

光致变色聚合物研究进展^{*}

王建营^{1,2} 冯长根^{1**} 胡文祥²

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室 北京 100081;

2. 解放军总装备部防疫防护大队 北京 100101)

摘 要 本文主要介绍了 9 类光致变色聚合物的研究状况,包括光致变色螺吡喃聚合物、螺噁嗪聚合物、二芳基乙烯光致变色聚合物、偶氮苯类光致变色聚合物、苯氧基萘并萘醌光致变色聚合物、俘精酰亚胺光致变色共聚物、硫靛光致变色共聚物、双硫脲光致变色聚合物以及二氢吲哚光致变色聚合物等。讨论了聚合物的合成、光致变色性质、影响聚合物性质的因素,并对光致变色聚合物未来的研究重点和方向作了展望。

关键词 光致变色聚合物 光致变色性质 合成 光学存储

中图分类号: O632; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-281X(2006)02/3-0298-10

Progress of Photochromic Polymers

Wang Jianying^{1,2} Feng Changgen^{1**} Hu Wenxiang²

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

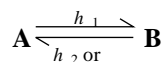
2. Military Unit of Epidemic Prevention and Protection, Headquarters of General Equipment, Beijing 100101, China)

Abstract In recent years, the design and synthesis of photochromic polymers for their potential optical applications, such as data storage, photo-optical switches and display devices have been developed. Nine kinds of familiar photochromic polymers, such as spiropyrans, spirooxazines, diarylethene, azobenzene, phenoxy naphthacenequinone, fulgimide, thioindigo, dithizonate and dihydroindolizine, have been briefly reviewed. The emphases on future R&D of the photochromic polymers including improving the concentration of photochromic molecules, the application of spacer units, avoiding gelification of polymer, seeking much convenient synthetic routes and incorporating other functional groups are presented.

Key words photochromic polymers; photochromic properties; synthesis; optical storage

1 引 言

光致变色(photochromism)现象是指一个化合物(A)在受到一定波长的光辐照下,可进行特定的化学反应,获得产物(B),由于结构的改变导致其吸收光谱发生明显的变化(发生颜色变化)。而在另一波长的光照射下或热的作用下,又能恢复到原来的形式。这种在光的作用下能发生可逆颜色变化的化合物,称为光致变色有机化合物^[1]。



光致变色化合物及其聚合物是一种新型功能材料,可广泛应用于光信息存储、光转换器件和光开关等前沿领域^[2,3]。作为信息存储材料,光致变色化合物具有分辨率高和存储量大的特点。光致变色材料一般要求以膜、纤维、片状以及珠子等方式应用,这意味着聚合物光致变色材料比单体光致变色材料更适于实际使用^[4]。所以光致变色聚合物比小分子光

收稿: 2005 年 1 月, 收修改稿: 2005 年 5 月

* 军队科研课题资助项目

** 通讯联系人 e-mail: cgfeng@wuma.com.cn

致变色化合物在器件制造上更具优势^[5]。如果设计合理,光致变色聚合物可以比单体配对物有更高的光致变色有效浓度,同时又避免单体容易形成的结晶、相分离或浓度梯度的形成等缺点^[6]。因此,科学家们在设计合成优良性能有机小分子光致变色材料的同时,试图开发难度更大而性能优良的光致变色聚合物材料,使得光致变色聚合物的研究成为光功能性高聚物研究的一个前沿领域^[7]。

据 Krongauz 对光致变色聚合物的定义,光致变色聚合物指光致变色颜料分子以化学键方式联接在大分子上。因此严格意义上的光致变色聚合物通常有两种结构形式:光致变色颜料分子作为侧链基团直接或通过间隔基与主链大分子相联,或者光致变色颜料分子作为主链结构单元或共聚单元而形成聚合物。将光致变色化合物添加到聚合物中形成的光致变色聚合物不在定义之中。为此本文主要介绍几类常见有机光致变色聚合物的合成特点、光致变色性能及与其单体的比较等。

2 光致变色螺吡喃聚合物和螺噁嗪聚合物

2.1 光致变色螺吡喃聚合物

作为有机光致变色材料中研究最早和最广泛的体系之一,螺吡喃在光或热作用下或者在极性溶剂中,都会发生闭环螺吡喃与开环部花青(merocyanine)结构之间的可逆转化。螺吡喃的缺点是抗疲劳性较差,易被氧化降解。但当把螺吡喃联接到聚合物上时,发现抗疲劳效果并不显著,只有在聚异戊二烯中是个例外,因为这种情下降解首先发生在聚合物未饱和的链上^[8]。

小分子的螺吡喃在紫外光下形成的部花青结构具有很高的极化率和大的分子偶极矩,使得螺吡喃具有很强的聚集趋势而导致大分子交联和网状物的形成,因此加快了开环体的消色反应。Krongauz^[7]发现乙烯基聚合物的刚性限制了部花青的聚集程度,表现为光致变色螺吡喃聚合物热消色反应的延迟,所以光致变色螺吡喃聚合物具有降低开环体消色速率的优点,且褪色速率常数还随聚合物的组成、制备方法、玻璃化转变温度(T_g)的不同而改变^[9],温度高于 T_g 时,消色反应的熵变为正值,低于 T_g 时,熵变为负值。

聚有机磷氮烯作为一类重要的半无机聚合物,具有柔性的 P-N 主干以及键接于磷原子上的有机或无机基团。著名高分子学家 Allcock 教授^[10]成功地将螺吡喃通过二乙烯氧或三乙烯氧间隔基连接到聚

磷氮烯上得到光致变色聚合物。其合成方法是:将单保护的二甘醇或三甘醇的钠盐与聚二氯磷氮发生亲核取代反应,得到含二乙烯氧或三乙烯氧的预聚物;再通过脱保护反应,得到含羟基官能团的聚磷氮,最后与含羧基官能团的螺吡喃发生酯化反应,得到目标化合物(图 1)^[10]。光诱导反应表明,聚合物发生光致变色变化时的转化率受聚合物的存在状态以及间隔基的影响:聚合物在固态下的转化率比在溶液中慢,在溶液中的转化率又随着溶剂极性的降低而减小;同时发现聚磷氮烯通过三乙烯氧联接的螺吡喃比通过二乙烯氧连接转化速率快。

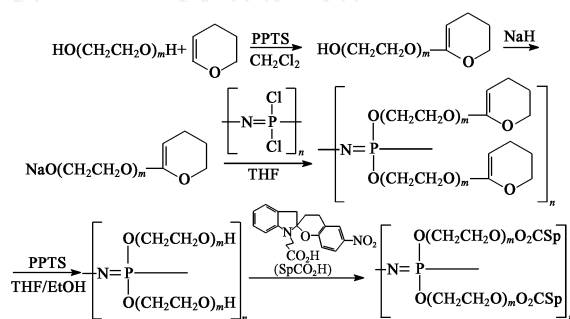


图 1 含螺吡喃单元的聚磷氮烯光致变色聚合物的合成^[10]

Fig. 1 Synthesis of photochromic polyphosphazenes with spiropyran units^[10]

Krongauz^[11]在研究含有液晶基团和螺吡喃的聚硅氧烷共聚时发现,由于链片段柔性较高而导致的 T_g 低于室温,影响了聚合物中光致变色成分的转化,表现为显著的颜色变化:黄色薄膜在-20℃下紫外光照射变为蓝色,用可见光辐照恢复成原来的黄色;但当蓝色薄膜加热超过-10℃时,变为红色,用可见光照射红色薄膜,又变回到黄色。蓝色、黄色和红色分别对应于螺吡喃的部花青结构、螺吡喃闭环体以及呈聚集态的部花青结构(图 2)。

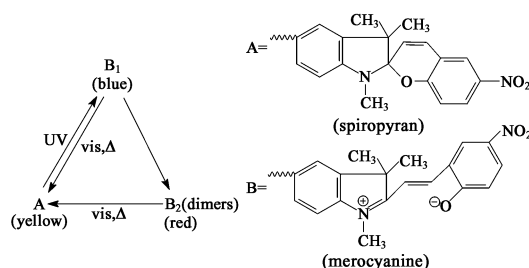


图 2 光致变色螺吡喃液晶聚合物的光诱导颜色转化^[11]

Fig. 2 The induced color transformation of spiropyran photochromic liquid crystal polymers^[11]

Kimura^[12]用偶氮二异丁腈引发冠醚化螺苯并吡喃乙烯基单体和甲基丙烯酸甲酯,通过自由基聚合,设计合成了冠醚化螺苯并吡喃乙烯基聚合物,研究了冠醚化螺苯并吡喃聚合物的阳离子配合、光致变色以及光响应离子传导行为。与通过共聚而得到的乙烯基聚合物相比(图3)^[12,13],由于冠醚和螺苯并吡喃独立键合于乙烯基侧链,冠醚化螺苯并吡喃聚合物中金属离子的配位能力显著地影响到螺苯并吡喃的光致变色行为,这主要是由于酚氧阴离子与冠醚环中金属离子之间分子内的相互作用,使得冠醚化螺苯并吡喃的部花青两性离子与金属离子有更强的键合力。当用可见光照射部花青使其异构化转化为中性螺吡喃时,部花青结构中的酚氧阴离子与金属离子之间的作用消失,这样就可以通过光诱导来控制金属离子的传导;含有冠醚化螺苯并吡喃乙烯基聚合物的复合薄膜的传导率在紫外光照射时减少,可见光照射时增加。

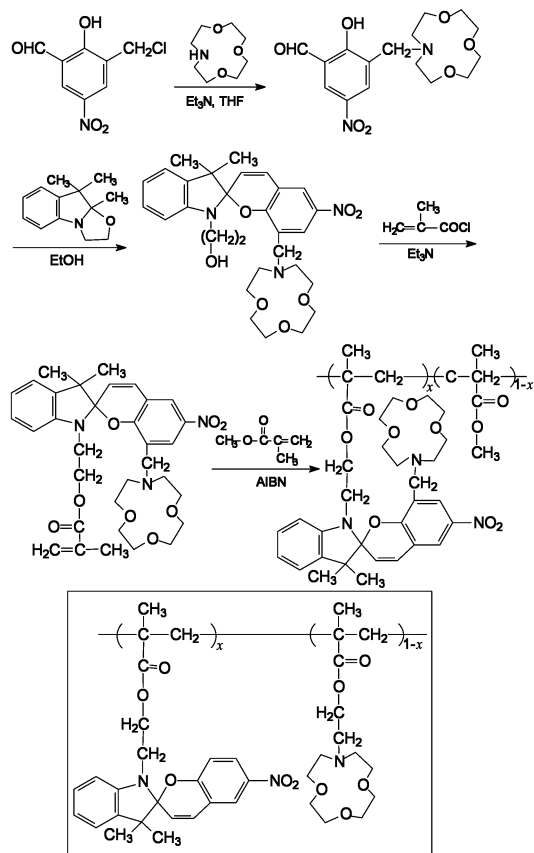


图3 冠醚化螺苯并吡喃乙烯基单体的合成及其与甲基丙烯酸甲酯的共聚(方框内的聚合物为对照物:冠醚和螺苯并吡喃单元分别键接于聚合物的侧链上)^[12,13]

Fig. 3 Synthesis of crowned spirobenzopyran vinyl and its copolymerization with methyl methacrylate (comparison structure in the pane: the copolymers incorporating crown ether and spirobenzopyran independently)^[12,13]

2.2 光致变色螺吡喃聚合物

Krongauz 在研究含有螺吡喃侧链聚硅氧烷大分子的消色速率常数与光致变色成分含量的关系时发现,光致变色螺吡喃在大分子中的含量越高,或者是连接光致变色基团到主链的间隔基越短,消色速率越慢,亦即上述条件可延迟热消色反应的发生^[7,14]。

Krongauz 研究小组^[15]采用缩合聚合方法合成出光致变色聚合物——一种带有螺吡喃或螺吡喃基团的聚砜。合成的重点是在确保最大含量的光致变色分子键联到聚合物的同时,如何保证使聚合物适合薄膜的制备,因而要求聚合物不能凝胶化以及在普通溶剂尤其是卤化溶剂、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和 *N*-甲基吡咯啉(NMP)中可溶。他们采用了三步合成策略,通过酰胺键将聚砜与光致变色分子螺吡喃和螺吡喃键联起来,从而得到带有螺吡喃基团的光致变色聚砜高分子。进一步的光致变色性质研究表明^[16],聚合物中羧基的存在压制了光致变色活性,需要将其酯化或酰胺化。对薄膜的光致变色性质研究发现,膜的电学性质(如膜电位)与光致变色反应平衡相关,NMP 是一种非常好的涂膜溶剂,而四氢呋喃(THF)则不成。为此他们提出用带有亲电子基团(如羧醛和羧酸基)的螺吡喃或螺吡喃和带有亲核基团(如氨基)的聚砜进行聚合反应,从而克服羧酸基团对光致变色反应的猝灭,提高反应的活性。

Yassar 等^[17]将光致变色功能基团的性质与共轭聚合物的导电性质有机结合,在巧妙地合成出螺吡喃功能化的 3-噻吩基单体后,通过电聚合得到了带有螺吡喃侧基的聚噻吩(结构式见图4),可能与聚合物的紧密度有关,聚合物的光致变色性质没有单体明显^[18]。

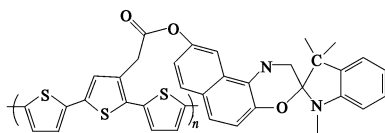


图4 螺吡喃基团功能化的聚噻吩结构^[17]

Fig. 4 Structure of poly (thiophenes) functionalized by spirobenzopyran groups^[17]

为了提高螺吡喃光致变色反应呈色体部花青的热稳定性,Nakao 等^[19]将螺化合物键接于聚合硅氧烷上,结果发现在螺吡喃连接于液体聚硅氧烷上时,未发现呈色体稳定性的提高;在直接连接到固态硅氧烷树脂上时,则观察到呈色体稳定性的提高,而且苯基取代的树脂比甲基取代的树脂对提高稳定

性更有效,说明在螺萘噻嗪邻近处大体积的取代基更有利于呈色体的稳定。同光致变色螺吡喃聚合物一样,光致变色螺噻嗪聚合物的热消色速率也与 T_g 相关^[20],因此液晶基团的引入可以改善螺噻嗪聚合物的光致变色性质。

螺吡喃聚合物主要应用于某些对抗疲劳性要求不高的领域,如辐射计量计、缩微像记录以及打印衬衫和玩具的油墨等。螺噻嗪聚合物则可用于塑料变色眼镜、微胶囊光致变色油墨等领域。

3 二芳基乙烯光致变色聚合物

二芳杂环基乙烯类化合物的光致变色反应具有热不可逆性和抗疲劳性好(开环/闭环循环 $> 10^4$ 次)等显著特点^[21],成为有机光致变色材料研究的热点^[22,23]。对于含有二芳基乙烯光致变色基团的聚合物研究,无论是合成方面还是多功能化方面,也取得了一些进展。

3.1 开环易位聚合

Branda 于 2000 年首次采用开环易位聚合 (ROMP) 方式合成了光致变色均聚物(图 5)^[24]并研究了溶液中的光致变色性质。通过改变催化剂和单体的化学计量关系,很容易地“剪裁”聚合物链的长度,不同链长的聚合物均可溶解在如 THF、氯仿、二氯甲烷、苯等普通溶剂中。由于全氟化的 1,2-双(3-

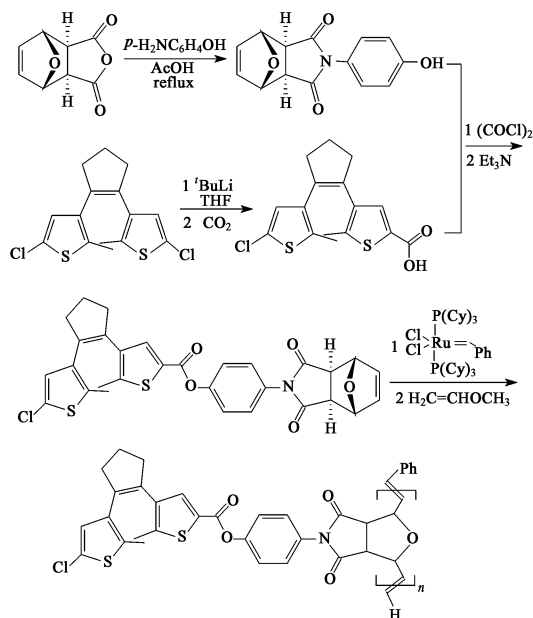


图 5 开环易位聚合合成 1,2-双(3-噻吩基)环戊烯光致变色均聚物^[24]

Fig. 5 Synthesis of photochromic homopolymers based on 1,2-bis(3-thienyl) cyclopentenes using ROMP^[24]

噻吩基)环戊烯衍生物比未氟化的具有更强的抗光疲劳性,采用同样的 ROMP 方法,Branda 研究小组^[25]合成出以 1,2-双(3-噻吩基)全氟化环戊烯为基本单元的均聚物,聚合物很容易成膜,且其在溶液和固体状态下的光致变色相类似;改变噻吩杂环 5 位的功能取代基团,可以调整光致变色聚合物的光谱吸收性质,从而可以确定聚合物的颜色。为提高光活性二噻吩乙炔的浓度,Branda^[26]又设计合成了主链为 1,2-二噻吩基环戊烯的超高密度光致变色聚合物,其中的活性光致变色成分浓度比以前的类似聚合物高出 20wt. % 多,达到 93wt. %,同相应的单体相比,聚合物闭环体的吸收光谱发生红移,这主要与在开环易位过程中导致聚合物环张力的减轻有关;所有聚合物都表现出光致变色性能,但在溶液中和薄膜状态下的光致变色特性有所不同:溶液中达到光稳定态所需要的辐照时间为 120s,而在薄膜状态下则需要 290s。

3.2 Wittig 缩聚反应

由于在光学存储以及荧光探针方面的潜在应用前景,荧光光致变色材料的研究也引起了研究者的关注^[27]。尽管二芳基乙烯分子本身并不显示很强的荧光,但可以通过化学修饰在分子上键接上荧光发色团。即便如此,通常情况下的荧光量子产率还是较低(最大仅为 9.1 %),而且二芳基乙烯的荧光量子产率随其光环化反应量子产率的增加而减小。这种光致变色和荧光之间的相互影响是基于开环体存在着不同的构象:所谓的“反平行”构象和“平行”构象。因此,既具有高的光致变色转化率,又具有高

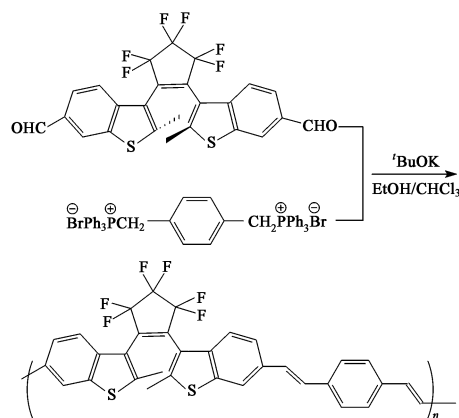


图 6 Wittig 缩聚法合成对苯基乙炔桥连的二芳基乙烯齐聚物^[28]

Fig. 6 Synthesis of diarylethene oligomer bridged by *p*-phenylenevinylene through Wittig polycondensation reaction^[28]

的荧光效率的荧光光致变色材料,必须通过阻止开环体中 C2—C3 或 C1—C7 键之间的旋转以及要引入适当的荧光团来实现。Kim 采用 Wittig 缩聚反应,以二芳基乙烯的二醛衍生物和磷叶立德为反应物,设计合成出由高荧光基团对苯乙炔桥连的二芳基乙烯齐聚物(图 6)^[28]。光谱测试表明,聚合物开环体的荧光量子效率达到 0.53,而相应的二芳基乙烯单体的荧光量子效率仅为 0.05。同时聚合物开环体和闭环体之间的荧光量子效率之差比单体的高很多,亦即光学标记处和非标记处的荧光不同,表明该类聚合物可用于非破坏性光学读取系统^[28]。

3.3 光聚合反应

Kim 将含有 2,2,3,3-四氟-1,4-丁基二丙烯酸酯、二芳基乙烯和光引发剂的溶液涂敷于基质表面,用紫外光照射即得到透明、均一的薄膜,此时的光聚合反应速率可通过改变二芳基乙烯侧链结构来控制,这种二芳基乙烯键合聚合物薄膜循环超过 10 000 次,可用于可擦除光子型记录^[29]。

3.4 氧化聚合

为了获得良好性能的光致变色薄膜, Uchida 等^[30]以 1,2-双(2-甲基-6-(邻羟基苯基)-1-苯并噻吩-3-基)六氟环戊烯的闭环异构体为单体,采用氧化聚合的方法,将得到的可溶性预聚合物旋转涂覆在基质上,最终获得对任何溶剂不溶的交联聚合物薄膜(图 7)。所得聚合物的环化和裂环反应量子产率同在溶液中的单体相比,聚合物的环化量子产率为开环单体的 70%—80%,裂环产率则基本一致。依据 Stellacci 等^[31]曾报道的开环体和闭环体在红外光谱上的显著变化可用于非破坏性读出, Uchida 等^[30]也实现了光致变色聚合物薄膜在红外区的影像记录和非破坏性读出,说明这种无定形光致变色薄膜可应用于波导和记录介质。

3.5 主链光致变色聚合物

将光致变色单元通过共价键接到聚合物侧链时,虽然能保持聚合物宝贵的物理性质,但却使光致变色性质遭到了破坏,导致材料的应用受到限制。Zerbi 研究小组^[32,33]首次合成出主链光致变色聚合物(BPP)(图 8),该合成方法可以得到最大浓度的光致变色成分而不降低量子产率。聚合物在溶液和固体状态下都显示出光致变色,在紫外光照射下,开环体由浅绿色变为闭环体的深蓝色。热重分析表明,一般的芳基乙烯单体大约在 300 就分解,而相应的聚合物在达到近 400 时还是稳定的。二芳基 BPP 显示出比单体更好的热稳定性和二芳基乙烯家

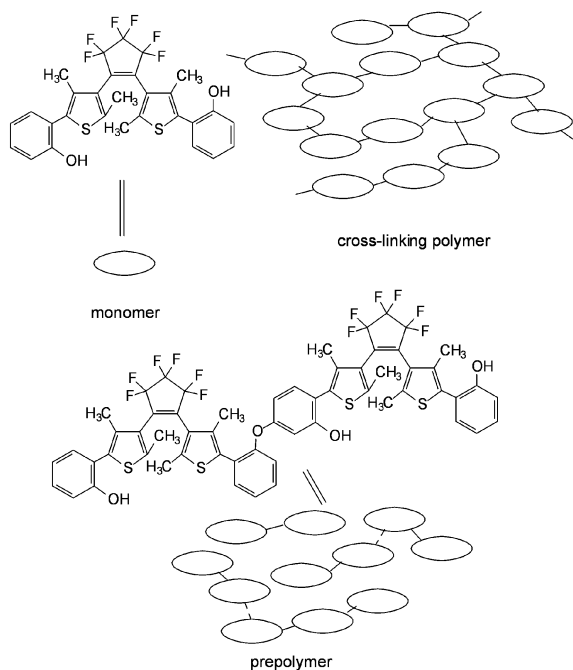


图 7 含苯酚基团的二芳基乙烯的氧化聚合^[30]

Fig. 7 Oxidation polymerization of diarylethenes containing phenol groups^[30]

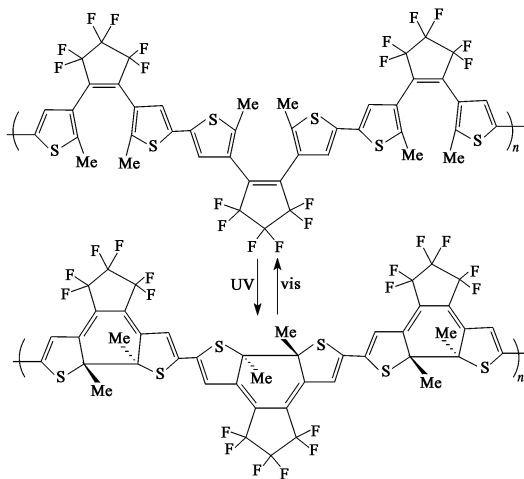


图 8 主链光致变色聚合物的结构式及其光致变色^[32,33]

Fig. 8 Structure and photochromism of diarylethene-backbone photochromic polymer^[32,33]

族中最高循环量子效率,最大循环量子产率高达 86%,这显然比 Irie^[34]认为的二芳基乙烯的循环量子产率最高为 50%高很多。上述两点特性对于技术应用来说无疑是非常好的选择。

3.6 光致变色配位聚合物

当金属离子键接于二芳基乙烯中的芳基基团之间时,由于两异构体中的二芳基基团的共轭键结构不同,金属离子之间的交互作用可通过光照射的

方式来控制,因而将二芳基乙烯作为光开关的桥连配体是非常有意义的^[35]。基于芳基乙烯单晶光致变色反应的特性,Irie 研究小组^[36]将二芳基乙烯和双(六氟乙酰丙酮)络锌聚合(配位聚合物结构式见图 9),并采用偏振吸收光谱对得到的线性配位聚合物的单晶相进行了光致变色性质的测定,发现在紫外光照射下,闭环异构体的单晶及在溶液中的最大吸收存在差异:在溶液中自由配体和配位聚合物的吸收都是 590nm,而在单晶相状态下,自由配体的吸收为 610nm,配位聚合物的实际吸收为 620nm,发生了明显的红移,这主要是由于配合物中的张力增大的原因。

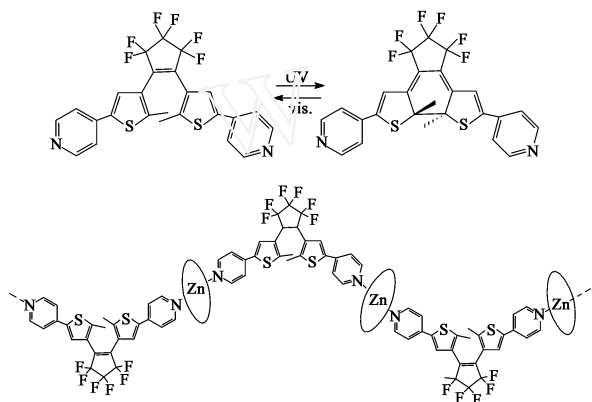


图 9 二芳基乙烯及其与双(六氟乙酰丙酮)络锌形成的配位聚合物结构^[36]

Fig. 9 Structure of linear coordination polymer composed of diarylethene and bis(hexafluoroacetylacetonato) zinc ()^[36]

3.7 二氢茈光致变色聚合物

二氢茈同其他二芳基乙烯光致变色化合物的不同在于二氢茈是一类逆光致变色(inverse photochromes)物质。呈色体为热稳定态,紫外辐照则消色,而且也可以使无色体转化为呈色体^[37]。Mitchell^[38]首次设计合成了含有二甲基二氢茈基团的导电性主链光致变色共轭聚合物(结构式见图 10)。这种由噻吩和二氢茈组成的聚合物重复单元可作为光电氧化还原开关,其光化学过程是通过全共轭的 poly(1-DHP)和交叉共轭的 poly(1-CPD)开关变化而导致共轭链长度的变化。

Dietz 等^[39]对含有次甲基自由基的光致变色聚合物在一维空间电子系统中磁学性质的光开关特性进行了研究,在其中的含有[2,2]-间芳环烯、[2,2]-间芳环二烯、10-苯亚甲基-蒽酮、9-苯亚甲基-9,10-蒽光致变色单元和多次甲基自由基单元的聚

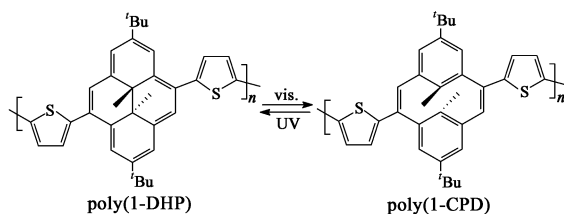


图 10 含有二甲基二氢茈基团的主链光致变色聚合物结构及其光致变色^[38]

Fig. 10 Structure and photochromism of backbone photochromic polymers containing dimethyldihydropyrene moiety^[38]

合物中,只有[2,2]-间芳环二烯稠合到 Wurster 或 Weitz 型自由基(如次甲基)上的光致变色聚合物,才可用于从铁磁性到反磁性的开关特性;而其他聚合物则仅仅是对铁磁性改变的强度修饰而已。

由于二芳杂环基乙烯类聚合物表现出的良好热稳定性和抗疲劳性,有望在信息存储和光学开关领域得到应用。

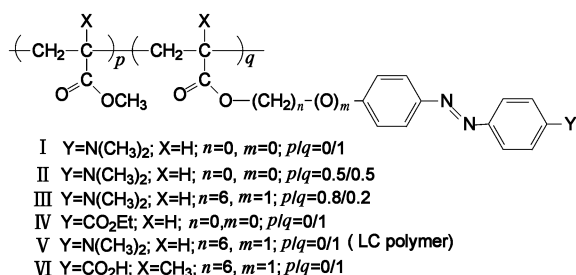
4 偶氮苯类光致变色聚合物

偶氮苯是一类典型的具有顺反几何异构体的光致变色分子,用紫外光辐照 - 键产生反式到顺式的变化,由于反式比顺式热力学更稳定,而顺式到反式的异构化过程则可通过蓝光照射或加热方式实现^[40]。

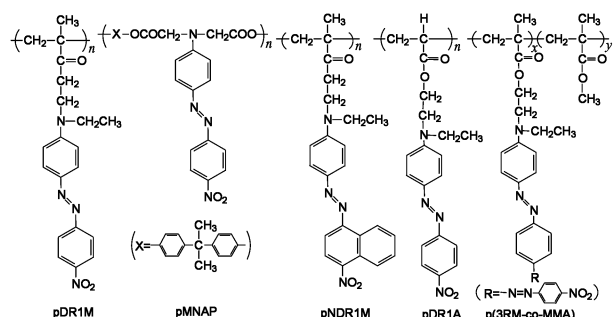
偶氮苯聚合物具有高光学活性和存储密度以及较短的开关时间等特点,被认为是很有发展前途的光学记录介质^[41,42]。早在 1970 年 Agolini^[43]就合成了偶氮芳香聚合物,研究了该聚合物的热稳定性、紫外吸收特性以及顺反异构化,认为聚合物显示出可逆的光和热收缩行为与非结晶区域的顺反异构化有关。Läsaker^[44]和 Geue 等^[45]分别研究了侧链含有偶氮苯基团和棒状侧基的无定型光致变色聚合物的光诱导光学各向异性,以及辐照波长和偏振条件对 LB 膜的垂直和平面次序的影响,认为这些聚合物是很有前途的光学数据存储材料。

Challa 等^[46]将偶氮苯键接到聚丙烯酸酯侧链上,考察了聚合物组分、取代基以及间隔基对聚合物性能的影响(聚合物的组成和结构见图 11)。对于无规聚合物、热顺/反异构化速率随着取代基和间隔基的变化而改变;液晶聚合物在可见光照射下,稳定反式态显示出有趣的定向行为:取代偶氮苯基团从随意排列变为垂直排列,偶氮苯基团的这种方向变化也适用于数据存储。

Natansohn 等^[47]通过双酚 A 与 N-[4-(4-硝基苯

图 11 取代偶氮苯与丙烯酸酯形成的共聚物结构^[46]Fig. 11 Structure of copolymers having azobenzene and acrylate units^[46]

基偶氮)苯基]二乙酰氨基亚胺的缩聚反应得到聚合物 pMNAP。pMNAP 在溶液和薄膜中的最大吸收波长分别为 450nm 和 425nm,比 pDR1M 的低,主要是由于 pMNAP 中氨基的给电子能力比 pDR1M 中的弱所致。pMNAP 已显示出足够的读写性质和相当稳定的双折射水平,但它在 160 °C 分解的缺点限制了该聚合物作为光学存储材料的应用。Natansohn 等^[48]在比较偶氮基团的大小对光存储性能的影响时发现,含有更大体积的 pNDR1M 比相对较小体积的 pDR1M 显示更慢的记录速率,但两者的最大双折射率和松弛速率无明显不同。Natansohn 等^[49]对 p(3RM-co-MMA)和 pDR1A 的光诱导双折射性进行了比较研究,结果表明含有两个偶氮基的共聚物 p(3RM-co-MMA)比只有一个偶氮基的均聚物 pDR1A 的双折射水平和稳定性都高,认为这是由大的生色团长径比、侧链的位阻效应以及大的刚性侧链的低移动性所致。部分光致变色偶氮聚合物的结构式见图 12^[47-49]。

图 12 部分光致变色偶氮聚合物的结构式^[47-49]Fig. 12 Structures of some photochromic azo polymers^[47-49]

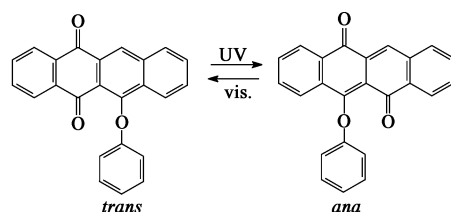
法国科学家 Ozaki 等^[50]对含有取代偶氮苯侧基的甲基丙烯酸酯光致变色聚合物与聚对苯乙炔导电聚合物系统的光学性质进行了研究,用两束正交低能干涉激光照射两种聚合物的复合薄膜,可以获得

全息表面形貌光栅(surface relief grating),认为可潜在地用于诸如光子晶体等光学和光电器件。

偶氮苯光致变色液晶聚合物所具有的光诱导各向异性以及非线性光学性质等特点,使它成为光致变色聚合物研究领域的一个热门研究方向。相关研究进展,包括偶氮苯光致变色液晶聚合物的光诱导双折射和二色性以及光诱导表面浮雕光栅等在 Delaire 等^[51]发表的综述文章中已有阐述。

5 苯氧基萘并萘醌光致变色聚合物

苯氧基萘并萘醌是一类重要的光致变色化合物,具有耐疲劳性、循环性能好以及呈色体在室温下几乎不存在热消色反应的特点,可应用于 3D 光信息存储^[52,53]。苯氧基萘并萘醌的光异构化反应为苯基迁移的过程,由黄色的 *trans* 醌式变为橙色的 *ana* 醌式结构,如图 13 所示^[54]。

图 13 苯氧基萘并萘醌的光异构化^[54]Fig. 13 Photoisomerization of 1-phenoxynaphthacenequinone^[54]

Krongauz 等^[53]将苯氧基萘并萘醌键接于聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯以及聚硅氧烷侧链上,首次合成了苯氧基萘并萘醌聚合物。三种聚合物薄膜的吸收光谱在紫外光(405nm)照射下,由 *trans* 式的 400nm 吸收转化为 *ana* 形式的典型双峰吸收(450nm 和 480nm),不同的是从聚苯乙烯到聚甲基丙烯酸甲酯到聚硅氧烷,光化学转化的速度是依次加快,从而说明后两者更有利于实际应用。为克服上述聚合物合成路线复杂的缺点,连惠琴等^[54,55]采用简单的合成步骤,合成了萘并萘醌酚醛树脂(图 14a)^[54]以及乙烯/顺丁烯共聚物为主链的苯氧基萘并萘醌聚合物(图 14b)^[55],并研究了在溶液中的光致变色行为。聚合物与相应的单体苯氧基萘并萘醌在溶液中具有相似的光致变色行为。当苯氧基萘并萘醌基团键接于聚合物侧链时,聚合物与单体的异构化速度相仿,但苯氧基萘并萘醌基团中的苯基处于聚合物主链中时,使得聚合物的变色速度减慢。Kim 等^[56]利用含有降冰片的苯氧基萘并萘醌与共聚用单体正己基降冰片进行加聚反应,得到侧链连接有苯氧基萘并萘

醌的降冰片衍生化聚合物(见图 14c),该聚合物溶液显示出典型的苯氧基萘并萘醌的光致变色性质。

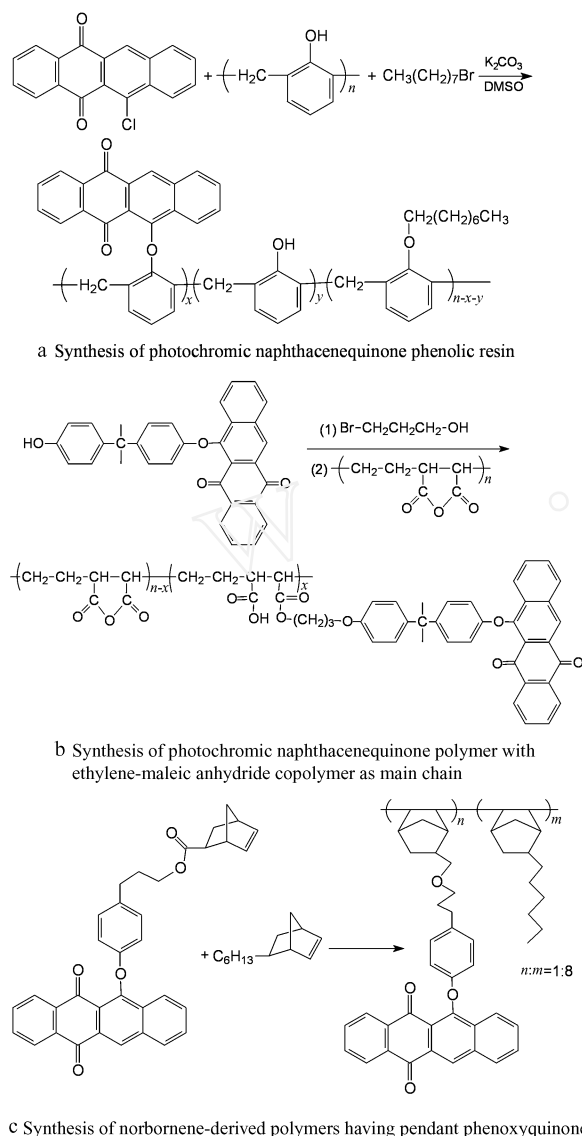


图 14 苯氧基萘并萘醌光致变色聚合物的合成^[54-56]

Fig. 14 Synthesis of photochromic polymers based on phenoxynaphthacenequinone^[54-56]

6 其它类型光致变色聚合物

6.1 俘精酰亚胺光致变色共聚物

Cabrera 等^[57]在 1991 年首次报道了含有液晶基团和光致变色俘精酰亚胺侧基的液晶聚合物具有热不可逆光致变色性质,该聚合物不显示任何热致变色行为(聚合物的结构见图 15)。聚合物在溶液中同聚合物薄膜相比,最大吸收发生红移。用紫外光照射光掩模覆盖的聚合物薄膜进行光学信息记录实验,在偏振显微镜下可观察到面具的光学存储形象。

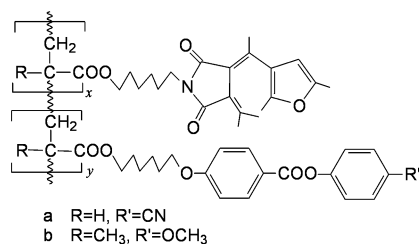


图 15 俘精酰亚胺光致变色共聚物^[57]

Fig. 15 Structure of copolymers with fulgimide side groups^[57]

6.2 硫靛光致变色共聚物

利用硫靛分子具有顺/反光异构化特性,即其反式形式显示较强的荧光而顺式则没有荧光, Irie 等^[58]将硫靛引入到聚酯主链中得到了具有光致变色性能的新型聚合物,其合成过程见图 16。聚合物的吸收光谱表明,顺、反式的吸收带分别为 480nm 和 542nm。他们利用顺反异构体不同的光谱性质,成功地实现了三维光学存储,在共焦显微镜下读出了原写入点的中文“光子”影像,由此说明了荧光光致变色硫靛聚合物是一种很好的三维光学存储介质。

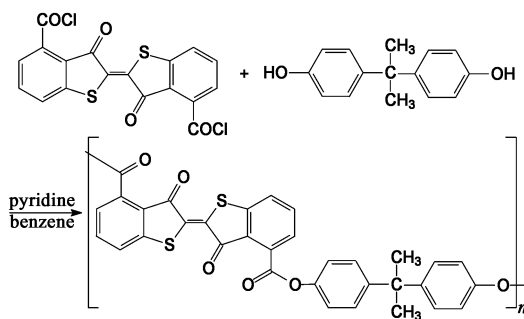


图 16 硫靛化合物与双酚 A 的共聚反应^[58]

Fig. 16 Copolymerization of thioindigo and bisphenol^[58]

6.3 双硫脲光致变色聚合物

由于具有非常好的抗疲劳特性以及在军事伪装中的应用前景,金属双硫脲一直是光致变色领域研究的热点之一^[59]。但传统方法制备该类染料其多样性受到限制。Kanakanatt 等^[60]提出了一种新的合成双硫脲型光致变色染料及其聚合物的方法——用重氮化对氨基苯基醋酸汞为原料,可以连接诸如 1-苯基-3-甲基吡唑啉酮以及双(N, N-乙酰氧基乙基)苯胺等多种化合物(合成过程见图 17)。所以只要改变连接化合物,就可以改变光致变色染料的种类;同时合成得到的新型染料可以进一步聚合或跟其它单体共聚,所制备的双硫脲汞染料及其聚合物性质都很优越。

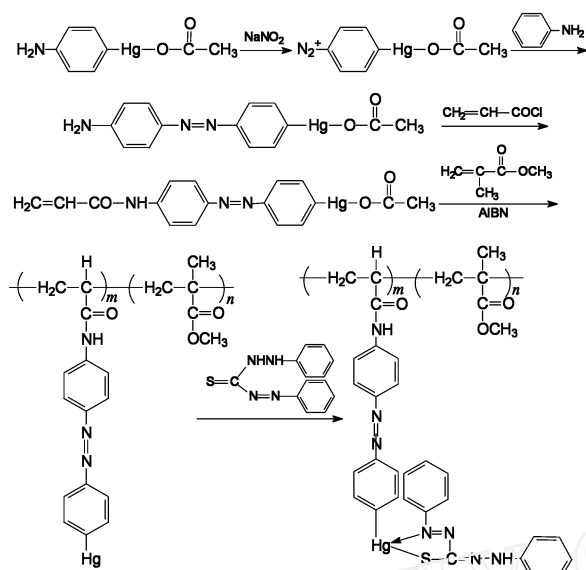
图 17 新型双硫脲型染料及其聚合物的合成^[60]

Fig. 17 Synthesis of dithizonate type photochromic dyes & polymers^[60]

6.4 双环酮光致变色聚合物

Li 等^[61]将手性双环酮通过三种不同的联接基团键接于聚异氰酸酯主链上,得到新颖的感光聚合物。用圆型偏振光 (circularly polarized light) 辐照聚合物,导致双环酮生色团部分光拆分,因而可以用圆型偏振光控制聚合物的开关特性,以便获得新型感光型聚异氰酸酯。

6.5 二氢吡嗪光致变色聚合物

二氢吡嗪及其类似化合物也是一类重要的光致变色材料^[62],法国和德国科学家合作发明的一种“活性”自由基聚合方法,一种可定向合成光致变色聚合物的新方法,可以获得可控分子量的含二氢吡嗪单元的聚合物(图 18)^[63]。通过控制好单体与引发剂的比例,将所有起始化合物都在无溶剂下混合加热,直到过氧化物引发剂热分解,这样可以确保聚合物的理论结构与所投放反应物的比例达到基本相符,实现合成结构和分子大小确定的聚合物之目的。其聚合效率严格依赖于反应混合物的粘性,所合成的聚合物在室温溶液中都显示出光致变色行为,而且其光致变色行为与高分子主链之间并无依赖性。同相应的二氢吡嗪相比,含二氢吡嗪的聚合物产生很微小的红移,说明大分子对吸收光谱的修饰是微弱的,但聚合物大大增加了呈色体的稳定性。这种聚合方法为制备确定的光响应器件开辟了一条新途径。

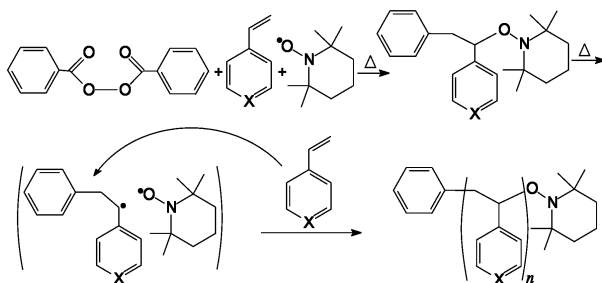
图 18 活性自由基聚合过程^[63]

Fig. 18 Representation of 'living' free-radical polymerization process^[63]

7 小结与展望

有机小分子光致变色材料的研究已成为热点,而高分子光致变色材料的研究也已引起科学家的关注,并取得了一些成果。上述讨论的光致变色聚合物的优点表现在:聚合物大大增加了呈色体的稳定性,降低了开环体消色速率,显示出比单体更好的热稳定性;光致变色俘精酰亚胺液晶聚合物具有热不可逆光致变色性质;二芳基乙烯键合聚合物薄膜的循环超过10 000次,达到了光电器件实用化的水平;而且具有高分子固有的成膜性能好的特点,成为高分子光致变色材料与有机小分子光致变色材料竞争的一大优势。但高分子光致变色材料也存在着合成相对困难,某些光致变色聚合物呈色体在室温下处于热不稳定态,从而会影响信息的长久保存等缺点。但从长远的实际应用角度看,光致变色聚合物必将有一个更快的发展,研究的重点包括:(1)提高光致变色成分的浓度;(2)善于应用间隔基团;(3)避免聚合过程中的凝胶化,以提高聚合物的溶解性;(4)寻找更方便的合成路线;(5)其他功能基团,尤其是液晶等基团的引入,拓展光致变色聚合物的应用范围等。

参考文献

- [1] Crano J C, Gugliemetti R J. Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. New York: Plenum Press, 1999. Vol. 1, 2—3
- [2] Raymo FM, Giordani S. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2002, 99 (8): 4941—4944
- [3] 樊美公 (Fan M G). 化学进展 (Progress in Chemistry), 1997, 9: 170—178
- [4] Ichimura K. Organic Photochromic and Thermochromic Compounds (eds. Crano J C, Gugliemetti R J). New York: Plenum Press, 1999. Vol. 2, 9—63
- [5] Kim E, Cho S Y. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2002, 377: 385—390
- [6] Myles A J, Branda N R. Macromolecules, 2003, 36: 298—303

- [7] Krongauz V. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, 246: 339—346
- [8] Guide D, Le Baccon M, Gugliemetti R, et al. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1979, -489—498
- [9] 吴国生 (Wu G S), 林光灿 (Lin G C). *化学通报 (Chemistry)*, 1989, (1): 14—19
- [10] Allcock H R, Kim C. *Macromolecules*, 1991, 24: 2846—2851
- [11] Berkovic G, Krongauz V, Weiss V. *Chem. Rev.*, 2000, 100: 1741—1753
- [12] Kimura K, Sakamoto H, Uda R M. *Macromolecules*, 2004, 37: 1871—1876
- [13] Kimura K, Nakamura M, Sakamoto H, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2003, 76: 209—215
- [14] Zelichenok A, Buchholtz F, Yitzchaik S, et al. *Macromolecules*, 1992, 25: 3179—3183
- [15] Warshawsky A, Kahana N, Buchholtz F, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34 (8): 2825—2832
- [16] Ratner J, Kahana N, Warshawsky A, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35 (4): 1307—1315
- [17] Yassar A, Moustrou C, Youssoufi H K, et al. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1995, 471—472
- [18] Yassar A, Moustrou C, Youssoufi H K, et al. *Macromolecules*, 1995, 28: 4548—4553
- [19] Nakao R, Noda F, Horii T, et al. *Polym. Adv. Tech.*, 2002, 13 (2): 81—86
- [20] Hattori H, Uryu T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1999, 37: 3513—3522
- [21] Irie M, Uchida K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1998, 71: 985—996
- [22] 黄震年 (Huang Z N), 赵伟利 (Zhao W L), 樊美公 (Fan M G). *化学通报 (Chemistry)*, 1996, 12: 16—21
- [23] Irie M. *Chem. Rev.*, 2000, 100: 1685—1716
- [24] Myles A J, Zhang Z, Liu G, et al. *Org. Lett.*, 2000, 2 (18): 2749—2751
- [25] Myles A J, Branda N R. *Macromolecules*, 2003, 36: 298—303
- [26] Wigglesworth T J, Branda N R. *Adv. Mater.*, 2004, 16 (2): 123—125
- [27] Tsivgoulis G M, Lehn J M. *J. Chem. Eur.*, 1996, 2: 1399—1406
- [28] Cho H, Kim E. *Macromolecules*, 2002, 35: 8684—8687
- [29] Kim E, Cho S Y. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2002, 377: 385—390
- [30] Uchida K, Takata A, Saito M, et al. *Adv. Funct. Mater.*, 2003, 13: 755—762
- [31] Stellacci F, Bertarelli C, Toscano F, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 302: 563—565
- [32] Stellacci F, Bertarelli C, Toscano F, et al. *Adv. Mater.*, 1999, 11 (4): 292—295
- [33] Stellacci F, Toscano F, Gallazzi M C, et al. *Synthetic Metals*, 1999, 102: 979—980
- [34] Irie M, Sakemura K, Okinaka M, et al. *J. Org. Chem.*, 1995, 60: 8305—8309
- [35] Matsuda K, Irie M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122: 7195—7201
- [36] Matsuda K, Takayama K, Irie M. *Chem. Commun.*, 2001, 363—364
- [37] Mitchell R H, Bandyopadhyay S. *Org. Lett.*, 2004, 6 (11): 1729—1732
- [38] Marsella M J, Wang Z Q, Mitchell R H. *Org. Lett.*, 2000, 2 (19): 2979—2982
- [39] Dietz F, Staykov A, Karabunarliev S, et al. *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, 2003, 155: 21—27
- [40] Rau H. *Photochromism: Molecules and System* (eds. Dür H, Laurent H B). Amsterdam: Elsevier Press, 1990. 165—192
- [41] Ikeda T, Tsutsumi O. *Science*, 1995, 268: 1873—1875
- [42] Wu Y L, Demachi Y, Tsutsumi O, et al. *Macromolecules*, 1998, 31: 4457—4463
- [43] Agolini F, Gay F P. *Macromolecules*, 1970, 3 (3): 349—351
- [44] Läske L, Ivanov S, Shibaev V, et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, 246: 347—350
- [45] Geue T, Stumpe J, Möbius G, et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, 246: 405—408
- [46] Haitjema H J, Morgen G L, Tan Y, et al. *Macromolecules*, 1994, 27: 6201—6206
- [47] Meng X, Natansohn A, Rochon P. *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, 1996, 34: 1461—1466
- [48] Ho M S, Natansohn A, Rochon P. *Macromolecules*, 1995, 28: 6124—6127
- [49] Meng X, Natansohn A, Rochon P. *Polymer*, 1998, 38: 2677—2682
- [50] Nagata T, Matsui T, Ozaki M, et al. *Synthetic Metals*, 2001, 119: 607—608
- [51] Delaire J A, Nakatani K. *Chem. Rev.*, 2000, 100: 1817—1845
- [52] Malkin J, Zelichenok A, Krongauz V, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116: 1101—1105
- [53] Buchholtz F, Zelichenok A, Krongauz V. *Macromolecules*, 1993, 26: 906—910
- [54] 连惠琴 (Lian H Q), 吴学 (Wu X). *功能高分子学报 (Journal of Functional Polymers)*, 2004, 17 (1): 119—122
- [55] 连惠琴 (Lian H Q), 宋春梅 (Song C M), 刘靖宇 (Liu J Y) 等. *功能高分子学报 (Journal of Functional Polymers)*, 1999, 12 (2): 120—124
- [56] Kim J M, Shin H Y, Park K H, et al. *Macromolecules*, 2001, 34 (13): 4291—4293
- [57] Cabrera I, Ditttrich A, Ringsdorf H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1991, 30: 76—78
- [58] Fukaminato T, Kawai T, Irie M. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, 39: L633—L634
- [59] 于明昕 (Yu M X), 周啸 (Zhou X). *功能材料 (Functional Materials)*, 2001, 32 (2): 203—205
- [60] Kanakkanatt S V, Patel V S, Patel R G, et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, 246: 159—168
- [61] Li J, Schuster G B, Green M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2000, 344: 7—13
- [62] Terazono Y, Kodis G, Dür H, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 1812—1814
- [63] Bouas-Laurent H, Pozzo J, Deffieux A, et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, 298: 161—167