

引用格式:刘川,俞润昊,李蓉,等.光致变色水凝胶的信息加密性能研究[J].贵州师范大学学报(自然科学版),2026,44(3):58-65.[Liu Chuan, Yu Runhao, Li Rong, et al. Research on the information encryption properties of photochromic hydrogels [J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences), 2026, 44(3): 58-65.]

光致变色水凝胶的信息加密性能研究

刘川¹,俞润昊²,李蓉²,许梦萍¹,黄安荣³,左晓玲^{2*}

(1. 贵州民族大学机械与电子工程学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州民族大学材料科学与工程学院, 贵州 贵阳 550025; 3. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵州 贵阳 550014)

摘要:光致变色水凝胶材料因独特的光学特性,在信息加密领域受到广泛关注。利用可见光3D打印技术,以绿色环保的方式高效快速地制备了聚丙烯酰胺基(PAAm)水凝胶(水凝胶A),其中4'-(N-乙烯基苄基-4-吡啶基)-2,2':6',2''-三联吡啶高氯酸盐(VPTP)作为光致变色单体与水凝胶形成了稳定的共价交联网络。紫外光吸收光谱分析结果显示,水凝胶A在铜离子溶液和纯水中表现出不同的光致变色速率,在自然环境中的褪色速率存在差异。力学性能结果显示,水凝胶A的拉伸强度可达到75 kPa,在铜离子溶液中,拉伸强度提高至113 kPa。可见,水凝胶A能够作为一种具有良好机械性能的信息存储材料,用于保护机密信息。

关键词:信息加密;光致变色;水凝胶

中图分类号:0648.17 **文献标识码:**A **文章编号:**1004—5570(2026)03—0058—08

DOI:10.16614/j.gznj.zrb.2026.03.006

Research on the information encryption properties of photochromic hydrogels

Liu Chuan¹, Yu Runhao², Li Rong², Xu Mengping¹, Huang Anrong³, Zuo Xiaoling^{2*}

(1. School of Mechanical and Electronic Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang, Guizhou 550025, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang, Guizhou 550025, China; 3. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang, Guizhou 550014, China)

Abstract: Photochromic hydrogel materials have attracted extensive attention in the field of information encryption due to their unique optical properties. In this study, a polyacrylamide-based (PAAm) hydrogel (hydrogel A) was fabricated in an environmentally friendly manner by using visible light 3D printing technology. The photochromic monomer 4'-(N-vinylbenzyl-4-pyridinyl)-2,2':6',2''-terpyridine perchlorate (VPTP) was covalently crosslinked into the hydrogel network. UV-visible absorption spectroscopy revealed that hydrogel A exhibits different photochromic rates in a copper ion solution compared to pure that in water, along with distinct fading rates in a natural environment. Furthermore, the tensile strength of hydrogel A reached 75 kPa, and it increased to 113 kPa when immersed in the copper ion solution. These results demonstrate that hydrogel A can serve as a type of information storage material with good mechanical properties for protecting confidential information.

Keywords: information encryption; photochromism; hydrogel

收稿日期:2025-06-21

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(12304482);贵州省科技计划重点项目(黔科合基础 ZD[2025]025、黔科合基础 ZK[2022]重点 029);贵州民族大学科研创新团队项目(GZMUZK[2023]CXTD01)

*通信作者:左晓玲(1989-),女,博士,副教授,研究方向:3D/4D打印技术的应用、响应型智能材料的制备与性能, E-mail: shanghai0401@163.com.

0 引言

近年来,水凝胶作为一种具有三维网络结构的柔性软材料,因结构独特、能与外界进行有效物质交换、可为信息的写入提供理想条件^[1],在信息加密领域受到了广泛关注。为此,有研究者基于水凝胶开发了系列信息存储材料,如:Yang等^[2]基于水凝胶的变形-变色双功能协同响应性,运用静电作用与动态共价键的复合调控机制,构建了一种具备多级信息加密功能的防伪系统,该系统能够实现多级别、多维度的信息存储及信息的逐级解密、自擦除;Xiao等^[3]开发的无铅钙钛矿材料 $\text{Cs}_3\text{InCl}_6:\text{Sb}^{3+}$,兼具光致变色和反向热致变色特性,可用于可重复的光学信息写入与擦除,这是因为 $\text{Cs}_3\text{InCl}_6:\text{Sb}^{3+}$ 的初始态显示源是自陷激子的绿色光致发光(PL),超声和热处理后,绿色PL转变为蓝色发射(表面活性剂解吸或暴露的Cl空位导致),紫外光照射后,在光修复作用下蓝色发射消失而PL恢复绿色,此状态下绘制出的荧光图案,经100℃加热后,绿色PL又变为蓝色,热致变色效应图案被热擦除,实现光学信息写入与热擦除循环。

在传统水凝胶制备方法中,氧化还原聚合、UV光引发聚合、热引发聚合虽是3种常用技术手段^[4-5],但也存在一些局限,如:氧化还原聚合是通过电子转移机制引发反应,当高效催化剂缺乏时,电子转移速率会较低,从而导致反应动力学迟缓且耗时较长^[6];UV光引发体系虽能快速聚合,但高强度的紫外光源设备成本较高,且对人体损伤较大的紫外辐射也限制了其在一些领域的应用^[7];热引发聚合体系由于受限热力学活化能,需要高温长时反应,不仅能耗成本增加,同时持续的热效应还会引发单体降解或凝胶网络结构缺陷等问题^[8]。可见光3D打印技术(一种创新的3D打印方法),是利用发光二极管(LED)光源发出的可见光固化光敏树脂以实现三维物体的制造。具体为:将数字化模型通过计算机辅助设计(CAD)软件设计后转化为STL文件格式,随后,LED光源根据数字化的二维图像信息,逐层对树脂进行曝光和固化^[9]。LED光源的迅速反应特性,能够高效固化过程,显著提升打印效率。此外,可见光能量相对较低,打印过程中无需高温操作,特别适合热敏感材料的制备。与3种传统水凝胶制备方法相比,可见光3D打印技术不仅具有快速高效、无VOC释放、安全性高等优点,也使得水凝胶的精确、安全、环保、高效

制造成为可能。Chen等^[10]研究显示,采用正交光化学可直接在3D打印物体上加密。在该研究中,将可见光固化技术用于水凝胶的3D打印,随后利用紫外线通过邻硝基苄酯单元以空间选择性方式进行解离,并激活其几何复杂的表面以进行信息编码。该方法为信息加密提供了一种新的途径,并且基础的正交光化学也可扩展到修改3D打印产品功能。

基于此,本研究亦利用可见光3D打印机,制备具有独特光致变色性能的水凝胶基信息存储材料,同时探析在紫外线光照射下,该材料在不同溶剂任务中展现的不同光致变色速率(不同光致变色速率是信息的差异化存储与加密的前提),为信息加密与显示开辟全新的可能性。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

实验所用的试剂、仪器见表1、表2。

1.2 单体与水凝胶制备过程

1.2.1 合成光致变色单体

步骤:1)参考文献[11-13],将2-乙酰吡啶(14.8 mL,66 mmol)、吡啶-4-碳酸酐(6.2 mL,33 mmol)、氢氧化钾(7.4 g,66 mmol)溶解在氨水(196.4 mL)和乙醇(100.0 mL)的混合溶液中,室温下搅拌10 h;2)反应完成后,得到的紫色产物经过冷乙醇过滤和多次洗涤后在真空条件下干燥;3)所得粗产品4-(4-吡啶)-2,2:6,2-三吡啶(PTP)通过甲醇/氯仿(体积比1:1)混合溶剂重结晶3次,最终获得白色粉末;4)将PTP(1.7 g,5.5 mmol)与1-(氯甲基)-4-乙基苯(1.25 g,8.2 mmol)的混合物加入到乙腈(40.0 mL)中,在氮气气氛下于103℃搅拌回流24 h;5)将所得红色产物冷却至室温,在过量的乙酸乙酯中进行沉淀和多次洗涤后在真空条件下干燥,得到黄色产物;6)在超声波条件下,把黄色固体(1 g)在1 L水中搅拌3 h,加入过量的高氯酸锂,然后通过附加物沉淀出VPTP。

1.2.2 改性光引发剂

参考文献[14],在室温下将25.2 mL乙酸丁酯(nBuAc)、7.5 g十二烷基硫酸钠(SDS)、7.5 g聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、26.8 mL异丙醇(IPA)混合制备含有1.7 g TPO的水油微乳液,生成TPO溶解的有机相。然后,将有机相与40.0 mL的去离子水混合,并进行磁性搅拌,直到体系清晰为止,再用旋转蒸发器去除溶剂,得到光引发剂(改性TPO)。

表 1 实验所用的试剂

Tab. 1 Reagents used in the experiment

试剂名称	分子式	纯度	生产厂家
丙烯酰胺	C ₃ H ₅ NO	98%	TCI 有限公司
二苯(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧化膦	C ₂₅ H ₂₅ O ₃ P	98%	TCI 有限公司
2-乙酰吡啶	C ₇ H ₇ NO	99%	麦克林生化有限公司
聚(乙二醇)二丙烯酸酯	C ₅ H ₁₀ O ₄	≥95%	麦克林生化有限公司
溴化铜	CuBr ₂	99.9%	阿达马斯有限公司
氢氧化钾	KOH	99.9%	阿达马斯有限公司
聚乙烯吡咯烷酮	C ₆ H ₉ NO	99.9%	阿达马斯有限公司
高氯酸锂	LiClO ₄	99.99%	阿达马斯有限公司
甲醇	CH ₃ OH	99.9%	阿达马斯有限公司
异丙醇	C ₃ H ₈ O	99.5%	阿达马斯有限公司
氨水	NH ₃ ·H ₂ O	95%	阿达马斯有限公司
乙醇	C ₂ H ₅ OH	95%	阿达马斯有限公司
氯仿	CHCl ₃	99.9%	Acros 有机有限公司
硝基甲烷	CH ₃ NO ₂	98%	阿拉丁化学有限公司
乙酸丁酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	99%	阿拉丁化学有限公司

注:所有试剂均直接使用,无需进一步纯化。

表 2 实验所用的仪器

Tab. 2 Instruments used in the experiment

仪器名称	型号	生产厂家
旋转蒸发器	R-300	瑞士 BUCHI 公司
傅里叶变换红外光谱分析仪	Tensor II	德国 Bruker 公司
旋转流变仪	DHR-1	美国 TA 公司
紫外-可见-近红外光谱仪	Lambda 950	美国 PE 公司
相机	松下 LX10	日本松下电器产业株式会社
电子天平	FA2004N	上海青海仪器有限公司
恒温磁力搅拌器	08-2T	上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	上海力辰邦西仪器科技有限公司
循环水式多用真空泵	SHZ-D(III)	上海力辰邦西仪器科技有限公司
真空泵	YR-PTB	上海亚荣生化仪器厂
旋转蒸发器	RE-2000A	上海亚荣生化仪器厂
电热鼓风干燥箱	101-2AB	上海一恒科学仪器有限公司
冷冻干燥机	SCIENITZ-12ND/A	宁波新芝冻干设备有限公司
超声波清洗机	SB-5200DTD	宁波新艺超声设备有限公司
手提式紫外分析仪	WFH-204C	杭州齐威仪器有限公司

1.2.3 3D 打印技术制备水凝胶

配置打印墨水,各组分的含量见表 3。预先设计的立方体水凝胶采用 LCD 3D 打印技术(型号:LD-006)进行打印成型。首先,使用 SolidWorks 软件设计三维模型,并通过 CHTUBOX Pro 软件将三维模型切割成多个二维图像,然后将这些图像导入打印机进行打印。在打印过程中,采用 405 nm 的 LED 光源对水凝胶预聚液进行固化。各层的切片厚度为 20 μm,底层的曝光时间设定为 10 s,其余各层的曝光时间则为 5 s。打印完成后,将得到的水凝胶放入去离子水中,进行超声清洗 2 min,以去除在打印过程中未固化或未完全固化的残留物。

表 3 水凝胶组分含量

Tab. 3 The content of hydrogel components

原料	称取量
丙烯酰胺(AAm)	0.5 g
聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)	0.005 g
改性(TPO)	0.05 g
VPTP	0.005 g
H ₂ O	1 mL

1.3 测试与表征

1.3.1 红外光谱测试

将制备完成的水凝胶置于去离子水溶液中,进行多次超声处理,并定期更换去离子水,以彻底去

除未反应的单体,然后将洗净的水凝胶样品置于冷冻干燥机中进行冷冻干燥(预冻温度 $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间 12 h ;升华阶段真空度 5 Pa ,温度 $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间 24 h),得到多孔海绵状干燥水凝胶。取适量干燥水凝胶及丙烯酰胺单体,使用傅里叶变换红外光谱仪,配备衰减全反射(ATR)附件(ATR晶体材质:金刚石)进行测试,测试光谱范围选取 $4\ 000\sim 500\text{ cm}^{-1}$,分辨率选取 4 cm^{-1} ,扫描次数选取 32 次,测试模式采用ATR。取适量制备好的水凝胶A预聚液,使用相同的傅里叶变换红外光谱仪对其在 $1\ 640\sim 1\ 680\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}=\text{C}$ 双键转化效率进行分析,测试模式采用FTIR。

1.3.2 力学性能测试

首先,通过3D打印机制备水凝胶试样,再将制备完成的水凝胶试样固定于万能试验机(型号:LD22.501)的夹具内。万能试验机参数为:拉伸速率 30 mm/min 、最大负荷 50 N 、测试范围 $0\sim 50\text{ N}$ 。然后,启动试验机,以既定的拉伸速率对试样施加拉伸力,同时利用数据采集系统实时记录拉伸过程中的力-位移曲线。通过所得数据,计算出水凝胶的拉伸强度、弹性模量、断裂伸长率等参数。为确保测试结果的准确性,通常需要多次测试后才对数据进行统计分析。

1.3.3 紫外光吸光度测试

第一步,制备出符合实验条件的水凝胶样品,并置入石英比色皿中进行测量。第二步,打开紫外-可见分光光度计(型号:Shimadzu UV-2600i)进行预热,为确保其稳定性,实验参数设为:波长范围 $300\sim 800\text{ nm}$ 、扫描速度 400 nm/min 、数据采集间隔 1 nm 、狭缝宽度 2 nm 。第三步,为确保测量结果的精确性,使用空白石英比色皿对仪器进行校准。第四步,进行吸光度测量。

2 结果与讨论

2.1 水凝胶A聚合效率及结构表征

利用可见光3D打印机,成功制备出具有独特光致变色性能的水凝胶基信息存储材料,如图1(a)所示:在紫外线光照射下,该材料在不同溶剂中具有不同的光致变色速率,可实现信息的差异化存储与加密。由图1(b)可见,该水凝胶以丙烯酰胺(Aam)为单体,与4'-(N-乙烯基苄基-4-吡啶基)-2,2':6',2''-三联吡啶高氯酸盐(VPTP)通过自由基共聚形成交联网络,VPTP作为光致变色功能

单体是通过共价键接入到聚合物骨架。通过原位红外技术,对打印墨水在可见光照射下的自由基聚合反应速率进行实时监测,光照时间为 600 s ,如图1(c)所示:在水凝胶A的前驱体溶液中,前 400 s 内双键转换率急剧上升,达到 45% ,持续光照 200 s 后,双键转换率的提升逐渐趋于平缓,光照结束时双键转换率整体达到 50% 。说明所制备的前驱体溶液在可见光LED辐照下具有较快的自由基聚合速率,这也证实了可见光3D打印技术在快速制备聚丙烯酰胺基水凝胶方面的可行性。

由图1(d)可见:在丙烯酰胺单体的红外光谱中,位于 $1\ 670, 838\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰,分别归属于酰胺基团中的 $\text{C}=\text{O}$ 键、 $\text{C}=\text{C}$ 键;位于 $3\ 173\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于酰胺基团的 $\text{N}-\text{H}$ 键,值得注意的是,丙烯酰胺单体在 $1\ 670\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}=\text{O}$ 键吸收峰及 $3\ 173\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{N}-\text{H}$ 键吸收峰,在水凝胶A中均有相应的显现;位于 838 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}$ 键吸收峰在水凝胶A中显著减弱;位于 788 cm^{-1} 处的苯环 $\text{C}-\text{H}$ 吸收峰和位于 $1\ 639\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}=\text{O}$ 键吸收峰是水凝胶A中VPTP分子的特征峰。由图1(e)可见,水凝胶A呈现出高度互联的多孔三维网络结构,且孔隙分布均匀,表明在可见光照射下,丙烯酰胺单体充分发生了聚合反应,最终形成具有三维网络结构的水凝胶A。可见,水凝胶A可通过可见光3D打印技术成功制备。

2.2 水凝胶A的吸光度表征

由图2(a)可见,水凝胶A在水中浸泡 30 min 及 2 h 避光处理后,其在 $546, 700\text{ nm}$ 波长处的特征吸收峰强度明显减弱。该光谱变化与水凝胶的视觉颜色演变过程一致,即材料由初始的紫色逐渐变为白色。由图2(b)可见,水凝胶A在水中浸泡 30 min 及 365 nm 紫外光照射 40 min 后,其吸光度在 $546, 700\text{ nm}$ 处的峰值随时间推移呈明显上升趋势。该变化与水凝胶外观颜色由白色逐渐恢复为紫色相符,可能是吡啶基团与酰胺基团及水分子通过氢键相互作用时,吡啶基团因电子缺陷生成了吡啶自由基,进而导致水凝胶对自然光的吸收发生改变^[15]。由图2(c)、图2(d)可见,经过铜离子溶液浸泡的水凝胶A,避光 1 h 后开始显现光致变色现象,其在 $546, 700\text{ nm}$ 波长处的吸光度显著下降,而在 365 nm 紫外光照射下未出现光致变色现象。该现象源于VPTP分子的特殊结构:当含有三联吡啶基团的VPTP分子处于铜离子溶液中时,铜离子会通过螯合作用固定三联吡啶构型,以致VPTP分子

无法完成从单体态到二聚态的构象转变,从而抑制水凝胶 A 的光致变色响应^[16]。图 2(e) 和图 2

(f) 也证明了水凝胶的光致变色特性。可见,水凝胶在不同环境下能展现出不同的光致变色特性。

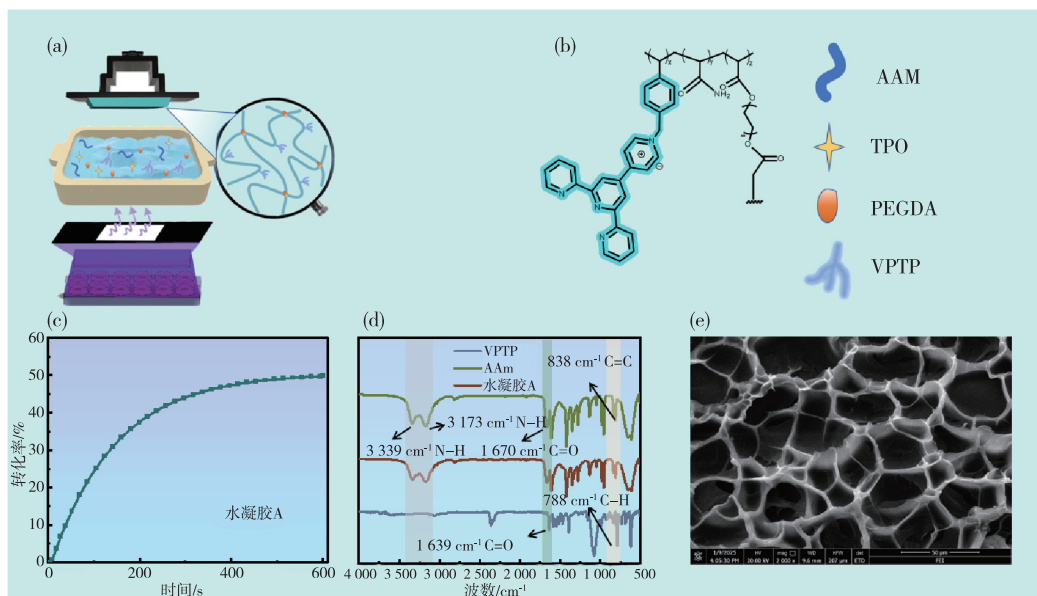


图 1 水凝胶合成及其结构表征

Fig. 1 Synthesis and structural characterization of hydrogels

注:水凝胶 A 的分子结构及水凝胶的组成成分(a); LCD 三维打印机模型在 405 nm LED 照射下制备水凝胶 A(b); 水凝胶 A 双键转换与时间的变化(c); FTIR 光谱验证水凝胶 A 的制备成功(d);水凝胶 A 的扫描电子显微镜图(e)。

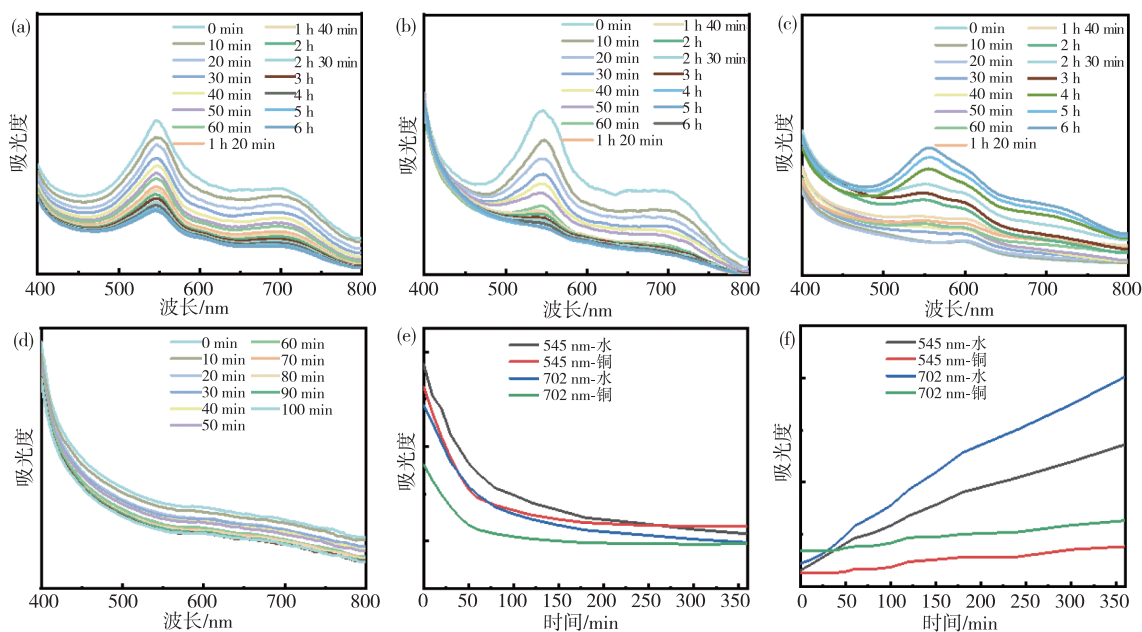


图 2 不同环境下水凝胶紫外吸收光谱图及其变色/褪色速率曲线

Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of hydrogel under varied environments and corresponding coloration/decoloration kinetics profiles

注:水中浸泡后的水凝胶 A 在空气中的光致变色过程(a);水中浸泡后的水凝胶 A 在 UV 光下的光致变色过程(b); 铜离子溶液中浸泡后的水凝胶 A 在空气中的光致变色过程(c);铜离子溶液中浸泡后的水凝胶 A 在 UV 光下的光致变色过程(d);水、铜离子溶液浸泡后的水凝胶 A 在空气中各吸收峰的变化(e);水、铜离子溶液浸泡后的水凝胶 A 在 UV 光下各吸收峰的变化(f)。

2.3 水凝胶 A 力学性能研究

由图3可知,水凝胶 A 在不同环境下均能表现出良好的力学性能。具体为:水凝胶 A 能够承受的最大应力达到 75 kPa,最大应变值达到 116%;铜离子溶液浸泡后的水凝胶 A,其最大应力达到 113 kPa,最大应变值达到 128%。说明铜离子溶液浸泡后的水凝胶 A 能展现出更优异的机械性能。究其原因:铜离子的引入能够增强水凝胶链中氨基与酮基之间的氢键相互作用,进而提升水凝胶的交联度,改善其力学性能^[17];铜离子能与发光色团 VPTP 中的三联吡啶基团形成稳定的配位键,从而增强其交联强度,大幅提升水凝胶的力学性能^[18]。该发现有利于开发具有更优力学性能的水凝胶材料,如高弹性、高强度的生物医学材料、柔性电子设备及传感器等。

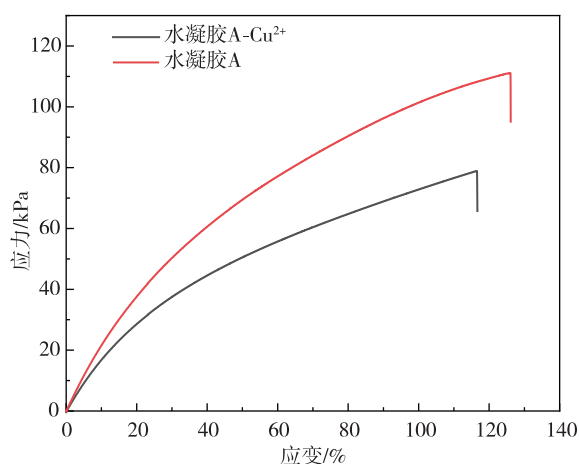


图3 水凝胶 A 和在水凝胶 A 在铜离子溶液中浸泡后的力学性能

Fig. 3 Mechanical properties of hydrogel A and hydrogel A after immersion in copper ion solution

2.4 水凝胶 A 的加密性能研究

基于水凝胶 A 在不同环境条件下能展现出显著的光致变色性能差异性,本研究提出了一种基于环境条件选择的信息写入与加密策略,即以预先选定的特定环境条件作为信息编码的“密钥”。根据水凝胶 A 在水环境中的可逆光致变色特性、在铜离子环境中的不可逆光致变色特性及 2 种环境下光响应速度的显著差异,设计完成了一种新型的密码矩阵,该矩阵将水、铜离子溶液作为密写墨水,对水凝胶 A 进行信息编码。在编码过程中,由于水分子作为氢键供体能与 VPTP 分子的吡啶基团发生氢键相互作用,可影响水凝胶 A 的光吸收能力^[19],而铜离子作为配位中心能与 VPTP 的三联

吡啶发生配位键合,可诱导分子轨道能级分裂并产生新的电荷转移态,实现不可逆光致变色响应^[20]。该编码实现了光学信息在水凝胶内部的存储。如图4(a)所示:经光处理后变为紫色的水凝胶 A,首先会通过水溶液在其表面写入“D”字信息,随后利用铜离子溶液写入“M”字信息;写入信息后,水凝胶表面依然保持紫色,且无任何可见信息显现,然后将水凝胶进行避光处理,1 h 后显示“M”字,2 h 后同时显示“M”字、“D”字,而 3 h 后不显示任何信息。本研究中,将单独显示的“M”字视为干扰信息,将同时显示的“M”字、“D”字(“民大”首字母组合)视为有效信息,一段时间后,正确信息会被清除。这种信息输出机制类似于计算机二进制系统中的 0 和 1 逻辑,只有在同时输出信息时才能显示出正确答案,进而实现信息的有效编码和精确解码。图4(b)为实物效果,验证了图4(a)的预期效果。

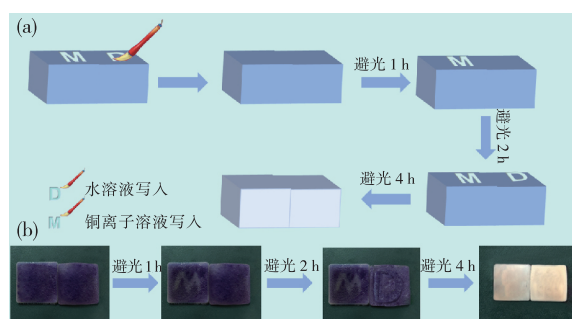


图4 避光条件下水凝胶信息加密示意图及其光学图像

Fig. 4 Schematic diagram and optical images of hydrogel information encryption under dark conditions

注:利用水、铜离子溶液对水凝胶 A 进行信息储存示意图(a);利用水、铜离子溶液对水凝胶 A 进行信息储存实物图(b)。

如图5(a)所示:制备好的水凝胶 A 经避光处理后,由紫色转变为白色;将白色水凝胶 A 通过水溶液、铜离子溶液分别写入“G”字、“Z”字信息,在写入过程中,白色水凝胶 A 表面未显示可见信息,365 nm 紫外光照射 20 min 后,白色水凝胶 A 显示“Z”字,40 min 后同时显示“G”字和“Z”字,60 min 后仅显示“Z”字。本研究中,将单独显示的“Z”字视为干扰信息,将同时显示的“G”字、“Z”(“贵州”首字母)视为有效信息。图5(b)为实物效果,验证了图5(a)的预期效果。可见,利用不同环境下水凝胶存在不同光响应速率来进行信息加密,是信息加密应用的一种通用易行的方法,对研发绿色、高效、可控的光致变色凝胶十分有利。

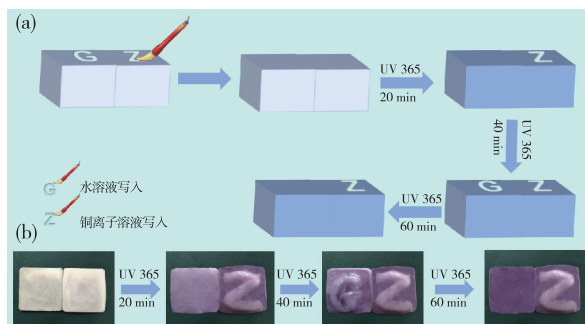


图5 UV光照条件下水凝胶信息加密示意图及其光学图像

Fig. 5 Schematic diagram and optical images of hydrogel information encryption under UV illumination

注:利用水、铜离子溶液对水凝胶 A 进行信息储存示意图(a);利用水、铜离子溶液对水凝胶 A 进行信息储存实物图(b)。

3 结论

本研究通过化学键将三联吡啶基光致变色单体 VPTP 引入聚丙烯酰胺水凝胶,并利用可见光固化 3D 打印技术,以绿色环保的方式高效快速地制备了一种新型光致变色水凝胶基信息储存材料。傅里叶变换红外光谱分析结果表明,丙烯酰胺单体的碳碳双键转化率高达 50%,充分验证了可见光 3D 打印技术在快速制备聚丙烯酰胺基水凝胶方面的可行性。应力-应变曲线分析显示,铜离子的引入显著提升了水凝胶 A 的机械性能,其最大应力达到 113 kPa。动态紫外可见光谱分析显示,光照后,在铜离子溶液浸泡后的水凝胶 A 实现了外观颜色由紫色到白色的不可逆转变,而在水溶液浸泡后的水凝胶 A 实现了外观颜色由紫色到白色的可逆转变,且光响应速率存在显著差异,同时水凝胶的吸收光谱亦发生显著变化,有明显颜色变化。这种光致变色特性,可为水凝胶实现信息写入、读取、加密提供坚实基础。另外,调控紫外光的照射时间,也可在水凝胶的特定区域诱导光致变色反应,使该区域颜色发生变化,从而构建高分辨率的信息存储阵列。可见,本研究制备的水凝胶能作为高效信息存储载体,实现信息的精准编码与存储,在信息存储、信息加密、3D 打印等领域有着广泛的应用前景。

参考文献:

[1] 郝康安,周颖,刘川,等. 荧光水凝胶基信息储存材料的构筑及其加密性能研究进展[J]. 化工进展,2024,43

(9):5013-5025.

[2] Yang Caixia, Xiao Hangxiang, Tang Li, et al. A 3D multi-stage information encryption platform with self-erasure function based on a synergistically shape-deformable and AIE fluorescence tunable hydrogel [J]. *Materials Horizons*, 2023, 10(7):2496-2505.

[3] Xiao Yuxin, Shen Mingyao, Li Jiahui, et al. Thermally activated photochromism: realizing temperature-gated triphenylethylene photochromic materials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(24):2312930.

[4] Kumru B. Light-enabled access to oxidative polymerization: a short perspective on bioinspired oxidative photopolymerization [J]. *Solar Rapid Research Letters*, 2022, 6(12):2200728.

[5] Lang M, Hirner S, Wiesbrock F, et al. A review on modeling cure kinetics and mechanisms of photopolymerization [J]. *Polymers*, 2022, 14(10):2074.

[6] Nakipoglu B, Yilmaz G, Yagci Y. Visible light induced radical coupling reactions for the synthesis of conventional polycondensates [J]. *Polymer Chemistry*, 2019, 10(41):5652-5658.

[7] Subelzu N, Schoneich C. Near UV and visible light induce iron-dorthogonaldependent photo-degradation reactions in pharmaceutical buffers: mechanistic and product studies [J]. *Molecular Pharmaceutics*, 2020, 17(11):4163-4179.

[8] 丁石宗,韩安迪,孙琴香,等. 新型技术引发/辅助聚合诱导自组装研究进展[J]. 辽宁化工,2024,53(9):1422-1429.

[9] 何东昊,石雁祥. 3D 打印成型技术的发展[J]. 伊犁师范学院学报(自然科学版),2024,18(2):85-92.

[10] Chen Di, Ni Chujun, Yang Chen, et al. Orthogonal photochemistry toward direct encryption of a 3D-printed hydrogel [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(14):2209956.

[11] Zhu Chaonan, Bai Tianwen, Wang Hu, et al. Dual-encryption in a shape-memory hydrogel with tunable fluorescence and reconfigurable architecture [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(29):2102023.

[12] Zhu Chaonan, Bai Tianwen, Wang Hu, et al. Single chromophore-based white-light emitting hydrogel with tunable fluorescence and patternability [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(45):39343-39352.

[13] Wang Hu, Ji Xiaofan, Li Zhengtao, et al. Preparation of a white-light-emitting fluorescent supramolecular polymer gel with a single chromophore and use of the gel to fabricate a protected quick response code [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2017(1):167-171.

[14] Ghazali H S, Askari E, Seyfoori A, et al. A high-absor-

- bance water-soluble photoinitiator nanoparticle for hydrogel 3D printing: synthesis, characterization and in vitro cytotoxicity study [J]. *Scientific Reports*, 2023, 13 (1): 8577.
- [15] Zhou Ying, Hao Kangan, Liu Chuan, et al. 3D printed hydrogels with time/temperature-dependent photoluminescence for multi-information dynamic display[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(3): 2012-2021.
- [16] Abhijnakrishna R, Magesh K, Ayushi A V S, et al. Advances in the biological studies of metal-terpyridine complexes; an overview from 2012 to 2022 [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 496: 215380.
- [17] Shao Changyou, Chang Huanliang, Wang Meng, et al. High-strength, tough, and self-healing nanocomposite physical hydrogels based on the synergistic effects of dynamic hydrogen bond and dual coordination bonds [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9 (34): 28305-28318.
- [18] Jie Kecheng, Zhou Yujuan, Shi Bingbing, et al. A Cu²⁺ specific metallohydrogel: preparation, multi-responsiveness and pillar [5] arene-induced morphology transformation [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51 (40): 8461-8464.
- [19] Peñuelas-Haro G, Ballester P. Efficient hydrogen bonding recognition in water using aryl-extended calix [4] pyrrole receptors [J]. *Chemical Science*, 2019, 10 (8): 2413-2423.
- [20] Liu Jianhong, Ma Yueyang, Tu Tao, et al. Fluorescent properties and probe features of newly synthesized acridine-terpyridyl bidentate ligand and its metalated complexes [J]. *Journal of Luminescence*, 2022, 244: 118765.

责任编辑:赵建华

(上接第57页)

- [61] Zhu Fengfan, Zhan Huanhui, Wang Chenfei, et al. Design of bio-based PN synergistic aerogels: integrating phosphorylated chitosan into sodium alginate for fire-safe thermal insulation [J]. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2025, 10(4): 545-559.
- [62] 张宸睿. 纤维素基阻燃气凝胶的制备及其阻燃性能的研究 [D]. 南京: 南京林业大学, 2023.
- [63] 林铭增. 阻燃木材气凝胶的制备及其阻燃机理研究 [D]. 杭州: 浙江科技大学, 2024.
- [64] Zhang Qiaoran, Xu Qianzhuo, Yang Dianhui, et al. Flame retardant organic aerogels: strategies, mechanism, and applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 500: 157355.
- [65] Yu Ning, Wang Ting, Xu Chengxu, et al. In-situ packing self-intumescent aerogel particles in rigid polyurethane foam towards thermal insulation, flame retardance and smoke suppression [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 503: 158514.
- [66] 门静, 王鲁凯, 冯军宗, 等. 炭气凝胶隔热材料研究进展 [J]. *材料工程*, 2024, 52(6): 78-91.
- [67] Ji Qinghua, Nan Tianbo, Su Linxi, et al. Nanocellulose-derived aerogels: preparation strategies, hydrophobic modifications and applications in oil-water separation [J]. *Environmental Research*, 2025, 286(3): 122970.
- [68] Guo Hongli, Liu Yong, Zhang Xinghua, et al. Sustainable production of cellulose nanofibers aerogels with high purity from sorghum bagasse waste for oil/water separation [J]. *Cellulose*, 2025, 32: 4481-4501.
- [69] Thi Khuat K V, Doan H N, Vo P P, et al. Cross-linked polyimide nanofibrous aerogels with hierarchical cellular structure for thermal insulation [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(7): 4767-4779.
- [70] Huang Yuanyuan, Yang Haixia, Yu Yunhua, et al. Bacterial cellulose biomass aerogels for oil-water separation and thermal insulation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110403.

责任编辑:赵建华