

知识介绍

光致变色高分子体系

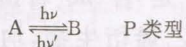
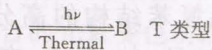
杨武利 胡建华 府寿宽

(复旦大学高分子科学系, 国家教委聚合物分子工程开放实验室, 上海, 200433)

提要 对光致变色功能高分子作了概括性综述, 介绍了各类体系的光致变色机理, 制备方法, 应用研究等方面的进展情况。

关键词 光致变色, 功能高分子, 光信息存贮, 大分子反应

在光作用下能可逆的发生颜色变化的化合物叫光致变色化合物或光致变色体。对于有机化合物而言, 光致色变往往与分子结构的变化联系在一起, 如互变异构、顺反异构、开环闭环反应, 有时为二聚或氧化还原反应。根据变色机理, 可分为 T 类型和 P 类型^[1]。T 类型的化合物 A 吸收一定波长的光后发生光致变色, 产生有色体 B; 而 B 的热反应活化能较低, 在一定温度下可回复到 A, 成为无色体。P 类型与 T 类型的不同之处, 在于消色过程仍是光化学过程, 而不是热化学过程:



光致变色高分子适于制造为光致色变器件, 因此在图像显示、光信息存储元件、可变化密度的滤光、摄影模板、光控开关等方面有重要应用价值^[2~4]; 特别地, 由于三维可擦拭重写材料的研究, 使得光致变色高分子成为功能高分子研究的一个前沿领域^[5~6]。由于重视这类材料在信息储存中的应用, 因此室温下光致色变过程的热褪色速率常数(文中的消色速率常数, 一般均指热消色速率常数, 50%褪色时间, 即指热褪色一半所需的时间)是研究中的一个重点。

现在已合成出许多光致变色功能高分子体系, 制备的途径有 3 种, 一种是把光致变色体混在分子内, 使共混物具有光致变色功能; 第二

种是通过侧基或主链连接光致变色体的单体的均聚或共聚制得光致变色高分子; 第三种方法是先制备某种高分子, 然后通过大分子反应, 即与光致变色体反应, 使其接在侧链上, 从而得到侧基含有光致变色体的高分子。由于高分子链的极性和空间因素以及基质粘度的影响, 光致变色高分子体系往往显示出特殊的光致变色行为。下面按光致变色的原理和光致变色体的结构, 讨论各种光致变色功能高分子体系。

1 甲亚胺类光致变色高分子

甲亚胺类体系光致变色的原理如图 1, 甲亚胺基邻位羟基氢(I)的分子内迁移形成反式酮(II), 反式酮(II)热异构化为顺式酮(III), 顺式酮(III)通过氢的热迁移又能返回顺式醇(I)^[4]。

小分子量的聚甲亚胺光致色变不明显, 这是由于反式酮与顺式烯醇的共轭体系均不大, 两者的吸收光谱之间差别不大。2-氯-水杨叉替苯胺的水溶液的 50%褪色时间为 55 μ s, 而当分



杨武利 1972 年 7 月生。1995 年毕业于复旦大学高分子科学系高分子科学与工程专业, 同年攻读高分子化学与物理专业硕士。主要从事分散聚合、乳液聚合等方面的研究工作。

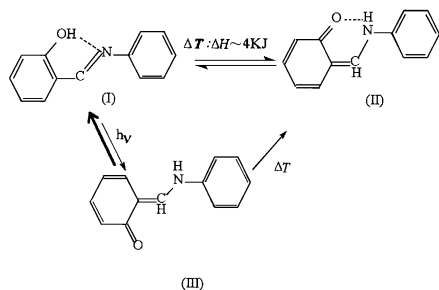


图 1 甲亚胺类的光致变色反应

散在聚苯乙烯,聚甲基丙烯酸甲酯和聚碳酸酯介质中时,其热褪色速率比相应溶液中大为降低,50%褪色时间分别为 11, 3.3 和 2.5min,这是由于聚合物介质限制了褪色反应,有不同自由体积的结果^[7]。通过合成叉替苯胺的不饱和衍生物再与苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯(MMA)等单体共聚就可制得光致变色共聚物,从而使主链含有(IV)或(V)结构(图2)^[8]。这类光致

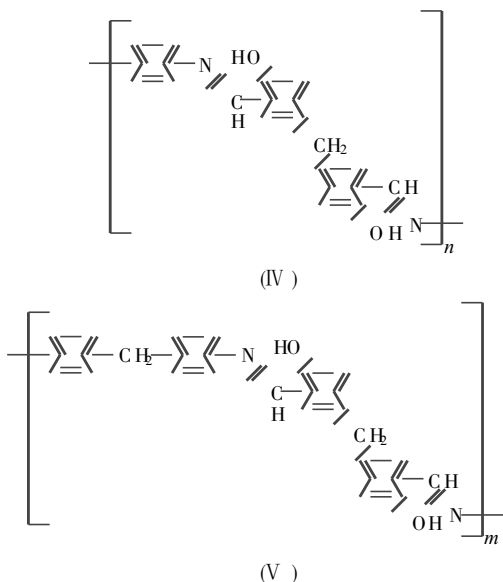


图 2 聚甲亚胺的分子结构

变色高分子的基态最大吸收波长在 480nm 左右,激发态波长(最大吸收波长,以下同)在 580nm 左右,50%褪色时间为几十至几千秒。这类光致变色高分子目前倾向于发展苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯与二硫脲汞盐不饱和衍生物的共聚物^[9,10],当主链仅为苯乙烯单元组成时其

热褪色速率较慢,而仅由柔性较大的甲基丙烯酸甲酯为单元的共聚物时,其热褪色速率要快得多,但它们的发色速率相差不大。从异构化机理来看,大分子的空间结构对发色和消色反应速率的影响应该相似。

2 偶氮苯类光致变色高分子

偶氮苯类体系光致变色原理见图3,偶氮苯体系的光致色变特性是由于含有一N=N—,形成顺反异构化引起的。例如,对-乙酰氨基偶氮苯的吸收峰为 320nm,反式异构体的极大吸收为 360nm。虽然顺反异构体的吸收峰值仅差 40nm,但是摩尔消光系数相差很大,反式异构体要比顺式异构体大 4倍,而且,顺式-反式的反应活化能只有 96KJ/mol。

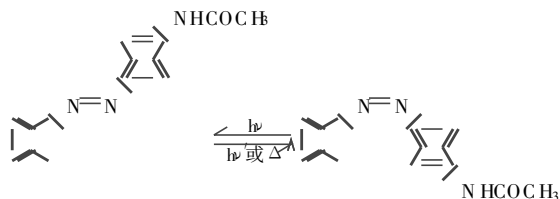


图 3 偶氮苯类的光致变色反应

制备含偶氮苯结构的高分子有 3 种方法^[11-17]: 一种是合成含有偶氮基团—N=N—的乙烯衍生物,均聚或与不饱和单体进行自由基共聚制得侧链含有偶氮基团聚合物; Lourien 和 Waddington 首先制得含偶氮基团的丙烯酸和甲基丙烯酸酯的共聚物, Kamogawa 曾合成了一系列含偶氮基团的共聚物;另一种是高分子同偶氮化合物的化学反应;第三种方法是通过共缩聚方法把偶氮苯结构引入到聚酰胺、尼龙 66 等的主链中。

大分子的构象对偶氮共聚物的光致变色性能有很大的影响。这种影响对在侧链上含有偶氮基团的高聚物特别明显。如果共聚物在高 pH 值时,它卷曲成一团,使分子的顺反异构减慢,光致色变的速度比小分子的偶氮模型化合物慢。在低 pH 值时,大分子伸直,顺反异构的转

变就容易了,发色和消色反应速度均比小分子模型化合物快。如果将偶氮苯引入聚合物主链通常造成顺反异构的空间阻碍,其光致变色速率要比小分子模型化合物低些。一般偶氮类光致变色高分子的热消色速率比较小,50%褪色时间为几到几十分钟^[18]。顺反异构变化时,溶液中比固态膜中容易进行,在柔性的 PMMA 中比刚性的 PS 中容易进行。

含偶氮苯的光致变色高分子体系的热褪色反应通常不符合一级反应。实验表明,偏离一级反应动力学现象与材料的玻璃化温度有一定的联系^[7],在高弹性状态反应服从一级反应动力学,在低于玻璃化温度时,可以观察到迅速异构化的偏离一级反应式。Braun^[19]认为这些反常行为与玻璃化状态性质的不均衡有关,起因于聚合物内孔隙体积分布不均匀。由于偶氮苯体系的这些性质,可以用来研究聚合物的自由体积^[20,21]、构型变化的动力学^[22,23]以及老化过程^[24]。光致变色的偶氮类高分子体系中由于光致变色体的结构变化引起高分子链段的构象变化,从而导致高分子整体尺寸的改变和因此产生可逆的收缩-膨胀的光力学现象。这种体系可以是含偶氮苯染料的醋酸纤维素混合物体系^[25],化学键合的光致变色功能高分子和含光致变色体的交联高分子^[26]。即在光照下,材料会收缩,颜色也明显改变,而贮存在暗处时,又回复原先的长度和颜色,这种现象可重复多次。

3 硫堇、噻嗪类光致变色高分子

噻嗪类体系光致变色的原理是噻嗪分子的氧化还原反应所致(图 4)。亚甲基蓝等硫堇染料(MB)在二价铁离子等还原剂的作用下,光致变色为无色或白色的白硫堇染料 MBH。消色反应过程实际上先变为半醌式的中间体 MB[•];而 MB[•] 快速歧化为无色的 MBH 和有色的硫堇染料 MB⁺。发色反应则是 MBH 在 Fe³⁺ 的氧化下变为半醌式中间体 MB[•],最后被氧化为深色的硫堇染料 MB⁺^[11,27,28]。

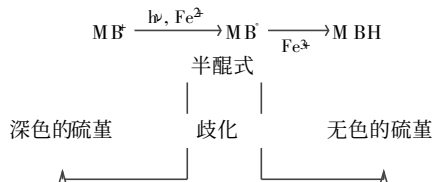


图 4 噻嗪类的光致变色反应

这类光致变色高分子可由聚丙烯酰胺和硫堇染料缩合或者由硫堇染料和乙醇胺基团的聚合物缩合制得^[11,29]。也可由硫堇染料和丙烯酰胺的衍生物反应制得含硫堇染料的单体,再均聚或与丙烯酰胺共聚制得光致变色高分子^[11,30]。基态的硫堇聚合物在 600nm 左右有极大吸收。典型的聚合物变色行为如图 5 所示。

这类光致变色高分子 50% 热褪色时间为几到几百分钟^[11]。各种电子给体对这类高分子光致变色行为均有影响,例如在 10% 木瓜酶存在下,含噻嗪的高分子膜从光照前的蓝色变为光照后的无色。其他各种因素,如含水量、易吸水物质的存在都有利于光致变色。聚乙烯醇、纤维素、酶等能增进它的光敏性和在暗的环境中提高颜色回复速率。现在通过在聚合物的边链上引入电子给体(如乙醇胺)和硫堇染料 2 个发色团,可不需要添加 Fe³⁺ 等无机离子。虽然增加聚合物中硫堇或乙醇胺基团的含量,都可提高聚合物的光敏度,但是提高乙醇胺基团含量能更迅速的提高聚合物的灵敏度^[30]。提高聚合物的酸度会降低乙醇胺基团的给电子能力,这导致聚合物的消色速率明显降低。高分子中羟甲基含量对光致变色也有很大影响,当 N-羟甲基丙烯酰胺聚合物(或共聚物)中有 89% 的羟甲基同噻嗪混合物反应时,则这种高分子形成的膜不出现光致变色行为。

4 螺吡喃类光致变色高分子

螺吡喃类是当前最令人感兴趣研究的一类光致变色化合物。其光致变色机理(见图 6)是在紫外光作用下,(VI)分子中吡喃环的 C-O 键断裂,接着分子中一部分发生旋转,变成(VII)

的结构,使整个分子接近共平面的状态,吸收光谱也因而发生红移。开环体(VII)吸收可见光又能回复到闭环化合物(VI) 溶剂对(VII)的最大吸收波长及退色回复速率有显著影响^[31,32],激发态吸收波长一般在 550nm左右。

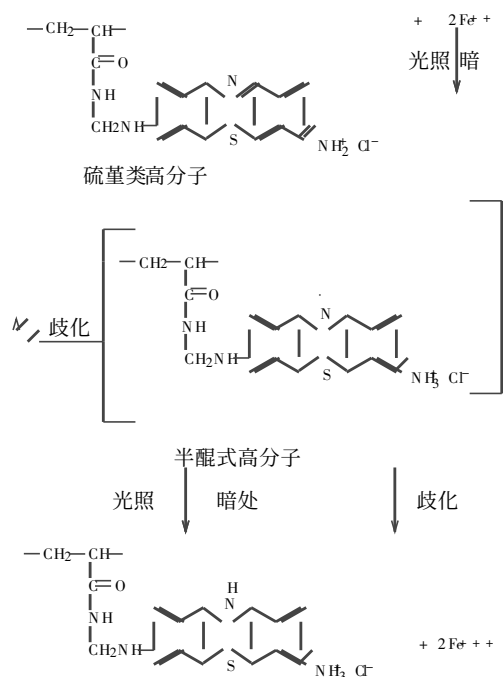


图5 噻嗪类聚合物的光致变色反应

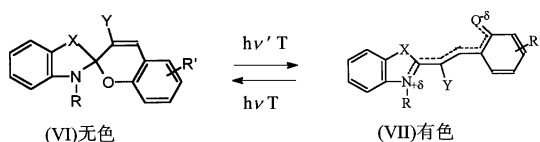


图6 螺吡喃类的光致变色反应

合成含螺吡喃类光致变色高分子有下述几种方法^[33~35]: (1)合成含螺吡喃的甲基丙烯酸酯或甲基丙烯酰胺类单体,然后与普通的烯烃类单体共聚,可制得光致变色高分子;(2)通过大分子的化学反应,即含羟基或氨基的聚合物与卤代烷基或带酰氯基团的螺吡喃化合物反应制得光致变色高分子;(3)通过带两个羟甲基的螺吡喃衍生物和过量的苯二甲酰氯反应,然后再与双酚A反应,最终可制得主链中含螺吡喃的缩聚高分子。

螺吡喃聚合物膜的热消色速率常数比螺吡喃溶液小 400至 500倍^[36],这是由于在聚合物中,螺吡喃分子的活动受阻,三种有色体间平衡进行得很慢,消色速率常数较小。而在溶液中,有色的立体异构体间很快达到平衡,普通的光谱技术仅检测到平面状的部花菁,其消色速率常数也较大。聚合物介质对光致变色性能的影响很大^[37,38]。由于有色体的负光致色变溶剂效应,极性较大的 PMMA 可降低螺吡喃的消色速率常数,而在 PS 中的消色速率常数较大。光致变色性质与聚合物的玻璃化温度有关^[36,38]。在甲基丙烯酸异丁酯中($T_g \sim 45^\circ\text{C}$)消色速率常数比在聚甲基丙烯酸甲酯中快 2~3 倍,而在聚甲基丙烯酸甲酯($T_g \sim 124^\circ\text{C}$)时,高于 56°C 时的褪色速率常数比低于 56°C 时的速率常数高 40%,这是由于聚甲基丙烯酸甲酯的第二转变温度为 56°C ,高于这个温度聚甲基丙烯酸甲酯的内流动增加,褪色速率常数变大。因此光致变色聚合物可用于测定聚合物的第二玻璃化转变温度,检测聚合物分子的局部蠕变,这是由于聚合物介质中自由体积分布不均一的缘故^[38]。根据 Eisenbach 等的观点^[39,40,41],控制热褪色的主要因素是聚合物的自由体积分布和链段的运动能力。

聚合物边链上连接螺吡喃的高分子的消色速率常数一般较小^[4]。而且消色速率常数在 T_g 点发生突变。低于 T_g 时,消色反应的熵变为负值,高于 T_g 时,熵变为正值。

交联的螺吡喃聚合物具有奇特的光力学性质^[42,43]。双螺吡喃的二聚体作为硬段,而甲基丙烯酸甲酯作为软段,它以 5% 的重量比与 95% 重量的甲基丙烯酸乙酯共聚,组成镶嵌入一个硬段的弹簧环,当将这种交联聚合物拉伸 2% 的相对长度时,在紫外光照下,聚合物薄膜表面形成细微的小沟槽,在黑暗中,又慢慢的复原。

近来,发现含螺吡喃基团的聚合物的 2-甲基四氢呋喃溶液缓慢挥发制得的膜或 2-甲基四氢呋喃溶胀的含螺吡喃侧链的聚合物,可达到 40% 的高结晶度,该过程被称为 zipper

crystallization, 在该过程中产生的有色体在室温下不能由可见光激发返回无色体^[44, 45, 46]。比较有不同柔韧性的主链和含有不同螺吡喃主链间隙的聚合物, 发现主链越硬, 间隙越大, 越有利于结晶的形成^[47]。

通过改进膜的加工工艺技术, 如真空热喷雾法, 吸收在半导体上等, 可大大降低消色速率常数, 50% 褪色时间可达十几小时甚至更长时间。

5 螺 噻 类光致变色高分子

螺 噻 是一类重要的光致变色化合物, 与

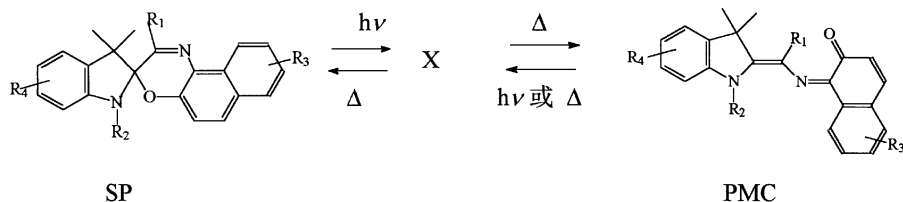


图 7 螺 噻 类的光致变色反应

合成含螺 噻 类光致变色高分子的方法与螺吡喃类相似, 但由于研究的不够深入, 现在只有合成侧链上连有螺 噻 变色体的聚合物的报道^[50]。研究发现, 随着螺 噻 含量的提高, 聚合物的 T_g 升高, 热褪色速率减慢。

研究发现^[51], 螺 噻 分散在 PMMA 基质中时比分散在 PS 中光致变色速率快, 这是由于聚合物的极性不同的缘故。由于 PET 的结晶性, 螺 噻 在其中的光致变色速率比在尼龙-6 中快。由于螺 噻 分子的优良的抗疲劳性, 快速的热消色, 常常分散在聚合物基质中, 用来制作变色眼镜等。

6 俘精酸酐类光致变色高分子

俘精酸酐由于优良的光致变色性能, 如无色热褪色, 良好的抗疲劳能力等, 引起了广大研究者的注意^[52-55]。俘精酸酐是芳取代的二亚甲基丁二酸酐类化合物的统称。其分子通式见图 8, 式中 A B C D 4 个取代基中至少有一个是芳香环, 而且大多数情况下是芳杂环。下面以吡咯

研究最多的螺吡喃化合物相比, 其主要优点是热稳定性高, 抗疲劳性强。其结构与螺吡喃相似, 光致变色机理见图 7^[48, 49]。即反应物 (SP) 到光产物 (PMC), 假定存在一个中间体 (X)。PMC 是 SP 光解, C—O 键断裂后经过键的旋转由螺 噻 变为整个分子骨架为共平面的大 π 键共轭结构的分子, 其吸收光谱由紫外区变到可见区, 即发生了光致变色。激发态的螺 噻 分子的吸收波长在 600nm 左右。这类分子的缺点是热消色速率太快, 只有几秒至几分钟就会变为无色。

取代的俘精酸酐为例, 说明其光致变色机理 (见图 9)^[56]。整个分子是由不共平面的酸酐部分和芳杂环部分构成, 杂环上富含电子, 可以作为电子给体, 而对应的酸酐部分则成为电子受体, 因此大分子内部形成了电子给体和受体的 π 体系。当俘精酸酐受到一定的波长的紫外光照射后, 发生光环化反应: $\pi \rightarrow \pi^* + \pi$, 成为共轭的有色体。有色体在可见光的照射下又发生逆反

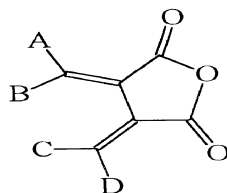


图 8 俘精酸酐的分子式

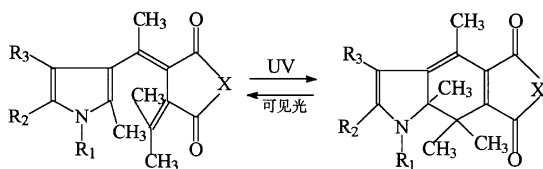


图 9 俘精酸酐类的光致变色反应

应而顺式旋转开环,重新生成无色体,变色机理满足 Woodward-Hoffman 规则,量子产率在 0.01~ 0.4之间。

俘精酸酐类基态和激发态随代表式中 A B C D基团的不同,吸收波长会发生显著变化,激发态吸收波长可依取代基在 400~ 650nm变化。这样就可以通过调节 A B C D的结构合成出所需要的在某特定波长有最大吸收的光致变色体系。

制备俘精酸酐类光致变色高分子体系常常把光致变色化合物和适当的高分子如 PMMA 等溶于适当的有机溶剂中,用电涂的方法制成掺杂光致变色分子的高分子混体系^[57]。研究发现^[58, 59, 60],分散在分子介质中俘精酸酐类的光致变色过程符合一级反应,反应速率受高分子介质的极性,自由体积和分子运动能力的影响。这类高分子体系的光消色速率常数为 0.04~ 0.1 min⁻¹。俘精酸酐在实现非破坏性读出,可逆的擦写方面已经有了很好的可操作性,特别是 5-二甲基胺咪唑取代的俘精酸酐。据报道,在良好的技术工艺条件下制得的盘片非破坏性读出次数可达 10⁵之多^[61]。俘精酸酐类光致变色高分子体系也可以用来作光导波器等^[62]。

7 二芳杂环基乙烯类光致变色高分子

芳杂环基取代的二芳基乙烯类光致变色化合物普遍表现出良好的热稳定性和耐疲劳性,是继螺吡喃、俘精酸酐之后极有希望的新一代光致变色化合物^[63, 64]。芳杂环基取代的二芳基乙烯具有一个共轭的六电子的己三烯母体结构,和俘精酸酐类似,它的光致变色也是由于基于分子内的环化反应(周环反应)。典型的表示式见图 10 即在紫外光激发下,化合物 1 旋转闭环生成呈色的闭环体 2 而 2 在可见光照射下又能发生相反的变化。利用共轭效应,通过引入不同的取代基,亦可调节分子闭环体的最大

吸收波长。

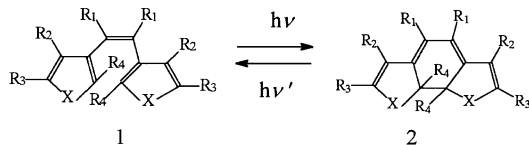


图 10 二芳基乙烯类的光致变色反应

二芳杂环基乙烯类化合物的开环反应和闭环反应的量子产率一般在 0.1~ 0.4,而且响应迅速,在 100ps 左右。此类化合物具有良好的热稳定性和耐疲劳性,在 80℃下,12h 某些闭环体的吸收可不发生变化,最高也可达循环 10⁴ 次以上^[65]。

由于二芳杂环基乙烯类光致变色分子研究的较晚,虽然也有可能将它直接键合到高分子载体上,但目前较常用的方法是将二芳基乙烯化合物掺杂在高分子基质中,如掺杂在 PS 中,利用化合物光致变色效应受 PS 介电常数和流动性影响的特性,从而得到一个温控阈值超过 60℃ 的光致变色体系^[66]。

8 苯氧基萘并萘醌类光致变色高分子

苯氧基萘并萘醌类光致变色材料与俘精酸酐类相似,具有可逆循环次数较高(耐疲劳性好)和室温下几乎无热消色反应等特点,受到国内外学者研究的关注^[67]。典型的光致变色反应机理见图 11,即源于光诱导黄色的 5, 12-醌式(trans-quinone)至橙色“ana”醌式(ana-quinone)的异构化反应。从黄色到橙色的呈色反应可用 $\lambda \leq 405\text{nm}$ 的紫外光诱导,而反向消色反应可在可见光照射下发生^[68]。在典型的代表物(图 12)中, F 类衍生物显示正常的光致变色性,而 E 类衍生物仅有微弱的光致变色行为^[69]。

这类光致变色高分子虽可合成含苯氧基萘并萘醌的单体,但由于醌基是自由基聚合的阻聚剂,合成的单体与 MMA 自由基共聚未获成

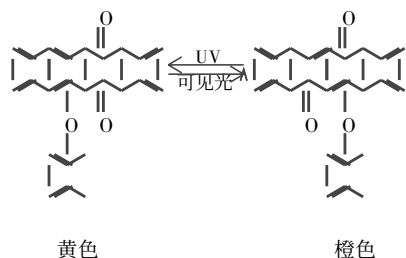


图 11 苯氧基萘并萘醌类的光致变色反应

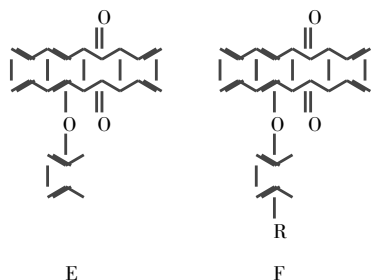


图 12 苯氧基萘并萘醌类分子通式

功;用单体和庚烯通过与聚甲基氢硅烷类聚合物一步反应合成光致变色聚硅氧烷的尝试也失败;用含羧基的此类试剂与含羟基聚合物直接酯化法合成聚合物的尝试也未能如愿。此后, Buchholtz等采用了先合成出高分子,使该高分子的侧基可与苯氧基萘并萘醌发生反应,即通过大分子反应,成功的将光致变色苯氧基萘并萘醌以侧基形式引入到 PMMA、PS和聚硅氧烷中^[70]。

这类光致变色体显色体的最大吸收波长在 480nm 左右。取代基对这类化合物的吸收光谱影响不大。光致变色聚合物在溶液中变色速度要比相应小分子化合物慢些,在固体膜中更慢一些。膜中变色速度主要取决于聚合物结构,以侧基形式引入到聚硅氧烷,PMMA 和 PS 中的苯氧基萘并萘醌变色速度依次减慢。另外,变色速度还与变色基和主链链间的间隔基长短,变色基在聚合物中的含量有关,为 PMMA 时,变色速度随间隔基增长而加快,在聚硅氧烷中随间隔基增长而减慢。这些均说明聚合物的 T_g 对变色速度有重要影响。这类体系的特点是不存在热消色反应。接有苯氧基萘并萘醌侧基的 PS

和 PMMA,相对而言是这类材料中最有希望的光致变色聚合物^[69]。已有人研究了它们作为全息记录材料的性质,接有苯氧基萘并萘醌侧基的 PMMA 膜上的图案已可用适当的光写入,非破坏性读出,完全擦去^[70]。现在也已有小分子化合物溶于 PMMA 基质中作为全息记录材料的报道^[68]。

9 结论

前面按光致变色化合物的结构,分类对各种变色高分子作了介绍,讨论了它们的变色机理、合成方法、材料的性质。其中,螺吡喃类是人们研究的较多的一种,俘精酸酐类和二杂环芳基乙烯是学者们研究的热点,各种新的光致变色高分子的种类还有待开发,应用性还有待于探索。苯氧基萘并萘醌类由于研究的较晚,光致变色高分子难于合成,相信在前人的基础上,将合成开发出更多新的光致变色高分子。

光致变色高分子具有低的褪色速率常数,而且褪色速率常数可随聚合物组成、制备方法和制膜工艺而改变,给未来的高信息容量、高对比度和可控信息存储时间的光记录介质提供了广阔的前景。

10 参考文献

- 1 刘璽,姚祖光. 感光材料, 1996 (1): 5
- 2 Dürr H, Bouas-Laurent H. Photochromic Molecules and Systems, Amsterdam: Elsevier, 1990
- 3 McArdle C B. Applied Photochromism Polymer Systems. London: Blakie & Son Limited, 1991
- 4 黄维垣, 闻建勋. 高技术有机高分子材料进展. 北京: 化学工业出版社, 1994, 250
- 5 Friedrich J, Haarer D. Angew Chem, 1984, 96: 96
- 6 Kaempf G. Polym J, 1987, 19(2): 257
- 7 Yin M, Haramoto Y, Nanasawa M. Polym J, 1995, 27(2): 136
- 8 Laverty I I, Gardlund Z C. J Polym Sci, 1969, B7: 161
- 9 Kamogawa H. J Polym Sci, 1971, A-1, 9: 335
- 10 Kamogawa H, Watanabe H. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1973, 11: 1645

- 11 Kamogowa H, Kato M, Sugiyama H. *J Polym Sci*, 1968, A-1, 6 2967
- 12 Lourien R, Waddington J C B. *J Amer Chem Soc*, 1964, 86 2315
- 13 Paik C S, Morawetz H. *Macromolecules*, 1972, 5 171
- 14 Tabak D, Morawetz H. *Macromolecules*, 1970, 3 403
- 15 Goodman M, Falxa M L. *J Amer Chem Soc*, 1967, 89 3863
- 16 Schulz R C. *Pure Appl Chem*, 1973, 34 320
- 17 Alogolim F, Gay F P. *Macromolecules*, 1970, 3 349
- 18 Natansohn A, Rochon P, Izoleto M, et al. *Macromolecules*, 1994, 27: 2580
- 19 Braun D, Berger, J. *Macromol Chem*, 1973, 171 83
- 20 Eisenbach C D, Bunsenges Ber, Physik Chen, 1980, 84 680
- 21 Naito T, Horie K, Mita I. *Polymer*, 1993, 34 4140
- 22 Irie M, Schnabel W. *Macromolecules*, 1985, 18 394
- 23 Yamamoto A. *Macromolecules*, 1986, 19 2472
- 24 Lamarre L, Sung C S P. *Macromolecules*, 1983, 16 1729
- 25 Merian E, et al. *Textile Res J*, 1969, 39 94
- 26 Veen Van der et al. *Nat Phys Sci*, 1971, 70 230
- 27 陈尚庸. 武汉化工, 1980, (1): 33
- 28 李善君, 纪才圭, 李? 等. 高分子光化学原理及应用. 上海: 复旦大学出版社, 1993, 396
- 29 Kamogawa H. *J Appl Polym Sci*, 1969, 13 1883
- 30 Kamogawa H, Hasegawa H. *J Appl Polym Sci*, 1973, 17 745
- 31 Wu G, Tiang L. *Sci Bul*, 1985, 30 1338
- 32 吴国生, 黄福星, 蒋龙祥等. 感光科学与光化学, 1984, (2): 42
- 33 Smets G. *Pure Appl Chem*, 1972, 30 1
- 34 Kimura S, Kobayashi T, Ithie S. 1972, US 3 666 525
- 35 Smets G. *Pure Appl Chem*, 1972, 30 7
- 36 Gardlund Z G, Lavety J J. *Polym Lett*, 1969, 7 719
- 37 Verborgt J, Smets G. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1974, 12 2511
- 38 Smets G. *Adv Polym Sci*, 1983, 50 17
- 39 Eisenbach C. *Polym Bul*, 1980, 2 169
- 40 Eisenbach C, Bunsenges Ber. *Phys Chem*, 1980, 84 680
- 41 Williams M L, Landel R F, Ferry J D. *J Am Chem Soc*, 1955, 77 3701
- 42 Smets G, Bracken J, Irie M. *Pure Appl Chem*, 1978, 50 845
- 43 Smets G, Evans G. *Pure Appl Chem, Suppl Macromol Chem*, 1973, 8 357
- 44 Krongauz V A, Goldburt E S. *Macromolecules*, 1981, 14 1382
- 45 Goldburt E S, Shvartsman F P, Krongauz V A. *Macromolecules*, 1984, 17 1876
- 46 Wisniewski-Knittel T, Krongauz V A. *Macromolecules*, 1985, 18 2124
- 47 Cabrear I, Krongauz V A. *Macromolecules*, 1987, 20 2713
- 48 Schneider S Z. *Phys Chem N F*, 1987, 154 91
- 49 樊美公, 明阳福, 于联合等. 中国科学 (B辑), 1995, 25 1009
- 50 Zelichenok A, Buchholtz F, Yitzchaik S, et al. *Macromolecules*, 1992, 25 3179
- 51 Wang M S, Yeh C L, Hu A T. *Polym Int*, 1995, 38 101
- 52 Stobbe H. *Die Fulgide. Annalen*, 1911, 380 1
- 53 Heller H G, Langan J R. *J Chem Soc, Parkin Trans I*, 1981, 341
- 54 Yokoyama Y, Goto T, Inoue T, et al. *Chem*, 1988, 1049
- 55 Ulrich K, Port H, Wolf H C, et al. *Chem Phys*, 1991, 154 311
- 56 于联合, 明阳福, 樊美公等. 中国科学 (B辑), 1996, 26 15
- 57 于联合, 明阳福, 樊美公等. 中国科学 (B辑), 1995, 25 799
- 58 Rappon M, Chuenarm A, Duggal A J, et al. *Eur Polym J*, 1991, 27 365
- 59 Rappon M, Syvitski R T, Chuenarm A. *Eur Polym J*, 1992, 28 365
- 60 Rappon M, Ghazalli K M. *Eur Polym J*, 1995, 31 233
- 61 Yokoyama Y, et al. *Chem Lett*, 1994 1869
- 62 Bennion I, Hallam A G, Stewart W J. *the Radio and Electronic Engineer*, 1983, 53(9): 313
- 63 Irie M, Mohr M. *J Org Chem*, 1988, 53 803
- 64 黄震年, 赵伟利, 樊美公. 化学通报, 1996, (12): 16
- 65 Nakamura S, Irie M. *J Org Chem*, 1988, 53 6136
- 66 Tatezono F, Harodo T, Shimizu Y, et al. *Jpn Appl Phys*, 1993, 32 2987
- 67 Malkin J, Zelichenok A, Krongauz V. *J Amer Chem Soc*, 1994, 116 1101
- 68 El'tsov A V. *Organic Photochromes, Consultants Bureau New York*, 1990, 210
- 69 Buchholtz F, Zelichenok A, Krongauz V. *Macromolecules*, 1993, 26 906
- 70 Zelichenok A, Buchholtz F, Fischer E, et al. *J Photochem Photobiol A Chem* 1993, 76 135

Photochromism Polymer System

Yang Wuli, Hu Jianhua, Fu Shoukuan

(*Department of Macromolecular Science, The Laboratory of Molecular Engineering of Polymer, Fudan University, Shanghai, 200433*)

Summary In this Paper, the synthesis of the photochromism functional polymers and their photochromism mechanism, developing history and possibility have been reviewed in detail.

Key words Photochromism, Functional polymer, Optical data storage, Polymer reaction

(上接第 40 页)

The Recent Development of Group Transfer Polymerization

QIU Zhiping, ZOU Yousi

(*Department of chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005*)

Summary This paper gives a description and discussion of the recent developments in group transfer polymerization. It includes relatively new monomers initiators catalysts examples of polymer architectural control and the applications of GTP in the synthesis of functional polymer. Most works are focused on the polymer architecture. 54 references were quoted.

Key words Group transfer polymerization, Functional polymer

欢迎订阅《高分子通报》

《高分子通报》为 16 开本,季刊,96 页,1999 年价格不变 定价: 7 元 期,全年 4 期,共计 28 元,每季末出版,欢迎到各地邮局订阅 邮发代号: 18- 109