

用于信息存储与防伪的动态荧光防冻水凝胶

文博, 李蔚*, 陈挺, 王志琴, 肖宁育

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: **目的** 为了提高水凝胶在恶劣环境下的适应能力, 探究在信息存储与防伪中的应用前景, 本次研究制备一种荧光聚合物水凝胶, 提高水凝胶的机械稳定性、保湿性、多环境稳定特性, 以及实现将代码信息隐藏在水凝胶内部的测试。**方法** 在 70 °C 下将羧甲基纤维素钠 (CMC) 溶于水/二甲基亚砷 (DMSO) 体系, 并在此基础上添加丙烯酸、丙烯酰胺、丙烯酸-2 甲氧基乙酯等, 用荧光溶液书写特定图案, 最后将混合溶液进行紫外光固化, 宏观上利用万能试验拉伸机、差式扫描量热仪对其进行力学与防冻性能表征; 在微观上使用傅里叶红外光谱、扫描电子显微镜对其内部物质与形貌特征进行描述。**结果** 结果表明, 水/DMSO 体系可以提高低温下凝胶的力学性能; 其次, 制备得到的透明水凝胶在水浸泡下会出现溶胀现象, 然后在 DMSO 溶液中恢复透明, 利用这一现象可以实现荧光信息的隐藏与加密。**结论** 利用水凝胶在不良溶剂中的微相分离和有机溶剂中的溶胀现象, 将荧光图案隐藏在其中, 溶胀时紫外光下不显示信息, 待恢复透明时信息可见, 使其在信息加密领域具有广阔的应用前景。

关键词: 水/二甲基亚砷; 荧光水凝胶; 荧光信息; 微相分离; 信息存储与防伪

中图分类号: TB484; O633 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3563(2024)03-0037-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.03.005

Dynamic Fluorescent Antifreeze Hydrogel for Information Storage and Anti-counterfeiting

WEN Bo, LI Wei*, CHEN Ting, WANG Zhiqin, XIAO Ningyu

(School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Hunan Zhuzhou 412007, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare a fluorescent polymer hydrogel, improve the mechanical stability, moisture retention, and multi-environment stability of the hydrogel and enable the test of concealing code information inside the hydrogel, so as to increase the adaptability of the hydrogel in harsh environments and explore its application prospects in information storage and anti-counterfeiting. Sodium carboxymethyl cellulose (CMC) was dissolved in a water/dimethyl sulfoxide (DMSO) system at 70 °C. On this basis, acrylic acid, acrylamide, and 2-methoxy-ethyl acrylate were added, and specified designs were then printed using fluorescein solution. Finally, the mixed solution was cured by ultraviolet light. The mechanical and antifreeze properties were characterized by a universal test tensile machine and a differential scanning calorimeter. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and a scanning electron microscopy (SEM) were used to describe the internal material and morphology. The outcomes demonstrated that the water/DMSO system might enhance the gel's mechanical characteristics at low temperature. And the generated transparent hydrogel would swell when submerged in water and regain its clarity when immersed in DMSO solution. So it could be utilized to conceal and encrypt the fluorescence data. In conclusion, the fluorescence pattern could be concealed and the information could be prevented from being visible under ultraviolet light when swelling according to the microphase separation in poor solvent and

swelling phenomenon in organic solvent of hydrogels. So hydrogels have a wide range of potential applications in information encryption.

KEY WORDS: water/dimethyl sulfoxide; fluorescent hydrogel; fluorescence information; microphase separation; information storage and anti-counterfeiting

随着信息科学技术的飞速发展,信息存储技术^[1]与材料^[2]在日常生活中得到了广泛的应用,但也带来了信息的安全与隐秘性^[3]等问题,例如代码信息泄露、恶意损坏和恶劣环境下信息丢失等,制备具有高存储容量和高安全性能的存储材料成为科学家研究的热点。

水凝胶具有高含水量和独特的三维网络结构^[4],表现出优异的离子传输和可调力学性能,通过添加荧光物质^[5-7]制备的荧光水凝胶可以实现信息存储与防伪功能。荧光水凝胶在外部刺激下会表现出形状变形或颜色切换,使预设信息在读取后被销毁或者特定的外部刺激才能显示^[8],增强了代码信息的安全性能,在信息存储领域具有巨大的应用潜力。但由于凝胶网络中的水对水凝胶影响很大,通常会因脱水和冷冻而受损,低温下会形成冰晶,在水中发生溶胀现象^[9],会严重影响水凝胶的各方面性能。本文主要提升水凝胶在恶劣环境下的保湿保水能力以及提供了一种用荧光实现信息存储的方式。

目前改善水凝胶的抗冻性^[10-11]主要有水/乙二醇(Ethylene Glycol, EG)或水/二甲基亚砜(Dimethyl Sulfoxide, DMSO)的二元溶剂体系^[12],目前认为是制备多功能水凝胶的有效方法。溶剂体系中的EG或DMSO能够与水分子形成氢键,破坏冰晶的形成^[13],从而提升水凝胶的抗冻性能,更好地应对恶劣的气候环境;其次,聚合物水凝胶的溶胀问题可以通过引入合适的疏水链段^[14],通过疏水端的非溶胀性能,改善水凝胶的机械稳定性能。

本文制备了一种应用于恶劣环境下信息存储的荧光水凝胶,采用水/DMSO的溶剂体系,DMSO氧上的孤对电子可以与水分子形成强的分子间氢键,同时1个DMSO分子可以与2个水分子结合,形成稳定的六环构型,可以有效降低水的冰点及防止水在高温下蒸发;使用7-二乙氨基-4-甲基香豆素通过印染^[15]的手段将特定图案刻画在凝胶上,只有在紫外光下图案显现。有研究发现将丙烯酸-2-甲氧基乙酯(2-Methoxyethyl Acrylate, MEA)^[16]作为疏水链段,所制备的有机水凝胶在浸入水后表现出从透明到浑浊的转变,将这点与荧光材料在紫外光下的显色变化相结合,能够达到信息存储与防伪的目的。

1 实验

1.1 技术路线

通过引入水/DMSO的二元溶剂体系制备多功能

水凝胶,如图1所示,DMSO中氧元素上的孤对电子与水分子形成分子间氢键,形成稳定的六环结构,能有效降低水的冰点,提高其在低温环境下的力学性能。

图2展示了丙烯酸(Acrylic Acid, AA)和丙烯酰胺(Acrylamide, AAm)进行化学交联形成稳定的链状结构,增强了有机水凝胶的机械稳定性能。同时,制备的有机水凝胶在不同的极性溶剂中表现出明显的透明变化,反应机理如图3所示。当有机水凝胶浸入水中时,疏水端(MEA)在本体有机水凝胶中分离,然后由于二甲基亚砜从凝胶中出来而聚集在有机水凝胶内部,这阻碍了光在水渗透区域的通过。因此,水的渗透可以通过光学性质的变化赋予有机水凝胶动态记忆行为。利用这点引入荧光物质通过印刷隐藏想要的信息图案,再通过紫外光与有机溶剂双重密钥信息进行隐藏和加密,实现信息的写入、读取和加密。

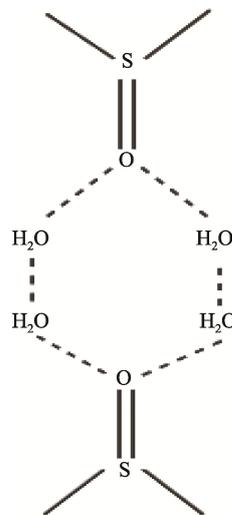


图1 水/DMSO六元环状结构
Fig.1 Water /DMSO six-membered ring structure

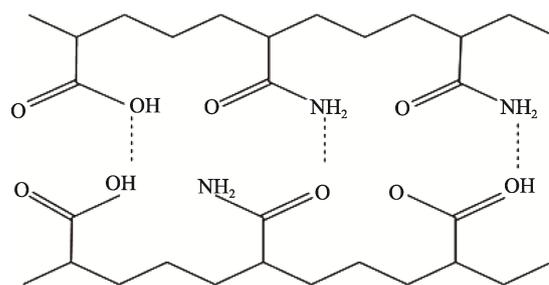


图2 AA/AAm交联形成链状
Fig.2 AA/AAm cross-linked chain form

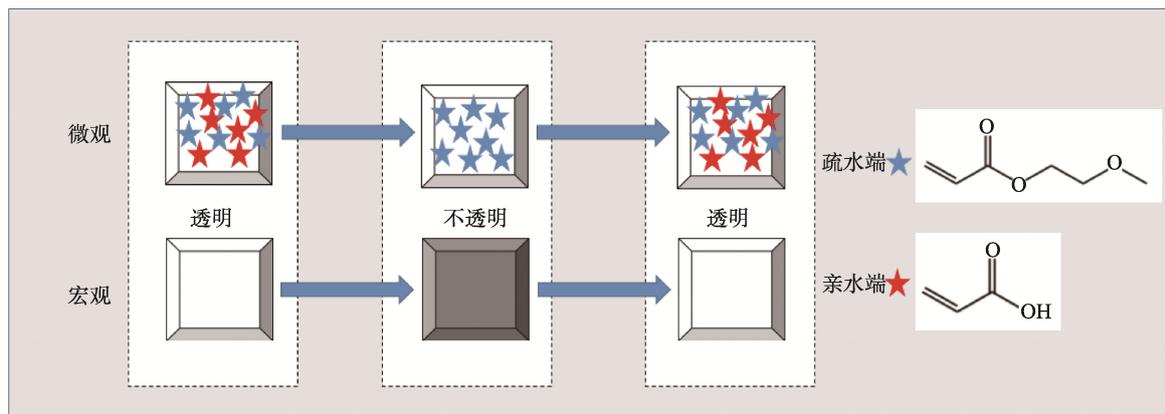


图 3 动态模式反应机理
Fig.3 Dynamic model reaction mechanism

1.2 主要实验原料与设备

主要实验原料: 羧甲基纤维素钠, 分析纯, 济南思聪康生物科技有限公司; 二甲基亚砜, AR, 99.5%, 国药集团化学试剂有限公司; 丙烯酰胺, 分析纯, 上海鼎芬化学科技有限公司; 丙烯酸, AR, 99%, 国药集团化学试剂有限公司; 丙烯酸-2-甲氧基乙酯, AR, 99.5%, 上海鼎芬化学科技有限公司; 2-羟基-2-甲基苯丙酮, 分析纯, 上海鼎芬化学科技有限公司; 7-二乙氨基-4-甲基香豆素, AR, 98%, 国药集团化学试剂有限公司。

主要实验设备: 101-0A 鼓风干燥箱, 上海力辰仪器科技有限公司; JA3003 电子天平, 上海力辰仪器科技有限公司; GHS-DGYA1 UV 点光源固化机, 深圳市光华士科技有限公司; HH-4 数显恒温水浴锅, 上海力辰仪器科技有限公司; DF-101S 磁力搅拌器, 上海力辰仪器科技有限公司; FRONTIER 傅里叶红外光谱仪, PerkinElm 公司; S-2000N 扫描电子显微镜, 日本 Hitachi 公司; CMT-6000 万能试验拉伸机, 深圳三四计量有限公司; DSC204C 差示扫描量热仪, 德国 NETZCH 公司; LS-55 荧光光谱仪, 美国 Perkin-Elmer 公司。

1.3 实验方法

在 70 °C 下, 将 0.5 g CMC 溶解在 4 mL 水和 6 mL DMSO 的混合溶液中, 在连续搅拌下逐步加入 2 mL AA, 3 g AAm, 2 mL MEA, 30 μ L 2-羟基-2-甲基苯丙酮, 0.2 g N,N-亚甲基丙烯酰胺 (N, N-methylen-bisacrylamide, BIS), 将混合溶液注入由聚四氟乙烯 (PTFE) 制成的模具中。接着重复上述步骤, 在搅拌过程中添加 0.2 g 7-二乙氨基-4-甲基香豆素, 形成均匀混合溶液后用丝网印刷法将特定的图案写入水凝胶中。最后, 将模具中的溶液进行紫外光照射 10 min

后, 得到透明、防冻和抗干燥的有机水凝胶。

1.4 水凝胶表征测试参数

傅里叶红外光谱测试: 利用傅里叶红外光谱仪对干燥后的水凝胶样品直接进行测试; 而制备样品的基础原料 (AAm、MEA 等) 用研钵将其和干燥的溴化钾粉末按质量比 1:100 混合研磨, 通过压片机压成片后测试, 扫描范围为 4 000~400 cm^{-1} 。

力学性能测试: 用裁刀模具将凝胶切成尺寸为 50 mm×8 mm×1 mm 的哑铃试样, 采用万能拉伸试验机以 10 mm/min 的拉伸速率测试样品的拉伸性能, 按照水/DMSO 不同配比将凝胶分为多组进行测定, 比较其性能差异。

扫描电镜测试: 将制备的水凝胶样品真空干燥后, 用裁刀裁剪成适当的正方形大小 (3 mm×3 mm×1 mm), 使用 Regulus 8220 扫描电子显微镜将样品在真空环境下进行喷金处理, 便于更好地观察薄膜的样貌和形态。

保湿性能测试: 用重量测定方法进行测试, 在一定恒温环境下, 根据水凝胶的每天的重量变化, 来进行有机/无机水凝胶中的含水性能比较。

扫描量热法测试 (DSC): 使用 METTLER TOLEDO DSC 测试仪对制备的水凝胶进行测试, 升降温曲线范围为 -30~100 °C, 速率为 10 °C/min。

信息存储与防伪性能测试: 利用型号为 GHS-DGYA1 的紫外光发射仪器对制备好的水凝胶样品进行测试, 测试条件为激发波长 365 nm。

2 表征与分析

2.1 傅里叶红外分析

图 4 中红外光谱曲线分别对应 AAm、MEA、CMC、DMSO、AA、Gel (水凝胶) 的红外吸收光谱。

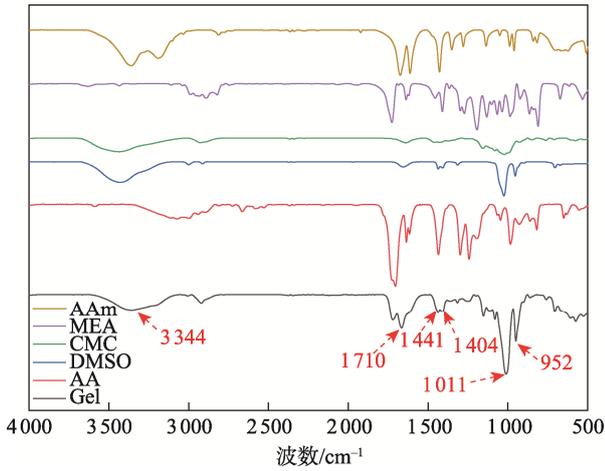


图4 傅里叶红外光谱图
Fig.4 Fourier infrared spectrum

为了验证凝胶的组成和结构,对实验材料 MEA、CMC、AAm、DMSO、AA、Gel 分别进行了傅里叶变换红外光谱测试。如图3所示,3 342 cm^{-1} 处的—OH 宽吸收峰归因于有机水凝胶系统中 CMC 和 P (AA-AAm) 之间的氢键相互作用; 3 344 cm^{-1} 与 1 710 cm^{-1} 的吸收峰是 AA 与 AAm 分子间氢键 O—H 伸缩振动以及 C=O 吸收的结果,证明了 P(AA-MEA) 的存在。由图4可以看出,S 元素的特征峰是 1 011 cm^{-1} 处的吸收峰,证明了 DMSO 的存在;DMSO 中的 C—H 弯曲振动导致了 1 441、1 404 和 952 cm^{-1} 处的吸收和增强。

2.2 力学性能分析

对使用不同水/DMSO 溶剂比例得到的有机水凝胶的进行拉伸性能测试。制备了 4 种不同水/DMSO 配比(体积比)的水凝胶: 2:8、3:7、4:6、5:5,可以看出随着水所占的质量比例增加,水凝胶的最大应力和伸长率相应增加,其中 5:5 配比水凝胶的伸长率和应力分别达到了 776.43%和 147.06 kPa(图5),证实了这种配比下制备的凝胶效果最优。

为了更加直观地对比测试结果,在以下测试中选取 2:8 配比的凝胶作为实验样品。如图6所示,制备得到的有机水凝胶在浸入水中后拉伸性能显著增强,这可归因于水分子与 DMSO 发生了溶剂置换,导致水凝胶内部的疏水物质发生聚集,从而提高了有机水凝胶的力学性能。

如图7所示,在-20 $^{\circ}\text{C}$ 和 30 $^{\circ}\text{C}$ 下储存过后的水凝胶进行拉伸测试得出,对在-20 $^{\circ}\text{C}$ 下存储 24 h 的水凝胶进行拉伸后其伸长率和应力分别达到 567.74%和 72.31 kPa。这证实了水凝胶优异的防冻性能和良好的机械稳定性。

2.3 差示扫描量热法分析

在水/DMSO 体系下制备的水凝胶由于形成了冰晶,导致水蒸发被阻碍,从而表现出良好的防冻性能和

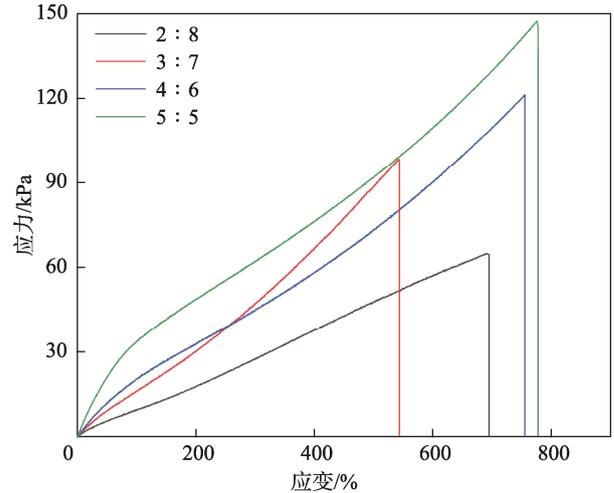


图5 不同水/DMSO 配比的拉伸曲线
Fig.5 Drawing curves of different water/DMSO ratios

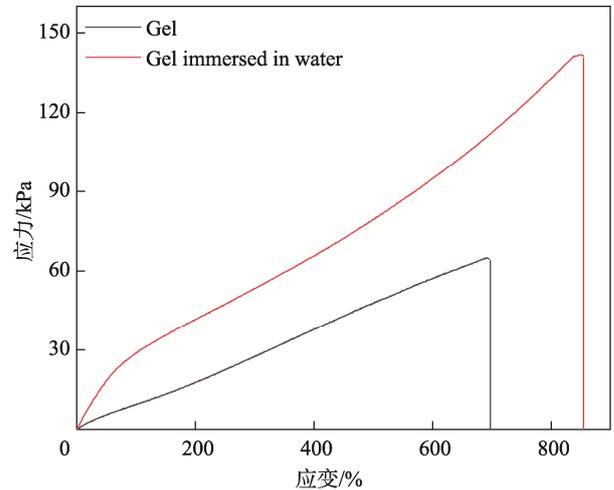


图6 浸入水凝胶前后的拉伸曲线
Fig.6 Stretch plot before and after immersion in hydrogel

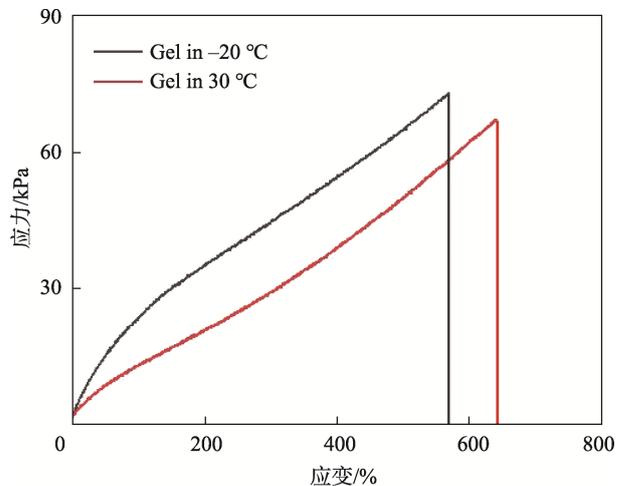


图7 水凝胶分别在 30 $^{\circ}\text{C}$ 与-20 $^{\circ}\text{C}$ 下的拉伸曲线
Fig.7 Tensile curves of hydrogel at 30 $^{\circ}\text{C}$ and -20 $^{\circ}\text{C}$ respectively

保湿性能。使用差示扫描量热法(DSC)获得了-90~20 °C 水凝胶的冷冻和熔融温度,并对不同水/DMSO 配比的凝胶性能进行了对比。如图 8 下方曲线所示,没有加入 DMSO 的水凝胶(Gel)从冷却至加热过程中,由于样品中的冰晶融化,在 0 °C 时显示出尖锐的峰值;而将 DMSO 添加到凝胶后,表现出较为明显的冰点(-20 °C),随着 DMSO 含量的逐渐增加,曲线波峰逐渐平缓,冰点消失。如图 8 上方曲线所示,当水/DMSO 比例高于 5:5 时,冷却过程没有结晶峰出现,表明没有形成冰晶,冰点的降低是由于 DMSO 与水之间的相互作用导致冰晶中的氢键被破坏,从而抑制冰晶的形成。

综合 DSC 分析可得,将 DMSO 引入水凝胶基质中可以增强其在低温环境下的力学性能,通过水/DMSO 分子间的氢键相互作用,使其在低温下内部形成冰晶,增强抗冻性能,从而进一步拓宽凝胶的多功能应用场景。

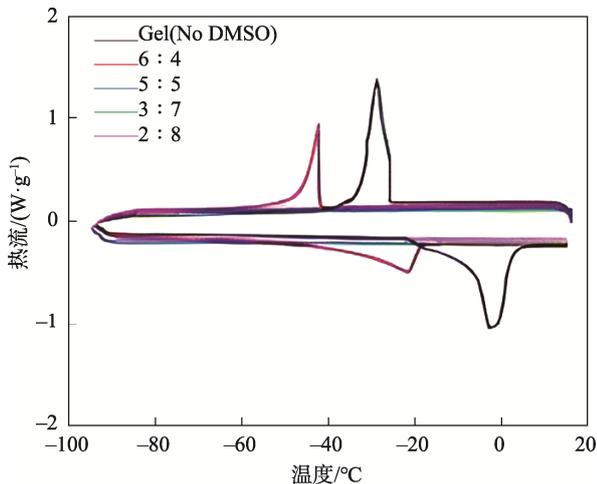


图 8 不同水/DMSO 配比的 DSC 曲线
Fig.8 DSC curves of different water/DMSO ratios

2.4 扫描电镜分析

如图 9 所示,制备的水凝胶样品经过裁剪后在扫描电镜下的微观图片,其表面存在一些较为明显的孔洞结构,这是由于水凝胶进行真空干燥时,DMSO 影响了水的固-液相变温度,从而形成这种多孔结构。

将凝胶放置于水中 10 min 后,再进行真空干燥处理。此时从图 10 可以看出,在水处理的有机水凝胶中发生了溶剂置换,部分的水分子进入了水凝胶内部,原本凝胶内的疏水分子(MEA)堆叠在水凝胶基质中,凝胶从无色转化为不透明。

2.5 保湿性能分析

如图 11~12 中所示,将相同质量为 4 g 的 2 种水凝胶(无机 inorganic,有机 organic)在室温下进行了水凝胶的保水性能测试,通过每天对其进行称量并记录,

对比发现无机水凝胶在 7 d 内失水量较多,加入了 DMSO 溶剂的有机水凝胶的保湿性能得到了极大的改善。

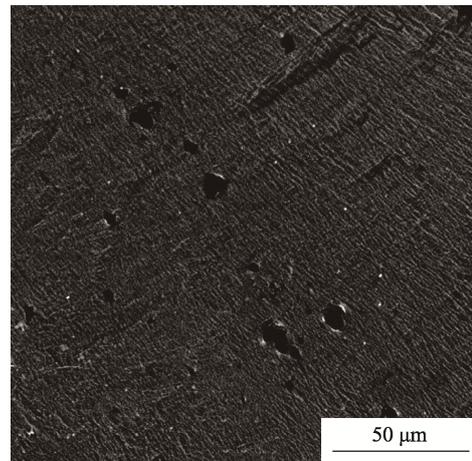


图 9 样品电镜图
Fig.9 SEM image of sample

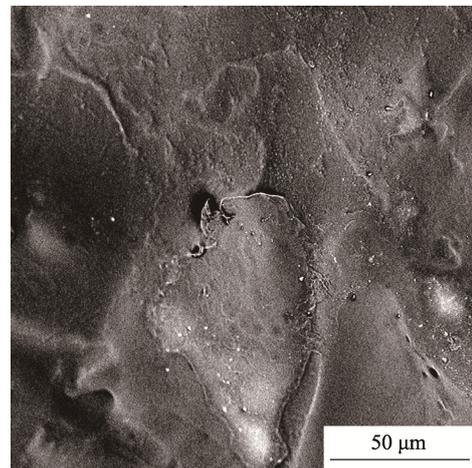


图 10 浸入水后样品电镜图
Fig.10 SEM image of sample immersed in water

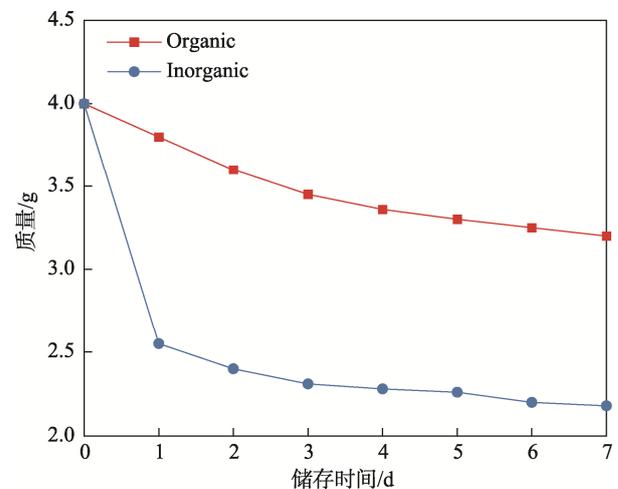


图 11 7 d 内 2 种水凝胶在相同环境下的质量对比
Fig.11 Weight comparison of two hydrogels in the same environment over seven days

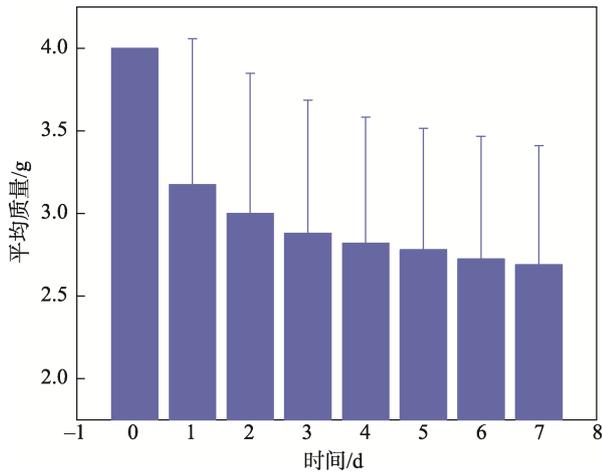


图 12 7 d 内 2 种水凝胶质量误差棒
Fig.12 Weight error bar diagram for two hydrogels over seven days

2.6 信息存储与防伪性能分析

制备得到的有机水凝胶实现信息存储与防伪主要是通过以下两方面：一是在紫外光下，引入的荧光物质独特的发光；二是得益于水/DMSO 体系出现的溶胀效应，致使水凝胶能够达到隐藏代码信息的同时又具有极好的安全性能。如图 13 所示，这是水凝胶 (Gel) 浸入水前后的 FT-IR 光谱图。从图 13 中可以看出 DMSO 的红外吸收峰的急剧下降。有机水凝胶在水中浸泡超过 20 min 后，DMSO 的峰值强度在 900~1 100 cm⁻¹ 处显著降低，表明有机水凝胶中的大部分 DMSO 已被水取代，证明了有机水凝胶中溶剂的交换。

图 14a 为制备得到的水凝胶，整体呈透明状。图 14b 和图 14c 分别展示了水凝胶在水溶剂与 DMSO 溶剂中产生的不同现象。将制备得到的水凝胶放置于水溶液 15 min 后，凝胶整体变浑浊，这是由于水进入

凝胶内部，与 DMSO 发生了置换，而大量水分子的进入致使凝胶内的疏水分子自发的聚集在一起，从而阻挡了光线的照射。图 14b 和图 14c 是一种可逆的现象，将图 14b 中变浑浊的凝胶置于 DMSO 溶剂 5 min 后凝胶又恢复为透明状态。

图 15 为制备好的水凝胶在 365 nm 紫外光下能够呈现事先隐藏的荧光图案“H”“HUT”和“^_^”。将凝胶置于水溶液后，凝胶整体变为浑浊状态，此时凝胶在紫外光下看不到隐藏的信息“H”“HUT”和“^_^”，提升了信息的安全性；再将凝胶置于 DMSO 溶剂中，凝胶变为透明状态，信息在紫外光下显现。将凝胶的动态变化与荧光物质的颜色变化相协同，在一定程度上说明水凝胶在信息存储领域存在巨大的研究价值，同时为后续制造和开展更高级别存储器件提供可行的方案。

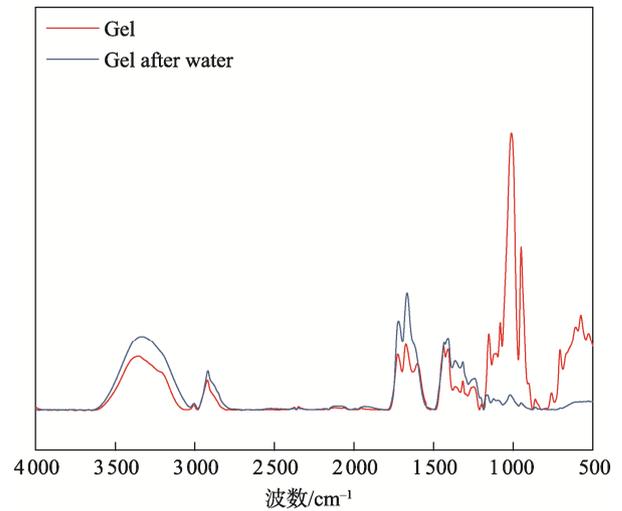
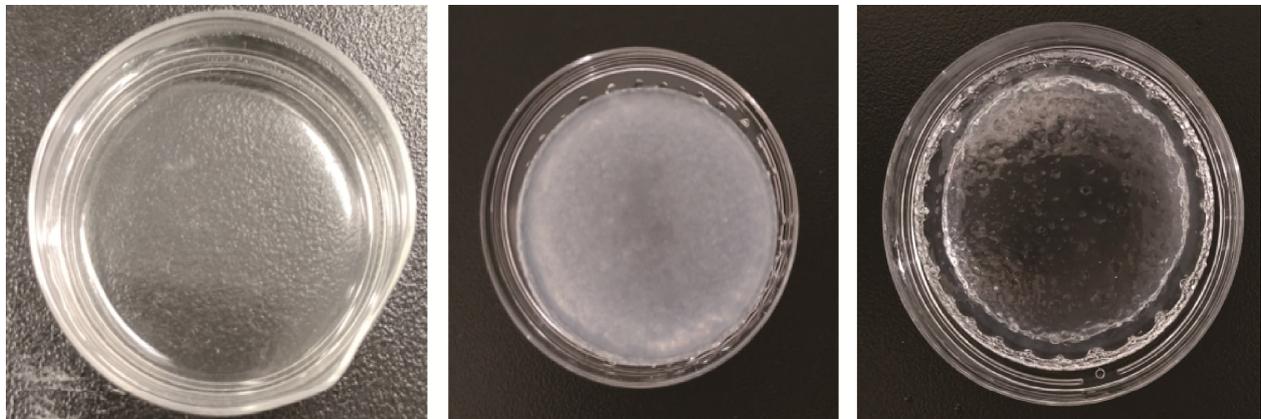


图 13 水凝胶经过水处理前后的 FI-TR 光谱图
Fig.13 FI-TR spectra of hydrogel before and after water treatment

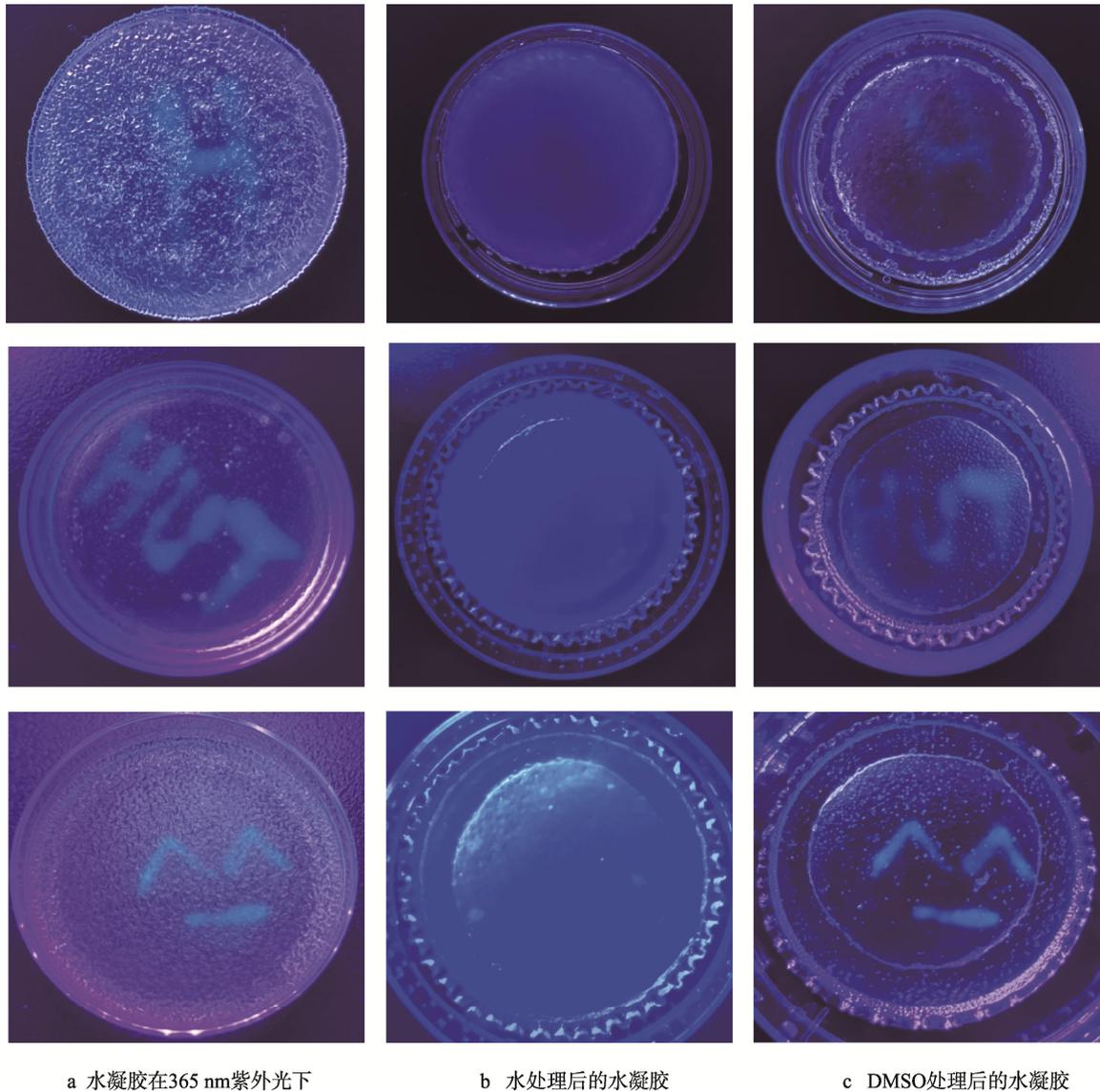


a 制备的水凝胶样品

b 经过水处理的凝胶

c 经过DMSO处理的凝胶

图 14 水凝胶在水/DMSO 溶剂下的状态
Fig.14 State of hydrogel in water /DMSO solvent



a 水凝胶在365 nm紫外光下

b 水处理后的水凝胶

c DMSO处理后的水凝胶

图 15 水凝胶信息存储测试
Fig.15 Hydrogel information storage test

3 结语

在本次研究工作提出了一种应用于低温恶劣环境的多功能聚合物水凝胶, 具有优异的拉伸、抗冻、保湿以及良好的信息存储与防伪性能。在水凝胶中引入水/DMSO 能使力学、抗冻以及保湿性能有所改善, 同时, 制备的有机水凝胶在不同的极性溶剂中会表现出明显的透明变化。在这一基础上将荧光物质通过离子印刷的方法将相应的信息图案写入水凝胶后, 在紫外光与有机溶剂 DMSO 的作用下对信息进行隐藏和加密, 实现信息的写入、读取和加密过程。通过实验说明, 在水/DMSO 与荧光物质的协同作用下水, 凝胶不仅能够增强在低温恶劣环境下的续航能力, 而且为制备多级信息加密平台提供了可行的方案。该多功能聚合物小凝胶在信息存储与防伪方面具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] YU L, CHEN B Y, LI Z Y, et al. Digital Synthetic Polymers for Information Storage[J]. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52(5): 1529-1548.
- [2] SUN Y, LE X X, ZHOU S Y, et al. Recent Progress in Smart Polymeric Gel-Based Information Storage for Anti-Counterfeiting[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(41): 2201262.
- [3] ZHAO L R, ZHOU X Y, LI J. Information Security Decisions with Consideration of Hacker Intrusion Propagation[J]. *Mathematical Problems in Engineering*, 2022, 2022(13): 1-11.
- [4] CHABRIA Y, DUFFY G P, LOWERY A J, et al. Hydro-

- gels: 3D Drug Delivery Systems for Nanoparticles and Extracellular Vesicles[J]. *Biomedicines*, 2021, 9(11): 1694.
- [5] CHU Y, PARK J, KIM E, et al. Fluorescent Materials for Monitoring Mitochondrial Biology[J]. *Materials*, 2021, 14(15): 4180.
- [6] LANGHALS H. Fluorescence and Fluorescent Dyes[J]. *Physical Sciences Reviews*, 2020, 5(8): 20190100.
- [7] LI L L, WU G H, YANG G H, et al. Focusing on Luminescent Graphene Quantum Dots: Current Status and Future Perspectives[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(10): 4015-4039.
- [8] WEI S X, QIU H Y, SHI H H, et al. Promotion of Color-Changing Luminescent Hydrogels from Thermo to Electrical Responsiveness Toward Biomimetic Skin Applications[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(6): 10415-10427.
- [9] WU S W, ALSAID Y, YAO B W, et al. Rapid and Scalable Fabrication of Ultra-Stretchable, Anti-Freezing Conductive Gels by Conosolvency Effect[J]. *EcoMat*, 2021, 3(31): 236-254.
- [10] LIU H Y, WANG X, CAO Y X, et al. Freezing-Tolerant, Highly Sensitive Strain and Pressure Sensors Assembled from Ionic Conductive Hydrogels with Dynamic Cross-Links[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(22): 25334-25344.
- [11] YANG Y Y, YANG Y T, CAO Y X, et al. Anti-Freezing, Resilient and Tough Hydrogels for Sensitive and Large-Range Strain and Pressure Sensors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 403: 126431.
- [12] CHEN Z, LIU J, CHEN Y J, et al. Multiple-Stimuli-Responsive and Cellulose Conductive Ionic Hydrogel for Smart Wearable Devices and Thermal Actuators[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(1): 1353-1366.
- [13] YE Y, ZHANG Y, CHEN Y, et al. Cellulose Nanofibrils Enhanced, Strong, Stretchable, Freezing-Tolerant Ionic Conductive Organohydrogel for Multi-Functional Sensors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(35): 1-12.
- [14] YU C T, GUO H L, CUI K P, et al. Hydrogels as Dynamic Memory with Forgetting Ability[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2020, 117(32): 18962-18968.
- [15] WANG J W, ZHANG Y, AGHDA N H, et al. Emerging 3D Printing Technologies for Drug Delivery Devices: Current Status and Future Perspective[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2021, 174: 294-316.
- [16] LIU X, ZHANG Q, GAO G H. Solvent-Resistant and Nonswellable Hydrogel Conductor Toward Mechanical Perception in Diverse Liquid Media[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(10): 13709-13717.