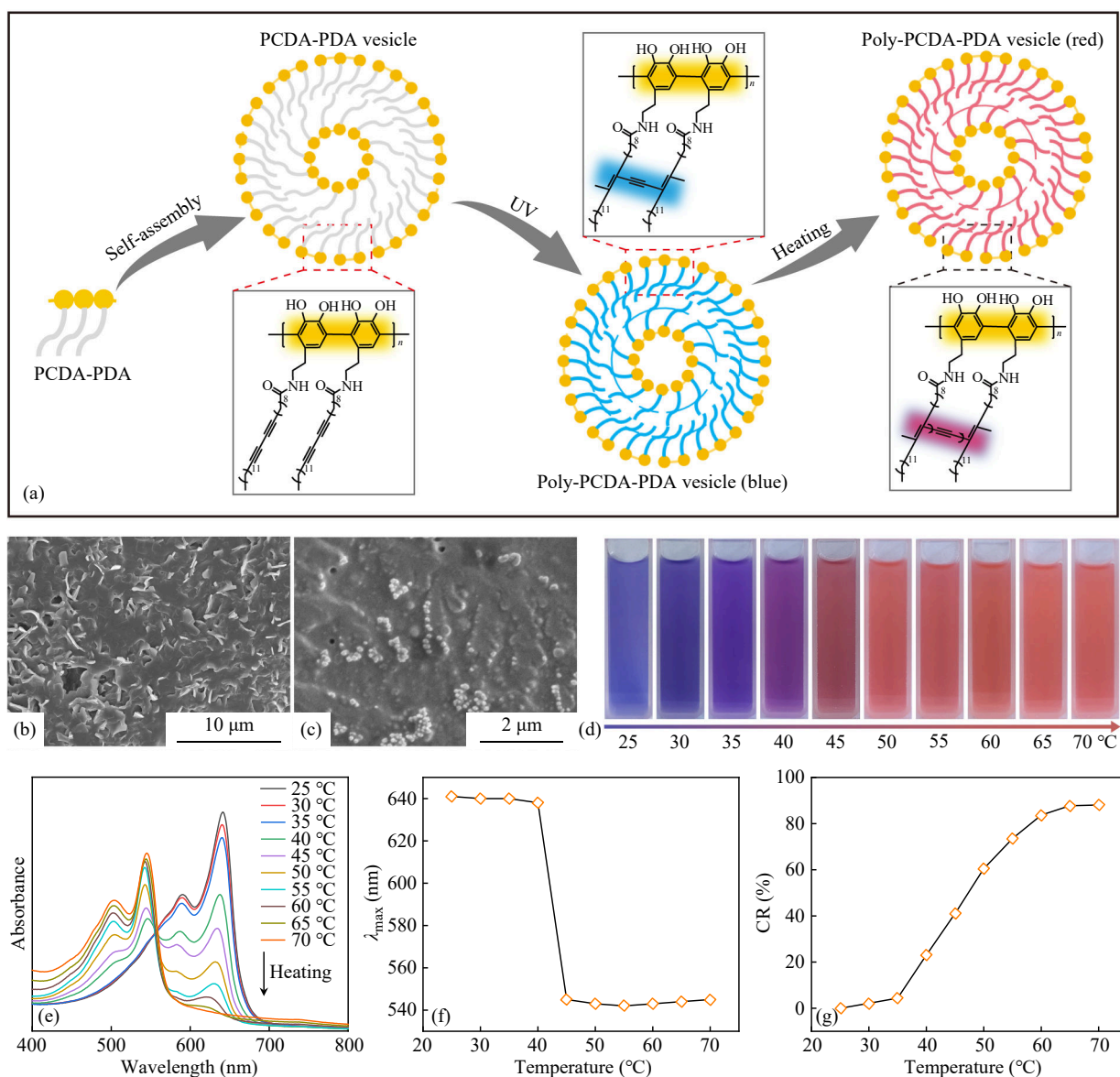


Fig. 5 Analysis of PCDA-PDA self-assembly and thermochromic performance of vesicle solution. (a) The mechanism schematic drawing of PCDA-PDA vesicle self-assembly, polymerization and discoloration. (b, c) SEM micrographs of PCDA solution and PCDA-PDA vesicle solution. (d) Color photographs of Poly-PCDA-PDA vesicle solution taken upon heating. (e) Visible absorption spectra of Poly-PCDA-PDA vesicle solution under different temperatures. (f) λ_{\max} as a function of temperature and (g) colorimetric response (%CR).

640 nm 转移到 540 nm 处. 如图 5(g), CR 值增大对应溶液蓝红转变. 随着温度升高, λ_{\max} 稳定在 540 nm 附近, CR 值趋于稳定. 光聚合后 PCDA-PDA 囊泡溶液表现出和固态一致的热致变色性能.

2.5 复合薄膜热致变色性能

TPU 具有高韧性和良好的耐低温性能, 将 PCDA-PDA 和 TPU 共混制备 Poly-PCDA-PDA/TPU 复合薄膜.

如图 6(a) 是 Poly-PCDA-PDA/TPU 薄膜的制

备流程, 将 TPU 溶解在 DMF 中, 加入 PCDA-PDA 混合均匀, 倒入模具溶剂挥发得到淡黄色薄膜, 紫外光照聚合转变为蓝色, 升温后由蓝转红. 如图 6(b) 是对复合薄膜拍摄得到的表面形貌, 膜的表面存在均匀负载的鳞片状物质即为 PCDA-PDA, 表明变色材料和 TPU 的成功复合. 如图 6(c) 和 6(d) 所示, 薄膜在温度升高至 35 °C 时发生蓝紫转变, 继续加热变为红色, 表明 TPU 的复合保持了 Poly-PCDA-PDA 本身的变色性能.

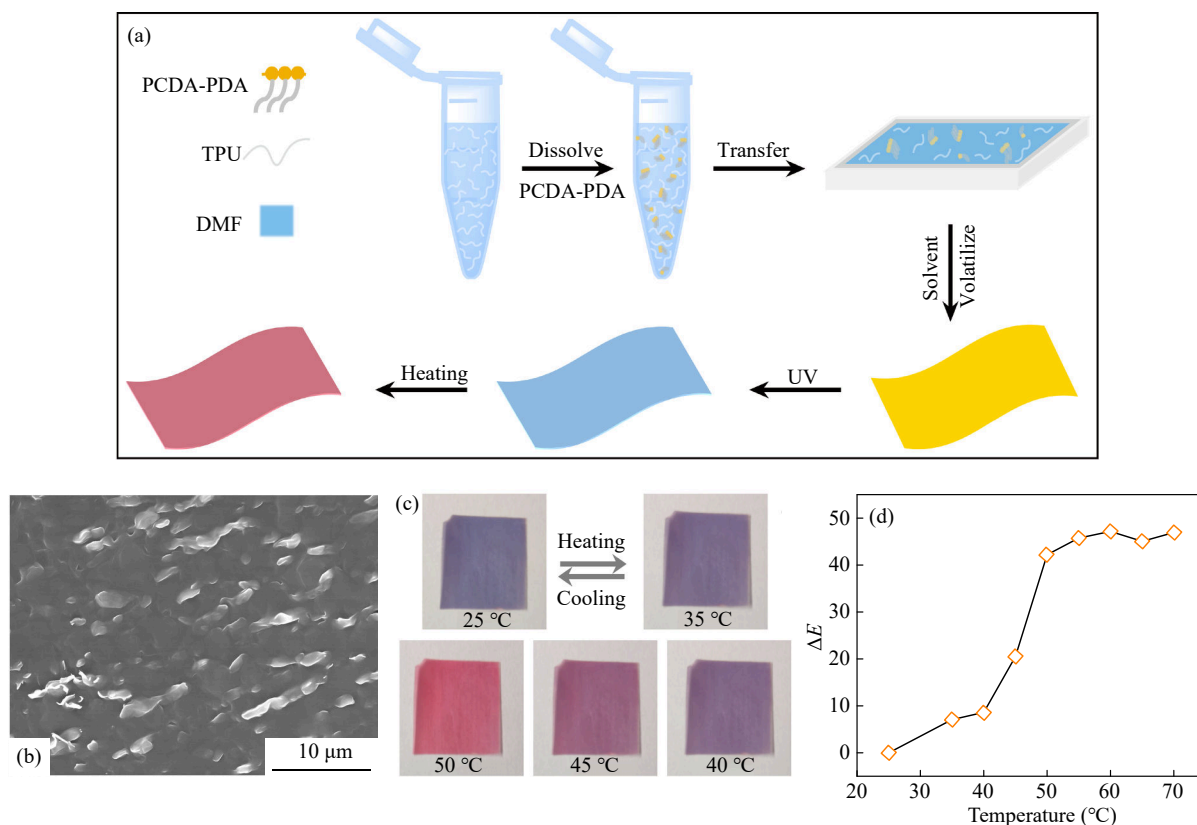


Fig. 6 Thermochromic properties of thermochromic flexible film. (a) Preparation mechanism diagram of thermochromic flexible film. (b) SEM micrograph of PCDA-PDA/TPU thermochromic flexible film. (c) Color photographs of film taken upon heating. (d) Color transformation of film taken upon heating (ΔE).

3 结论

采用多巴胺对 10,12-二十五碳二炔酸头基进行取代, 同时控制反应条件使多巴胺自聚得到 PCDA-PDA, 实现了以共价键连接聚二乙炔分子头基. 结果表明: 聚二乙炔的变色温度由改性前的 60 °C 降低至 35 °C, 更适用于人体温度智能传感的应用环境, 并可在蓝紫相之间发生变色可逆

回复, 红相则丧失可逆性能, 相变点下降也反应了变色温度的降低. 由于头基处存在邻苯二酚结构, PCDA-PDA 在乙醇/水溶液中溶解性增加且自组装成囊泡结构. 将 PCDA-PDA 与热塑性聚氨酯复合制备了具有可逆热致变色性能的薄膜, 提高了变色材料的稳定性. 聚多巴胺可使得二乙炔头基以共价键连接, 在改变聚二乙炔热致变色性能方面具有重要研究意义.

REFERENCES

- 1 苏邵, 李晶, 汪联辉. 基于纳米材料比色传感器的构建及其应用. 南京邮电大学学报(自然科学版), **2018**, 38(3), 98–110.
- 2 韩高寰, 李静, 张冰, 王之飞, 汤顺洁, 赵志换, 高文超. 基于纳米材料的比色适配体传感器的应用. 化学试剂, **2022**, 44(6), 801–809.
- 3 Baek, S.; Khazi, M. I.; Kim, J. M. Colorimetric and fluorometric ammonia sensor based on protonated bipyridyl-containing polydiacetylene. *Dyes Pigm.*, **2023**, 215, 111254.
- 4 Lee, J.; Seo, S.; Kim, J. Rapid light-driven color transition of novel photoresponsive polydiacetylene molecules. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(4), 3164–3169.
- 5 Zhu, M. J.; Zhu, L. L. Rational design of diphenyldiacetylene-based fluorescent materials enabling a 365-nm light-initiated topochemical polymerization. *Chem. Asian J.*, **2021**, 16(15), 2048–2054.
- 6 Sagong, H. Y.; Son, M. H.; Min, S. H.; Jung, Y. K. Controllable color change of polydiacetylene vesicles under thermal-photo stimuli. *Polymer*, **2021**, 233, 124211.
- 7 Mapazi, O.; Matabola, P. K.; Moutloali, R. M.; Ngila, C. J. A urea-modified polydiacetylene-based high temperature reversible thermochromic sensor: characterisation and evaluation of properties as a function of temperature. *Sens. Actuat. B Chem.*, **2017**, 252, 671–679.
- 8 Israeli, R.; Kolusheva, S.; Mateos-Gil, P.; Gizeli, E.; Jelinek, R. Chromatic dendrimer/polydiacetylene nanoparticles. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2021**, 3(6), 2931–2937.
- 9 Lee, D. Y.; Liu, H. Z.; Won, T. K.; Ahn, D. J. Alert patches embedding conjugated polymeric lamellar and metal nanoparticles generating optoelectronic responses against thermal stresses. *Macromol. Res.*, **2022**, 30(12), 930–936.
- 10 Lu, X.; Zhang, Z. D.; Sun, X. M.; Chen, P. N.; Zhang, J.; Guo, H.; Shao, Z. Z.; Peng, H. S. Flexible and stretchable chromatic fibers with high sensing reversibility. *Chem. Sci.*, **2016**, 7(8), 5113–5117.
- 11 Yang, P.; Xie, Y. F.; Wen, L.; Gan, L. Y.; Deng, L. X.; Zhang, H. L.; Li, J. H.; Feng, Z. Y.; Zhang, C. T.; Xu, L. X.; Zou, G. Electrothermal and water dual-mode-responsive flexible polydiacetylene chiroptical films for multiplex laser displays. *J. Mater. Chem. C*, **2023**, 11(31), 10527–10534.
- 12 Andina, R. I.; Kingchok, S.; Laohhasurayotin, K.; Traiphol, N.; Traiphol, R. Multi-reversible thermochromic polydiacetylene-CuZnFe₂O₄ magnetic nanocomposites with tunable colorimetric response to acid-base. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2022**, 647, 129117.
- 13 Li, S.; Zhang, L.; Jiang, J.; Meng, Y.; Liu, M. H. Self-assembled polydiacetylene vesicle and helix with chiral interface for visualized enantioselective recognition of sulfinamide. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(42), 37386–37394.
- 14 Wang, D. E.; Wang, Y. L.; Tian, C.; Zhang, L. L.; Han, X.; Tu, Q.; Yuan, M. S.; Chen, S.; Wang, J. Y. Polydiacetylene liposome-encapsulated alginate hydrogel beads for Pb²⁺ detection with enhanced sensitivity. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(43), 21690–21698.
- 15 Prainito, C. D.; Eshun, G.; Osonga, F. J.; Isika, D.; Centeno, C.; Sadik, O. A. Colorimetric detection of the SARS-CoV-2 virus (COVID-19) in artificial saliva using polydiacetylene paper strips. *Biosensors*, **2022**, 12(10), 804.
- 16 Feng, J. Y.; Peng, H. S. Responsive polymer composite fiber. *Chinese J. Chem.*, **2022**, 40(14), 1705–1713.
- 17 Hall, A. V.; Musa, O. M.; Steed, J. W. Properties and applications of stimuli-responsive diacetylenes. *Cryst. Growth Des.*, **2021**, 21(6), 3614–3638.
- 18 霍景沛, 王淑妮, 刘盈珍, 胡晓洪, 邓前军, 陈东初. 不同端基的智能聚二乙炔材料的研究进展. 化学推进剂与高分子材料, **2019**, 17(4), 16–21.
- 19 Seo, J.; Khazi, M. I.; Bae, K.; Kim, J. M. Temperature-controlled pathway complexity in self-assembly of perylene diimide-polydiacetylene supramolecule. *Small*, **2023**, 19(18), e2206428.
- 20 Wrackmeyer, M.; O'Rourke, A. P.; Pugh, T.; Turner, M. L.; Webb, S. J. Effect of varying substituent on the colour change transitions of diacetylene pigments. *Dyes Pigm.*, **2021**, 192, 109397.
- 21 Khanantong, C.; Charoenthai, N.; Kielar, F.; Traiphol, N.; Traiphol, R. Influences of bulky aromatic head group on morphology, structure and color-transition behaviors of polydiacetylene assemblies upon exposure to thermal and chemical stimuli. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2019**, 561, 226–235.
- 22 Phonchai, N.; Khanantong, C.; Kielar, F.; Traiphol, R.; Traiphol, N. Low-temperature reversible thermochromic polydiacetylene/zinc(II)/zinc oxide nanocomposites for colorimetric sensing. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2019**, 2(7), 4489–4498.

- 23 Tan, J. L.; Liu, W. W.; Liu, J. Y.; Liu, H.; Yin, Y. J.; Wang, C. X. Thermal/UV respond polydiacetylene/Ni²⁺ thermal paper with reusability. *Adv. Sustain. Syst.*, **2023**, 7(12), 2300284.
- 24 Dong, W. J.; Zhang, R. Z.; Lin, G. H. Molecular-level design of excellent reversible thermochromic polydiacetylene materials with the simultaneous enhancement of multiple performances. *Mater. Chem. Front.*, **2021**, 5(18), 7041–7050.
- 25 Mapazi, O.; Matabola, K. P.; Moutloali, R. M.; Ngila, C. J. High temperature thermochromic polydiacetylene supported on polyacrylonitrile nanofibers. *Polymer*, **2018**, 149, 106–116.
- 26 Liu, W. W.; Zeng, C. J.; Ge, F. Q.; Yin, Y. J.; Wang, C. X. Realization of reversible thermochromic polydiacetylene through silica nanoparticle surface modification. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, 138(6), 49809.
- 27 Joseph, J. P.; Miglani, C.; Maulik, A.; Abraham, S. R.; Dutta, A.; Baev, A.; Prasad, P. N.; Pal, A. Stereoselective plasmonic interaction in peptide-tethered photopolymerizable diacetylenes doped with chiral gold nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, **2023**, 62(37), e202306751.
- 28 Lim, S.; Cordova, D. L. M.; Robang, A. S.; Kuang, Y. Y.; Ogura, K. S.; Paravastu, A. K.; Arguilla, M. Q.; Ardoña, H. A. M. Thermochromic behavior of polydiacetylene nanomaterials driven by charged peptide amphiphiles. *Biomacromolecules*, **2023**, 24(9), 4051–4063.
- 29 Biswas, S.; Shauloff, N.; Bisht, R.; Jelinek, R. Anthraquinone-functionalized polydiacetylene supercapacitors. *Adv. Sustain. Syst.*, **2023**, 7(6), 2300035.
- 30 Siriboon, J.; Traiphol, N.; Traiphol, R. ZnO quantum dots-diacetylenes-zinc(II) nanocomposites for colorimetric detection of ultraviolet-B light: the size effects. *Mater. Today Chem.*, **2023**, 32, 101664.
- 31 Xu, Y. Y.; Zhu, H. B.; Zhao, X. J.; Yu, Y. J.; Hu, B.; Graff, B.; Lalevée, J.; Sun, K.; Gao, J. G. The solvatochromism and selective discrimination of dopamine substituted polydiacetylene vesicle towards typical water-miscible organic solvents. *Eur. Polym. J.*, **2023**, 190, 112007.
- 32 Jang, S.; Son, S. U.; Kang, B.; Kim, J.; Lim, J.; Seo, S.; Kang, T.; Jung, J.; Lee, K. S.; Kim, H.; Lim, E. K. Electrospun nanofibrous membrane-based colorimetric device for rapid and simple screening of amphetamine-type stimulants in drinks. *Anal. Chem.*, **2022**, 94(8), 3535–3542.
- 33 Khanantong, C.; Charoenthai, N.; Wacharasindhu, S.; Sukwattanasinitt, M.; Yimkaew, W.; Traiphol, N.; Traiphol, R. Achieving reversible thermochromism of bisdiynamide polydiacetylene *via* self-assembling in selected solvents. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2020**, 603, 125225.
- 34 中国国家标准化管理委员会. 均匀色空间和色差公式: GB/T 7921-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, **2009**.
- 35 田欣欣, 王暄, 彭维, 吕晓龙, 于越, 袁晓彤. 多巴胺氧化聚合膜表面改性技术研究进展. *膜科学与技术*, **2021**, 41(1), 152–159.
- 36 Mergu, N.; Son, Y. A. Design and synthesis of polydiacetylenes, and their low temperature irreversible thermochromic properties. *Dyes Pigm.*, **2021**, 184, 108839.
- 37 Jelinek, R.; Ritenberg, M. Polydiacetylenes-recent molecular advances and applications. *RSC Adv.*, **2013**, 3(44), 21192–21201.

Research Article

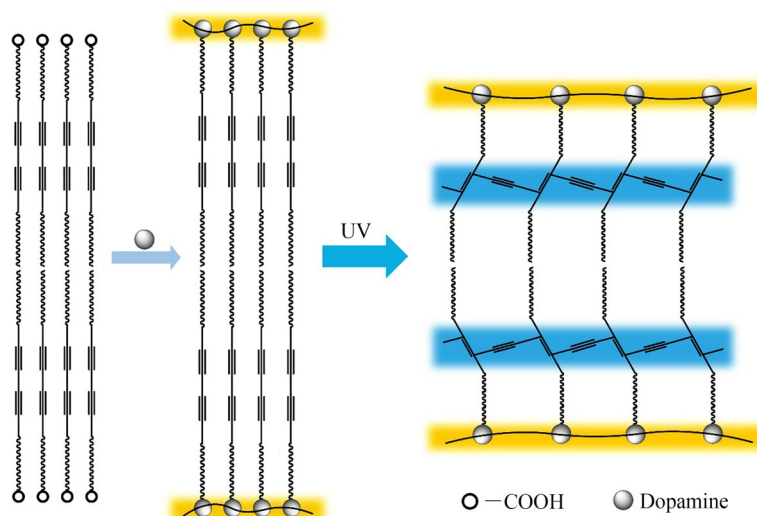
Preparation and Properties of Dopamine Modified Polydiacetylene Composite Thermochromic Material

Hao Liu, Jia-ling Tan, Wei-dong Yu, Jia-yin Liu, Chao-xia Wang*
(College of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract Polydiacetylene is a kind of polymer that can transform conjugate skeleton to lead to change color when the ambient temperature changes. But its thermochromic temperature is high and it is difficult to recover after conformation transformation. The thermochromic materials which meet the application of human temperature intelligent sensing can be obtained by head-group modification. In this study, dopamine was used to modify

* Corresponding author: Chao-xia Wang, E-mail: chaoxia.wang@jiangnan.edu.cn

diacetylene monomer to create covalent bonds at the head group. A double polymerization system (Poly-PCDA-PDA) was produced under 254 nm UV light to investigate the effect of polydopamine on the thermochromic temperature and the reversible recovery property. Composite thermochromic materials were prepared by combining PCDA-PDA with thermoplastic polyurethane (TPU). After modification, the polydiacetylene, whose phase transition point was reduced from 62 °C to about 39 °C, can transform color from blue to purple at 35 °C. The thermal performance analysis showed that the combination of TPU improved the stability of PCDA-PDA without affecting the thermochromism performance. The thermochromic material is more in line with the application scenario of human temperature environment. This paper provides a strategy for further modification of polydiacetylene by covalent bonding after dopamine-substituted head group, which is expected to play an important role in the research of polydiacetylidene temperature sensing materials.



Keywords Thermochromism, Polydiacetylene, Dopamine, Polyurethane, Self-assembly