高 分 子 通 报
POLYMER BULLETIN

研究论文 / Research Article DOI: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26270

褪色速率差异的光致变色螺吡喃聚合物制备及动态光学防伪与加密应用

臧开蓉[1†] 史若鑫[1†] 田 勇[1] 张 涛[1] 王 宏[1*] 陈 建[1,2*]

([1]湖南科技大学化学化工学院 理论有机化学与功能分子教育部重点实验室 湘潭 411100)
([2]湖南科技大学三亚研究院 三亚 572024)

摘 要 合成了3种结构相似的螺吡喃化合物SP1、SP2和SP3。其中，SP2和SP3的分子结构中分别带有不同位置的甲基取代。3种化合物均具有典型的光致变色性质，且表现出从开环有色态到闭环无色态的不同热褪色速率。分别将3种化合物与丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯单体进行自由基共聚，得到了3种光致变色螺吡喃聚合物P1、P2和P3。对3种聚合物的光致变色性能研究表明，P3具有最快的闭环褪色速率，P2次之，P1最慢。利用这种差异化的褪色速率成功实现了3种聚合物在动态光学防伪与时间分辨信息加密中的应用。

关键词 螺吡喃；聚合物；褪色速率；光学防伪；信息加密

Preparation of Photochromic Spiropyran Polymers with Different Decolorization Rate and Their Dynamic Optical Anti-counterfeiting and Encryption Applications

Kai-rong Zang[1†], Ruo-xin Shi[1†], Yong Tian[1], Tao Zhang[1], Hong Wang[1*], Jian Chen[1,2*]

([1] *Key Laboratory of Theoretical Organic Chemistry and Functional Molecule of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411100*)
([2] *Sanya Institute of Hunan University of Science and Technology, Sanya 572024*)

Abstract Three spiropyran compounds (SP1, SP2, and SP3) with similar structures were synthesized. Among them, SP2 and SP3 contained methyl substituents at different positions. These compounds (SP1, SP2, and SP3) exhibit typical photochromic properties and show distinct decolorization rates from the coloured open-ring state to colourless closed-ring state. We prepared three photochromic spiropyran-based polymers (P1, P2 and P3) by the free radical copolymerization of ethyl acrylate and methyl methacrylate with SP1, SP2 and SP3, respectively. The results indicated P3 exhibited the fastest decolorization rates, and P1 showed the slowest decolorization rates. Thanks to this differential decolorization behavior, the three polymers have been successfully applied in dynamic optical anti-counterfeiting and time-resolved information encryption.

Keywords Spiropyran; Polymer; Decolorization rate; Optical anti-counterfeiting; Information encryption

2026-05-30 收稿, 2026-07-15 录用
基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52273206, 52403266); 国家重点研发计划(项目号 2023YFB3812400, 2023YFB3812403); 海南省自然科学基金(基金号 526MS0237); 湖南省教育厅科学研究基金(基金号 25A0371)
本文附有电子支持材料, 与正文一并刊登在本刊网站(www.gfztb.com)
† 共同第一作者
* 通信联系人: 王宏, E-mail: whgxily@gmail.com; 陈建, E-mail: cj0066@gmail.com

引用: 臧开蓉, 史若鑫, 田勇, 张涛, 王宏, 陈建. 褪色速率差异的光致变色螺吡喃聚合物制备及动态光学防伪与加密应用. 高分子通报, doi: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26270
Citation: Zang, K. R.; Shi, R. X.; Tian, Y.; Zhang, T.; Wang, H.; Chen, J. Preparation of photochromic spiropyran polymers with different decolorization rate and their dynamic optical anti-counterfeiting and encryption applications. *Polymer Bulletin* (in Chinese), doi: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26270

螺吡喃是典型的有机光致变色分子，紫外光照射下其螺环C－O键发生异裂，由无色螺环闭环体(SP)可逆异构为有色部花青开环体(MC)，在450~700 nm可见光区产生强吸收并呈现明显蓝紫色；光或热激发条件下可自发逆向闭环，恢复无色原始状态[1,2]。其中，MC有色态向SP无色态的热弛豫褪色动力学速率是决定其在光开关、智能材料、信息存储及生物成像等领域应用性能的关键参数[3~11]。现有研究表明，螺吡喃热褪色速率与分子骨架上取代基位置高度相关，可通过取代基调控空间位阻、改变异构化能垒，实现热褪色动力学可控调节[2,12~16]。基于该构效关系，本研究在传统螺吡喃分子骨架中引入甲基取代基，利用不同位点的差异化位阻效应调控热褪色速率，为后续制备热褪色速率可调的光致变色聚合物提供基础分子设计思路。

现阶段商品流通量大，各类假冒仿造产品层出不穷。药品、加工食品、流通货币以及各类重要纸质证件都面临被仿冒的风险，不仅损害正规品牌权益，还直接影响群众使用安全与正常市场秩序[17,18]。传统防伪方式大多只依靠静态图案、单一荧光标记等单一维度变化特征，容易被复制模仿，安全防护能力有限，已经很难满足现在高精度、高保密性的查验需求[19~28]。因此，开发能够随光照或加热时间变化的新型动态光学防伪和信息加密材料具有重要的研究意义和实用价值。螺吡喃分子可以在特定光源照射下实现从无色状态到有色状态的可逆转变，响应速度快，可逆循环性能好，结构可修饰性强，同时和高分子聚合物的相容性好，适合于批量生产，是制作新型动态防伪标签和信息加密单元的理想功能材料[29~34]。

综上，结合螺吡喃优异的可逆光致变色特性与褪色速率可调的优势，面向动态光学防伪与信息加密实际应用场景，本研究设计合成了3种褪色速率梯度差异化的螺吡喃单体SP1、SP2、SP3 (图1a)。将3种螺吡喃单体与丙烯酸乙酯(EA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体进行自由基共聚合制备了一系列褪色速率差异的光致变色螺吡喃聚合物(P1，P2，P3，图1a)。利用所得聚合物时序差异化褪色、可逆显色和隐蔽响应的综合性能(图1b)，进一步探究了其在高安全性动态光学防伪与时间分辨信息加密领域的实际应用潜力(图1c)。

1 实验部分

1.1 主要原料

2,3,3-三甲基-3H-吲哚、5-硝基水杨醛、2-羟基-6-甲基苯甲醛，购自上海皓鸿生物医药科技有限公司；2-溴乙醇、2-羟基-3,4-二甲基苯甲醛、*N*,*N*'-二异丙基碳二亚胺(DIC)，购自上海麦克林生化科技股份有限公司；丙烯酸乙酯(EA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)，购自北京伊诺凯科技有限公司，经硅胶柱纯化去除阻聚剂后使用；偶氮二异丁腈(AIBN)、甲基丙烯酸(MAA)、乙腈、乙酸、4-二甲氨基吡啶(DMAP)，购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司，AIBN经甲醇重结晶后使用。硝酸、甲苯，购自长沙市天恒科学仪器设备有限公司；二氯甲烷(DCM)、石油醚(PE)、乙醇，购自湖南华跃精化化工有限公司。9,9,9-*a*-三甲基-2,3,9,9'-四氢噁唑并[3,2-*a*]吲哚根据现有文献合成[5]。

1.2 仪器与表征

核磁共振波谱测试(NMR)使用美国布鲁克公司Bruker Avance 400 MHz型核磁共振仪；紫外–可见吸收光谱仪使用的岛津公司UV-2501PC；凝胶渗透色谱仪使用美国沃特世公司E2695；超高效液相色谱/四级杆–飞行时间质谱仪使用美国沃特斯公司UPLC/XEVO Q-TOF；材料薄膜厚度测试使用Bruker Dektak XTL表面轮廓仪。

1.3 螺吡喃SP1~SP3的合成

SP1的合成: 根据现有文献合成了SP1[5]。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ)：8.02 (s, 2H), 7.26 (s, 1H), 7.21 (t, J=7.7 Hz, 1H), 7.09 (d, J=6.7 Hz, 1H), 6.92 ~ 6.89 (m, 2H), 6.76 (d, J=7.8 Hz, 1H), 6.07 (s, 1H), 5.89 (d, J=10.2 Hz, 1H), 5.57 (s, 1H), 4.29 (d, J=12.7 Hz, 2H), 3.54~3.50 (m, 1H), 3.45~3.36 (m, 1H), 1.92 (s, 3H), 1.28 (s, 3H), 1.17 (s, 3H)。^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ)：167.23, 159.42, 146.68, 141.10, 136.06, 135.71, 128.32, 127.87, 126.00, 122.80, 121.84, 118.44, 115.59, 106.78, 106.54, 89.04, 62.65, 52.83, 42.44, 25.86, 19.86, 18.39。

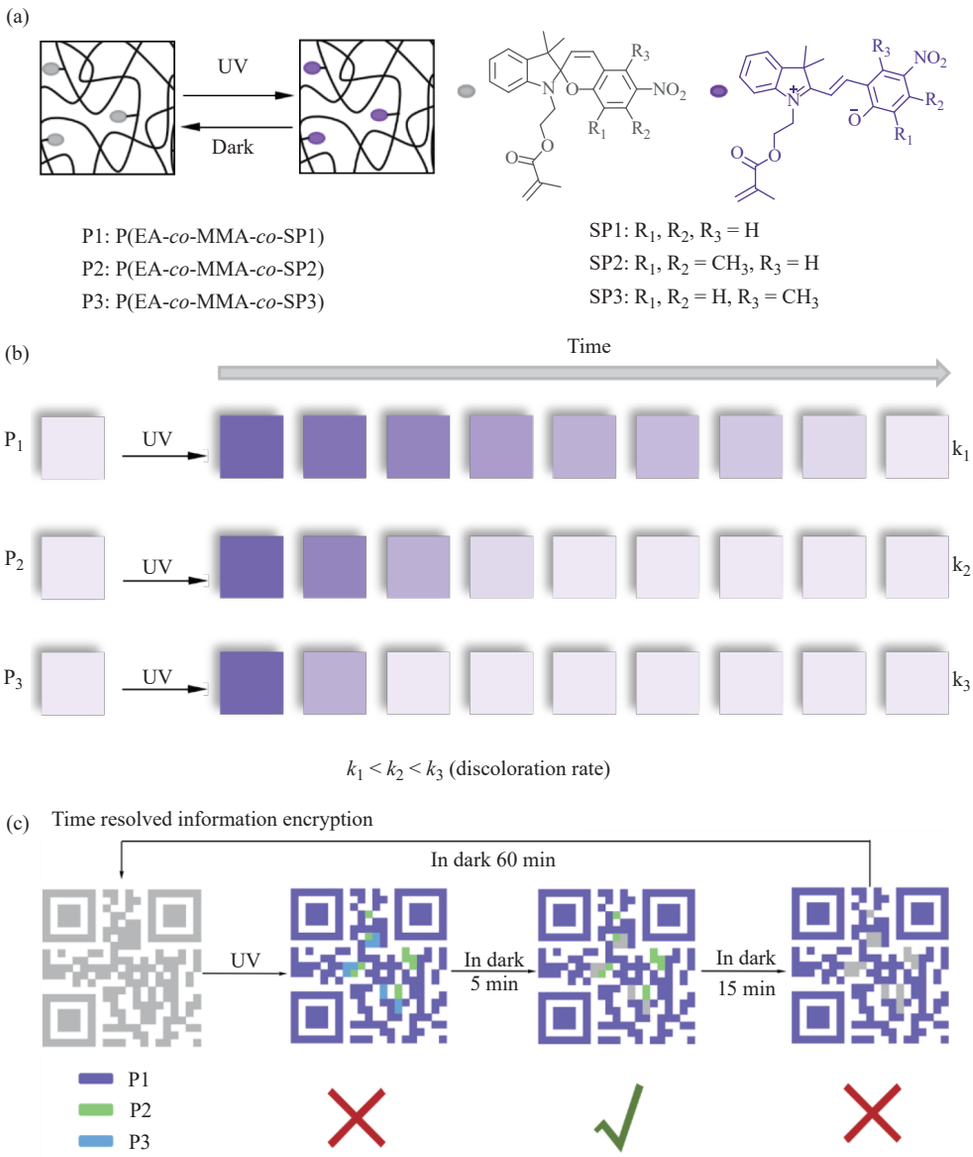

图 1 设计具有不同褪色速率的含光致变色螺吡喃的聚合物: (a)聚合物(P1、P2 和 P3)的结构示意图(相关聚合物在紫外线照射下着色, 并在黑暗中发生褪色), 以及 SP1、SP2 和 SP3 的光异构化示意图; (b)聚合物随时间变化的褪色过程示意图($k_1 < k_2 < k_3$, 褪色速率); (c)时间分辨信息加密的示意图(二维码分别由3个部分组成: P1、P2 和 P3)

Fig. 1 Design of photochromic spiropyran-based polymers with different discoloration rates: (a) Schematic diagram of polymers (P1, P2, and P3) (The polymer changes color upon UV irradiation and undergoes discoloration in the dark), and photoisomerization of SP1, SP2, and SP3; (b) Schematic diagram of the discoloration process of polymers over time ($k_1<k_2<k_3$, discoloration rate); (c) Schematic illustration of time-resolved information encryption (The QR code is respectively composed of three parts: P1, P2, and P3.)

SP2的合成: 如图2所示, 将2-羟基-3,4-二甲基-5-硝基苯甲醛(1.17 g, 6 mmol)与9,9,9-*a*-三甲基-2,3,9,9'-四氢噁唑并[3,2-*a*]吲哚(1.40 g, 7 mmol)溶解到乙醇(30 mL)中, 在75 °C下回流反应12 h得到中间产物SP2OH。将SP2OH与甲基丙烯酸(1.29 g, 15 mmol)溶解到二氯甲烷(DCM, 10 mL)中, 在4-二甲氨基吡啶(DMAP, 1.01 g, 9 mmol)的催化作用下反应30 min, 在反应液中加入*N*,*N*'-二异丙基碳二亚胺(DIC, 3.80 g, 30 mmol)反应6 h, 反应完成后通过旋转蒸发除去溶剂, 利用柱色谱纯化获得棕黄色粉末SP2 (1.21 g, 产率46.50 %)。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 7.58 (s, 1H), 7.18 (t, *J*=7.7 Hz, 1H), 7.07 (d, *J*=6.7 Hz, 1H), 6.89~6.82 (m, 2H), 6.70 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 6.05 (s, 1H), 5.81 (d, *J*=10.2 Hz, 1H), 5.54 (s, 1H), 4.28 (d, *J*=12.7 Hz, 2H), 3.61~3.53 (m, 1H), 3.43~3.36 (m, 1H), 2.39 (s, 3H), 1.94 (s, 3H), 1.92 (s, 3H), 1.24 (s, 3H), 1.16 (s, 3H)。^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ): 167.26, 154.71, 146.76, 143.45, 136.04, 134.56, 128.48, 127.67, 125.87, 125.14, 121.75, 121.17, 120.78, 119.62, 115.76, 106.67, 106.11, 62.72, 52.52, 42.26, 25.75,

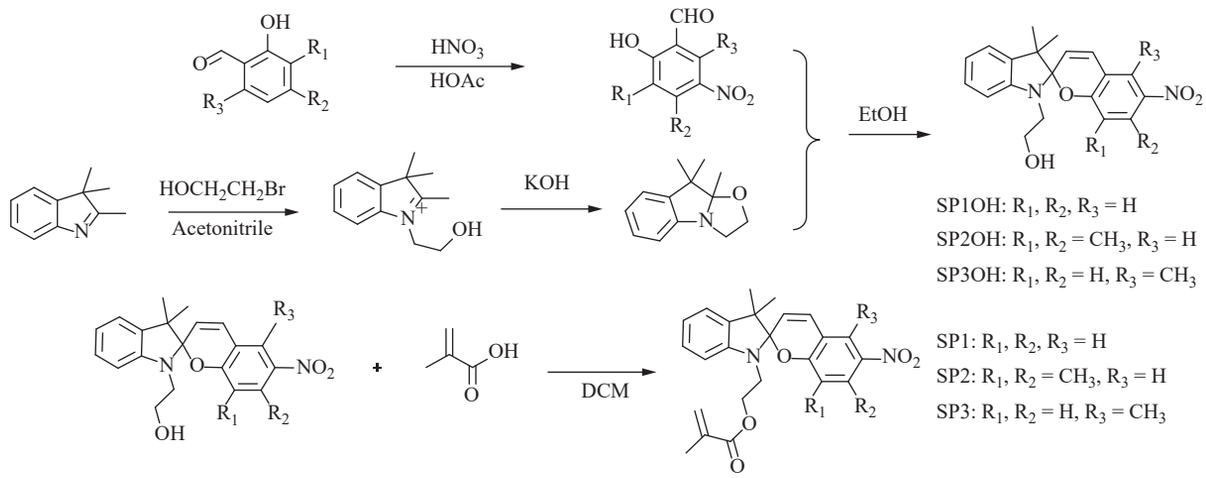

图 2 螺吡喃衍生物(SP1、SP2和SP3)的合成路线

Fig. 2 Synthesis routes of spiropyran derivatives (SP1, SP2 and SP3)

20.00, 18.36, 16.36, 11.52。计算$C_{26}H_{28}N_2O_5$的TOF-MS *m*/*z*理论值$[M]^+$：448.20，实测值$[M]^+$：448.9。

SP3的合成：将6-羟基-2-甲基-3-硝基苯甲醛(1.08 g，6 mmol)与9,9,9-*a*-三甲基-2,3,9,9'-四氢噁唑并[3,2-*a*]吲哚(1.40 g，7 mmol)溶解到乙醇(30 mL)中，在75 °C下回流反应12 h，得到中间产物SP3OH。将SP3OH与甲基丙烯酸(1.29 g，15 mmol)溶解到二氯甲烷(DCM，10 mL)中，在4-二甲氨基吡啶(DMAP，1.01 g，9 mmol)的催化作用下反应30 min，在反应液中加入*N*,*N*'-二异丙基碳二亚胺(DIC，3.80 g，30 mmol)反应6 h，反应完成后通过旋转蒸发仪除去溶剂，利用柱层析色谱纯化获得淡红色粉末SP3(1.83 g，产率67.90%)。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ)：7.74 (d, *J*=9.0 Hz, 1H), 7.20 (t, *J*=7.7 Hz, 1H), 7.14 (d, *J*=10.7 Hz, 1H), 7.09 (d, *J*=7.3 Hz, 1H), 6.89 (t, *J*=7.4 Hz, 1H), 6.70 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 6.63 (d, *J*=9.1 Hz, 1H), 6.08 (s, 1H), 5.89 (d, *J*=10.7 Hz, 1H), 5.57 (s, 1H), 4.30 (t, *J*=6.3 Hz, 2H), 3.60~3.50 (m, 1H), 3.46~3.38 (m, 1H), 2.57 (s, 3H), 1.93 (s, 3H), 1.26 (s, 3H), 1.16 (s, 3H)。^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ)：167.25, 157.75, 146.80, 143.57, 136.09, 135.74, 130.76, 127.82, 126.88, 125.91, 125.46, 121.83, 121.47, 119.80, 117.80, 113.67, 106.68, 105.07, 62.74, 52.60, 42.39, 25.77, 19.92, 18.40, 14.75。计算$C_{25}H_{26}N_2O_5$的TOF-MS *m*/*z*理论值$[M]^+$：434.18，实测值$[M]^+$：433.97。

1.4 聚合物P1~P3的制备

以P1为例，在耐压管中加入SP1 (10 mg, 0.024 mmol)、AIBN (2 mg，0.012 mmol)、EA (1 g，10 mmol)和MMA (1 g，10 mmol)，用甲苯(3 mL)将其溶解，通过鼓氮排氧除去其中的氧气。在75 °C下反应4 h后，将聚合物在冰乙醇(30 mL)中沉淀除去未反应的单体，将得到的聚合物干燥即可得到P1 (P(EA-*co*-MMA-*co*-SP1))。

同理可制备出P2 (P(EA-*co*-MMA-*co*-SP2))和P3 (P(EA-*co*-MMA-*co*-SP3))。

1.5 聚合物涂膜

取50 mg聚合物溶于500 μL氯仿中，在长×宽为1 cm × 4 cm的石英片上均匀涂抹，然后在25 °C环境下自然干燥得到无色透明的光致变色聚合物薄膜用于测试。

2 结果与讨论

2.1 螺吡喃及其聚合物的表征

首先合成了不同甲基取代的硝基水杨醛化合物(电子支持信息图S1~S4)。SP1、SP2和SP3的合成路线如图2所示，核磁共振谱图见电子支持信息图S5~S12，结果证明成功合成了这3种螺吡喃分子。

聚合物的合成路线如图3所示，核磁共振谱图表明成功合成了聚合物P1、P2和P3(电子支持信息图S13~15)。凝胶渗透色谱(GPC)结果显示，所制备的聚合物P1、P2、P3呈现出相似的分子量(106.06~119.03 kDa，电子支持信息图S16和表S1)和分子量分布宽度(PDI=1.74~1.93, 电子支持信息图S16和表S1)。其结果符合自由基聚合的特征，证实已成功合成目标聚合物。

2.2 螺吡喃化合物的光致变色性能研究

分别配浓度为100 μmol/L的SP1、SP2和SP3的二氯甲烷(DCM)溶液进行测试，紫外灯功率为10 mW/cm^2。如图4(a)~4(c)为螺吡喃衍生物SP1、SP2、SP3的DCM溶液在365 nm紫外光照射至开环后的吸收光谱和黑暗条件下闭环后的吸收光谱，由图可知，SP1的最大吸收波长在576 nm，溶液呈现紫色；SP2的最大吸收

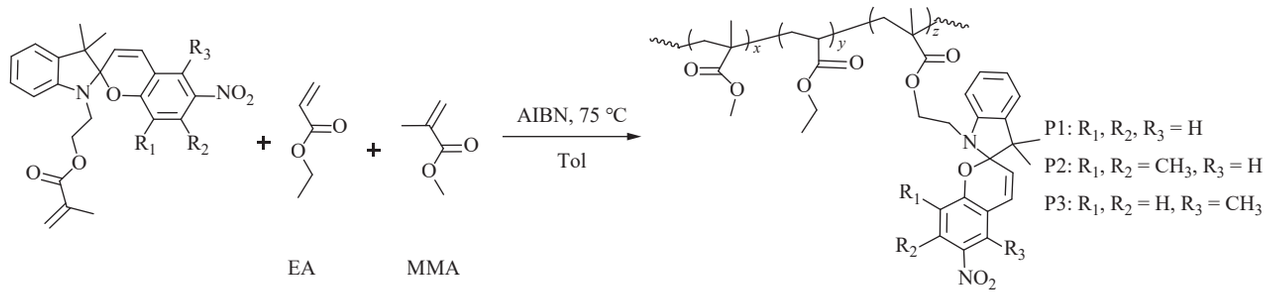

图 3 聚合物(P1、P2和P3)的合成路线

Fig. 3 Synthesis route of polymers (P1, P2 and P3)

波长在598 nm，溶液为蓝色；SP3的最大吸收波长在592 nm，呈现蓝紫色。

如图4(d)~4(f)所示，在二氯甲烷溶液中，SP3褪色最快，仅需90 s即可回到初始无色状态；SP2需150 s即可恢复到无色状态；SP1需360 s才能回到初始无色状态。

将配制的SP1、SP2、SP3的DCM溶液在365 nm紫外光下照射至完全开环后在黑暗条件下每隔一段设定时间进行紫外–可见吸收光谱测试，研究其褪色反应过程并根据式(1)计算出不同褪色速率:

$$k = \frac{-\ln\left[\left(A_t - A_\infty\right)/A_0\right]}{t} \quad (1)$$

式中，k为褪色速率，s^{-1}；A_∞为紫外光照射前最大吸收波长处的吸光度；A_0为紫外光照射后间隔0 s时最大吸收波长处的吸光度；A_t为紫外光照射后间隔t时间时最大吸收波长处的吸光度。

由图5可得，3种螺吡喃的褪色过程都比较好地符合一级动力学曲线，直线的斜率为褪色速率k。SP3的褪色速率最快(k_{SP3}=0.11 s^{-1})，是SP1的6.87倍(k_{SP1}=0.016 s^{-1})；SP2的褪色速率是SP1的3.44倍(k_{SP2}=0.055 s^{-1})；SP1的褪色速率最慢。该结果显示从SP1到SP3，褪色速率逐渐加快($k_{SP1} < k_{SP2} < k_{SP3}$)，呈现出典型的时间分辨响应特性。

这种时间分辨响应可能是甲基(—CH_3)的位阻效

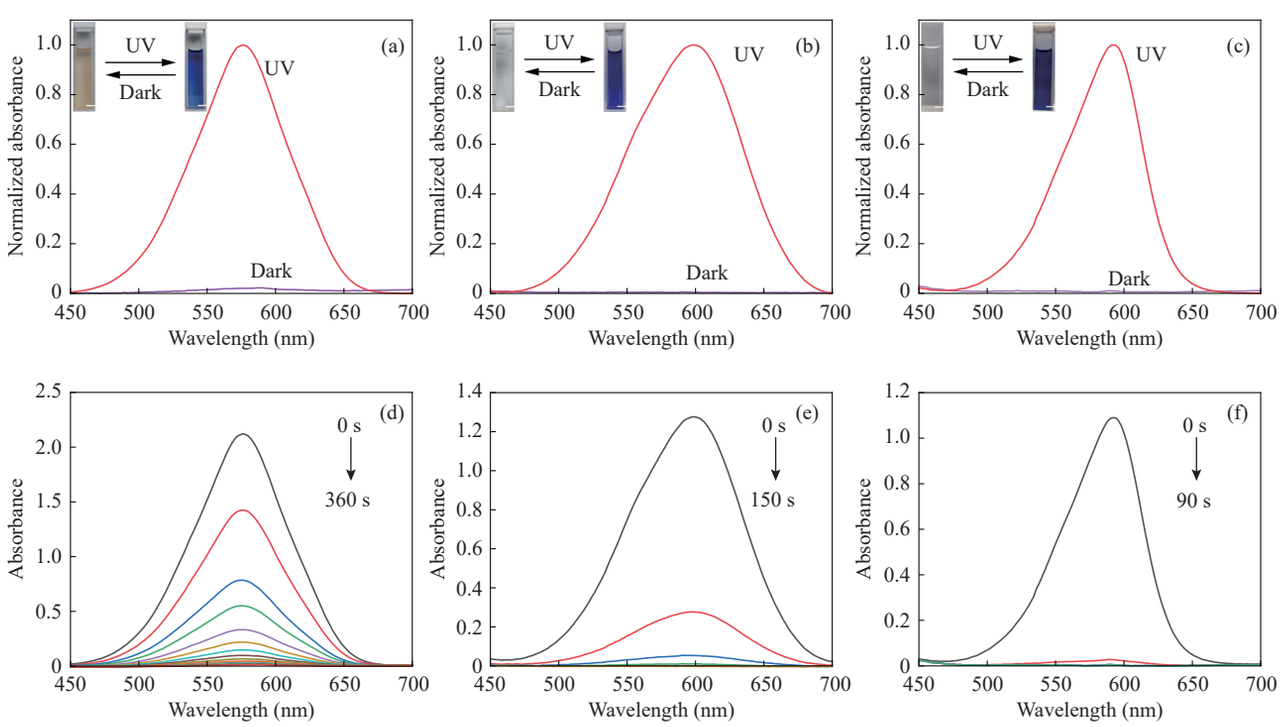

图 4 螺吡喃衍生物(均为100 μmol/L的二氯甲烷溶液)在黑暗条件(25 °C)和紫外光(10 mW/cm²)照射下的吸收变化：(a) SP1, (b) SP2, (c) SP3；螺吡喃衍生物(均为100 μmol/L的二氯甲烷溶液)在黑暗条件(25 °C)下褪色过程的吸收变化：(d) SP1, (e) SP2, (f) SP3 (比例尺=5 mm)

Fig. 4 Absorption spectra of spiropyran derivatives (100 μmol/L in DCM) under dark conditions (25 °C) and upon UV exposure (10 mW/cm²): (a) SP1, (b) SP2, (c) SP3; Absorption spectra of spiropyran derivatives, (100 μmol/L in DCM) during discoloration under dark conditions (25 °C): (d) SP1, (e) SP2, (f) SP3 (Scale bar=5 mm)

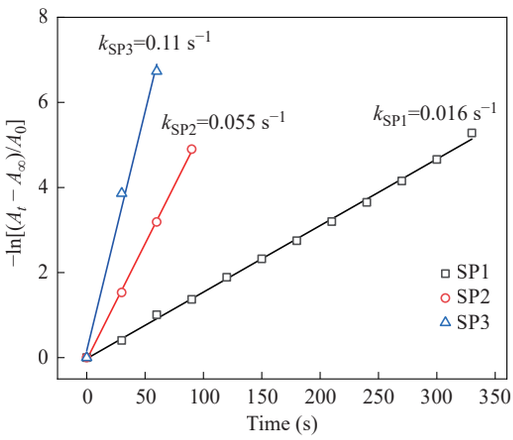

图 5 螺吡喃衍生物的二氯甲烷溶液(100 μmol/L)在黑暗条件(25 °C)下褪色过程的一级动力学曲线

Fig. 5 First-order kinetic plots of the discoloring process for spiropyran solutions (DCM, 100 μmol/L) in the dark (25 °C)

应所导致的[35~37]。SP3中的甲基(−CH_3)开环时空间位阻更大，开环态最不稳定，从而导致其褪色速率最快；SP2含2个甲基，但对螺吡喃开环的空间位阻小于SP3，因此其褪色速率比SP3慢；SP1中不含甲基，开环态更稳定，因此其褪色速率最慢.

2.3 聚合物的光致变色性能研究

利用自由基聚合制备聚合物P1、P2和P3后，将其溶解于DCM中(16 mg/mL)，可以看到P1、P2和P3在正常状态下均为无色液体，且在450~700 nm之间无明显的吸收峰。随着体系经过365 nm紫外灯(10 mW/cm^2)的照射后，在450~700 nm之间出现明显的吸收峰(电子支持信息图S17)，其中P1的最大吸收波长在586 nm，P2的最大吸收波长在592 nm，P3的最大吸收波长在588 nm。聚合物在DCM中的颜色变化类似于有机分子SP1、SP2和SP3在DCM中的变化。并且其最大吸收波长相似，仅吸收峰形状显示部分差异。

紧接着，将聚合物涂于石英片后研究其光谱性质。图6(a)~6(c)呈现的是聚合物薄膜在365 nm紫外光照射至开环后的吸收光谱和黑暗条件下闭环后的吸收光谱。由图6可知，P1的最大吸收波长在576 nm，呈现紫色；P2的在588 nm，呈现蓝紫色；P3的在580 nm，呈现紫色。

将聚合物膜放置到365 nm紫外光下不同时间测试其响应性，将响应时间及聚合物膜在最大吸收波长处的吸光度并进行拟合。拟合结果如电子支持信息图S18所示，P1、P2和P3的吸收峰在紫外光照200 s后均能达到最大值。

将P1、P2和P3薄膜在室温下用365 nm紫外光照射至完全开环，在黑暗条件下，每隔一段设定时间进行紫外–可见吸收光谱测试，研究其褪色反应过程。如图6(d)~6(f)、图7(a)所示，P1薄膜褪色最慢，在黑暗条件下需要80 min (图6d)；P2在黑暗条件下20 min后基本褪色(图6e)；P3薄膜褪色最快，黑暗条件下5 min

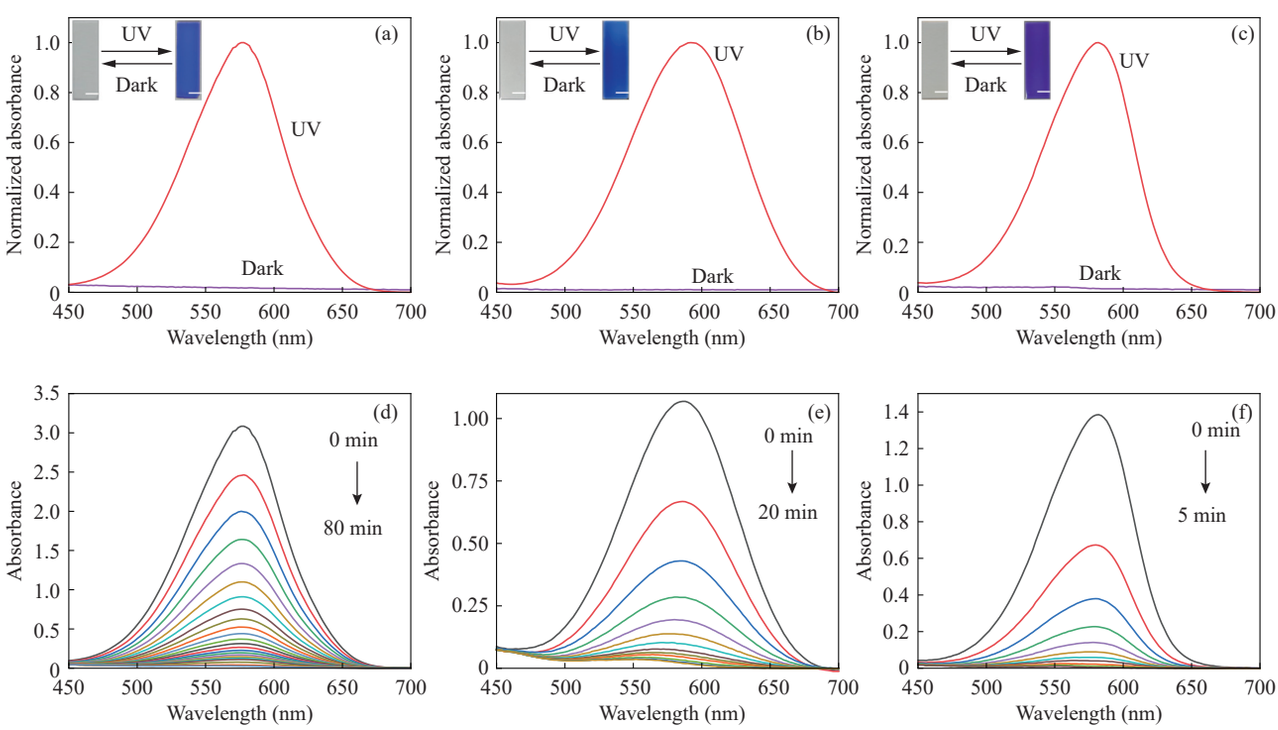

图 6 聚合物膜在紫外光(10 mW/cm^2, 4 min)和黑暗条件下(25 °C)的吸收：(a) P1, 80 min, (b) P2, 20 min, (c) P3, 5 min(比例尺=5 mm)；聚合物膜在黑暗条件下(25 °C)的吸收变化：(d) P1, (e) P2, (f) P3

Fig. 6 Absorbance of polymer films upon UV exposure (10 mW/cm^2, 4 min) and storage in dark (25 °C): (a) P1, 80 min, (b) P2, 20 min, (c) P3, 5 min (Scale bar=5 mm); Absorption spectra of polymer films storage in the dark (25 °C): (d) P1, (e) P2, (f) P3

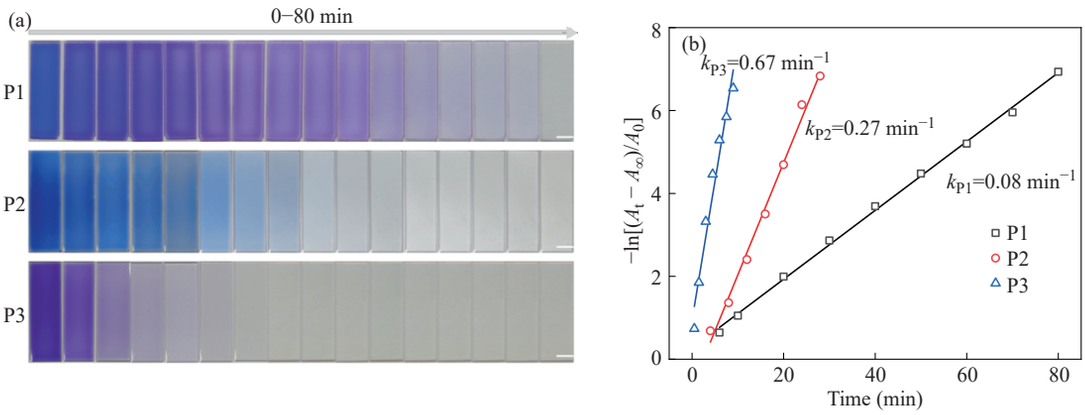

图 7 (a)聚合物膜在黑暗条件(25 °C)下的颜色变化(比例尺=5 mm); (b)聚合物膜在黑暗条件(25 °C)下褪色过程的一级动力学曲线

Fig. 7 (a) Photographs of polymer film under dark conditions (25 °C) (Scale bar=5 mm); (b) First-order kinetic plots of the discoloration process for polymer films in the dark (25 °C)

即可完全褪色(图6f)。图7(a)记录了黑暗条件下聚合物薄膜褪色过程的照片。可以看到，在同样条件下，P3褪色最快，P2褪色速率居中，P1褪色速率最慢。

将聚合物在最大吸收波长处的吸光度按照公式(1)进行拟合计算出不同褪色速率(k)，拟合情况如图7(b)所示，3种螺吡喃聚合物薄膜的褪色过程都比较好地符合一级动力学曲线，直线的斜率为褪色速率k (k_{P1}=0.08 min^{-1}, k_{P2}=0.27 min^{-1}, k_{P3}=0.67 min^{-1})。P3的褪色速率最快大于P1，是P1的8.38倍; P2的褪色速率是P1的3.34倍; P1的褪色速率最慢。

图8(a)为P1薄膜在365 nm紫外光下照射4 min后置于黑暗环境中80 min，在576 nm处的开关循环数据图; 图8(b)显示的是P2薄膜在365 nm紫外光下照射4 min后黑暗放置20 min，在588 nm处的开关循环数据图; 图8(c)是P3薄膜在365 nm紫外光下照射4 min后置于黑暗环境中5 min，在580 nm处的开环循环数据图。结果显示，含P1、P2、P3在7次循环后在最大吸收波长处的吸收值都没有明显的下降，展示了较好的可逆开关循环效果。

如图9(a)所示，选取P3制备了不同厚度的膜探究聚合物膜厚度对光谱性能的影响，分别命名为$P3_{0.04}$、$P3_{0.13}$和$P3_{0.44}$。它们的厚度分别是0.04、0.13和0.44 mm。这些膜经过紫外光照射后均变为紫色，只不过随着厚度的增加，颜色加深(图9b)。随后将紫外光照射后的膜置于黑暗条件下测试其回复过程，如图9(c)所示，3种膜的褪色速率分别为0.67、0.67和0.73 min^{-1}。可以看到，虽然膜颜色随着厚度的增加而增加，但是其褪色速率差别不大，这说明膜厚度对颜色的深度造成一定的影响，但是对于光谱等实验结果没有影响。

3 应用

3.1 聚合物在动态防伪方面的应用

通过使用不同褪色速率的光致变色聚合物涂在纸张上可以制备动态光学防伪的图案和时间分辨信息加密的图案。分别取30 mg的 P1、P2和P3溶解在

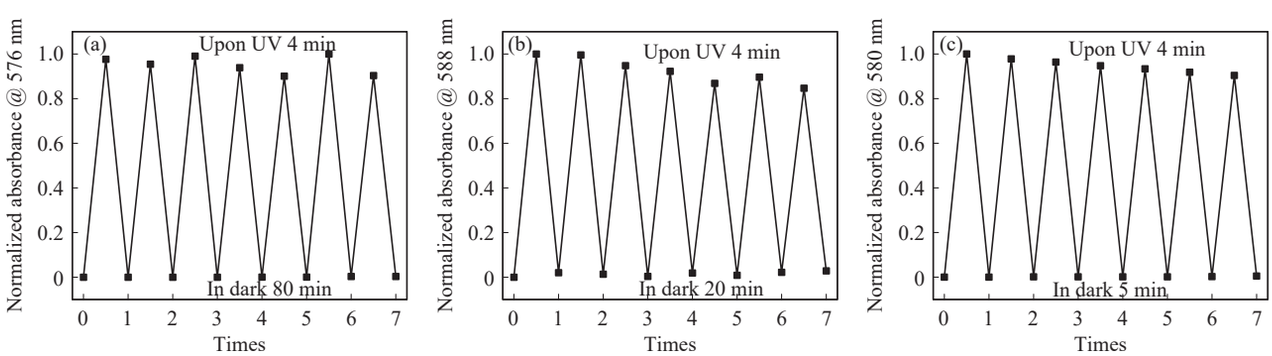

图 8 聚合物膜在紫外光(10 mW/cm^2)照射4 min和黑暗条件下分别储存不同时间的光开关可逆循环图: (a) P1, 80 min, (b) P2, 20 min, (c) P3, 5 min

Fig. 8 Photo-induced switching cycles curves of polymer membranes after 4 min of UV irradiation (10 mW/cm^2) and storage under dark conditions for varying durations: (a) P1, 80 min; (b) P2, 20 min; (c) P3, 5 min

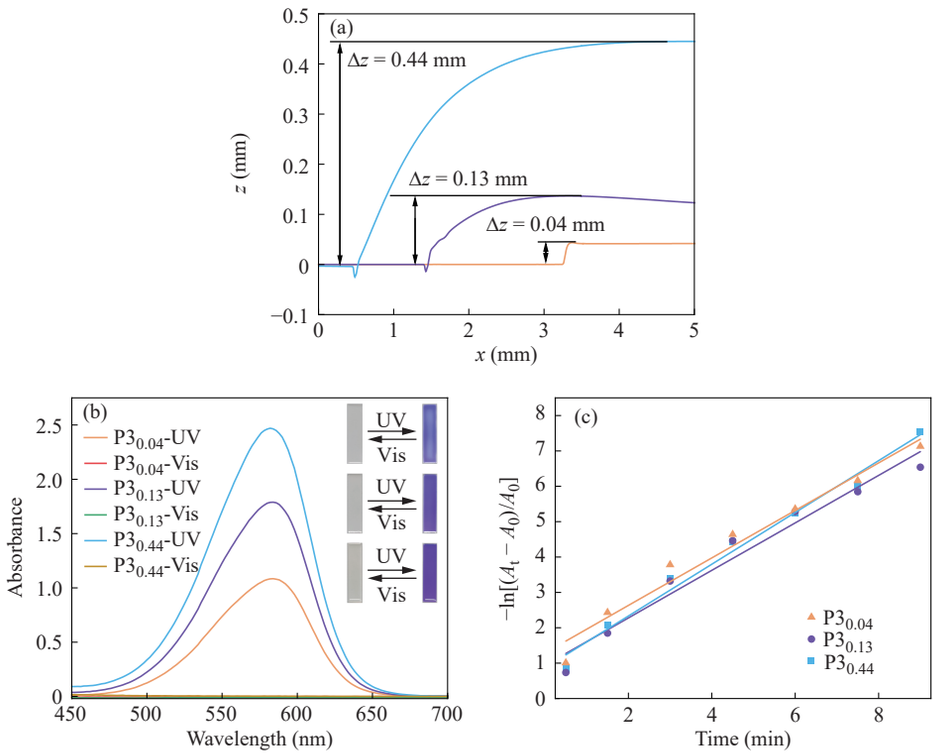

图 9 (a)台阶仪测试的聚合物(P3$_{0.04}$、P3$_{0.13}$和P3$_{0.44}$)侧面表面轮廓图; (b)聚合膜(P3$_{0.04}$、P3$_{0.13}$和P3$_{0.44}$)在紫外光和可见光照射后的吸收光谱和相应的照片; (c)聚合物膜(P3$_{0.04}$、P3$_{0.13}$和P3$_{0.44}$)在可见光照射后的恢复动力学曲线。

Fig. 9 (a) Profilometer data of P3$_{0.04}$, P3$_{0.13}$ and P3$_{0.44}$; (b) Absorption spectra and corresponding photographs of P3$_{0.04}$, P3$_{0.13}$ and P3$_{0.44}$; (c) Visible-light recovery kinetics curves of P3$_{0.04}$ P3$_{0.13}$, and P3$_{0.44}$

DCM (2 mL)中，用P1的溶液涂在纸张上构成熊猫图案，用P2的 溶液构成花丛图案，用P3的溶液画出周围蜜蜂和蝴蝶的图案(图10a)。如图10(a)所示，最初，所有聚合物中的螺吡喃分子是无色的闭环态，此时图案为无色状态，通过紫外灯照射4 min后，螺吡喃显示为不稳定的开环态，整体都显示出紫色，即熊在花丛的图案。将其置于黑暗环境中后，随着时间的推移，首先P3部分聚合物褪色，外缘的蜜蜂、蝴蝶图案变为无色，接着P2部分聚合物褪色，花丛变为无色，最后所有聚合物完全褪色，恢复到无色状态，从而实现了动态光学防伪的效果。这种动态防伪的效果明显增加了伪造和复制的难度，从而极大地提高了防伪的易辨识性和安全性。

3.2 聚合物在时间分辨加密方面的应用

如图10(b)所示，用P1的溶液在纸上写出“倾”字的右边部分“亻”，用P2的溶液写出中间部分“匕”，用P3的溶液写出左边部分“页”。最初，所有聚合物都是无色的，此时纸张上没有任何信息，通过紫外灯照射4 min后，由于聚合物内部的螺吡喃分子转变为不稳定的有色开环态，所有聚合物都显色，显示出文字信息“倾”，随着时间的推移，P3制备的“亻”的颜色首先消失，文字信息变为“顷”；接着P2制备的“匕”的颜色消失，文字信息变为“页”，最后所有聚合物完全褪色，纸张恢复到无色状态，不显示任何信息。此外，还通过使用不同褪色速率的光致变色聚合物涂在纸张上制作了时间分辨信息加密的二维码(QR码，图10c)。初始状态下，所有聚合物都呈现无色，此时通过智能手机扫描无法识别加密信息。在紫外光照射4 min后，所有的聚合物中螺吡喃分子从无色的闭环态转变为有色的开环态，P1、P2和P3的颜色从无色变为紫色。由于作为干扰部分的P3为紫色，此时通过智能手机扫描仍然无法识别加密的二维码。将纸置于黑暗中5 min后，由于P3的褪色率高于P1和P2，起干扰作用的P3部分的紫色首先褪色，此时使用智能手机扫描即可识别出二维码对应的信息“Information”。值得注意的是这个图案可以在黑暗条件下持续14 min，这种较长时间的保持有助于信息的识别读取。当放置在黑暗中超过15 min时，P2部分颜色的进一步暗淡使QR码无法继续被智能手机扫描识别，继续在黑暗环境中放置60 min后，二维码完全褪至无色。因此，基于各个光致变色聚合物的褪色速率不同，加密的QR码只能在特定时间段内通过扫描识别，从而只有知道预先设计好的正确的加密算法和存储时间，才能解密加密信息。

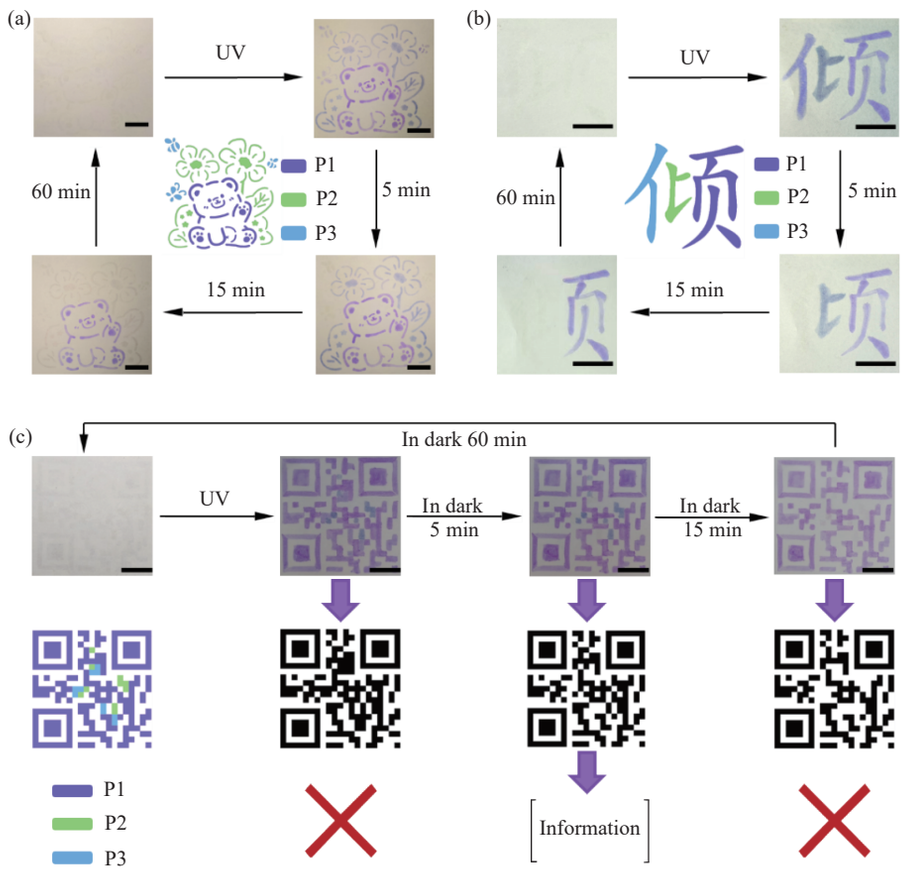

图 10 时间分辨光学防伪和信息加密: (a)基于螺吡喃的光致变色聚合物在光学防伪标签中的应用; (b)基于汉字的光致变色聚合物在信息加密中的应用; (c)利用 P1、P2 和 P3 不同的褪色速率实现二维码加密的应用示例(比例尺=2 cm)

Fig. 10 Time-resolved optical anti-counterfeiting and information encryption: (a) Application of photochromic polymers to optical anti-counterfeiting labels; (b) Application of text-based photochromic polymers in information encryption; (c) QR codes encryption application of utilizing the different discoloration rates of P1, P2, and P3 (Scale bar=2 cm)

以上结果表明，所制备的含有光致变色螺吡喃的聚合物在开发新型动态多层次信息加密技术方面具有巨大的潜力。通过灵活设计更多的数字、文字组合，完全能够实现更加复杂可靠的时间分辨信息加密系统。

为了进一步体现本论文的新颖性，结合目前报道的相关体系进行对比，如电子支持信息表S2所述，对比了现有文献和本工作的区别。可以看到，现有文献报道主要集中在聚合物基质的刚柔性(T_g)、交联密度、紫外光功率、氢键相互作用实现螺吡喃分子在聚合物基质中的光致异构化速率的差异(主要为可见光/热褪色速率)，进而构建时间分辨信息加密和动态防伪。

相比之下，通过甲基取代本身在相同的聚合物基质中即可实现较大范围的响应时间调控(5~80 min)，如果结合其他调控手段(如聚合物基质刚柔性或者交联密度等)，可调控的范围将进一步加大，这对于构建时间分辨信息加密和动态防伪是非常必要的。此外，和其他工作相类似，合成的螺吡喃分子可以均分分布于聚合物基质中，这些聚合物基质(丙烯酸酯材料)均具有良好的生物相容性和安全性，这对于相关材料在时间分辨信息加密和动态防伪中的应用是非常有利的。

总之，借鉴现有材料的优势，合成路线成熟，材料安全，进一步通过甲基取代调控热褪色速率，即可应用于时间分辨信息加密和动态防伪，响应过程操作便捷安全，同时也保障了加密防破解安全。另外，通过改变MMA与EA的比例还可以进一步扩大褪色速率调控范围。

4 结论

合成了3种结构类似的螺吡喃化合物SP1、SP2和SP3。研究表明，3种化合物具有从开环态到闭环态的不同热褪色速率，其中SP3的褪色速率最快，SP2次之，SP1最慢。进一步利用自由基共聚制备了分别含这3种螺吡喃化合物的光致变色聚合物P1，P2和P3。在紫外线照射后，3种聚合物的颜色可以从无

色变为紫色。随后放置在黑暗中，它们可以自发褪色到原来的无色状态，但表现出不同的褪色速率。其中，P3具有最快的褪色速率，P2次之，P1最慢。利用这个特性，本研究成功展示了3种聚合物在动态光学防伪和时间分辨信息加密中的应用。结果表明所制备的动态光学防伪图案具有识别简单，难以伪造和复制的特点。另一方面，在信息加密应用中，通过自擦除产生的独特信息，只有在预先设计的时间段内才能准确识别读出，从而表现出信息加密的安全性和解密的便捷性。由此可见，这种褪色速率可调的光致变色聚合物在新型高安全性防伪和加密材料领域有着巨大的研究价值和应用前景。

参 考 文 献

1 Imato, K.; Momota, K.; Kaneda, N.; Imae, I.; Ooyama, Y. Photoswitchable adhesives of spiropyran polymers. *Chem. Mater.*, **2022**, 34(18), 8289−8296.

2 Thai, L. D.; Kammerer, J. A.; Mutlu, H.; Barner-Kowollik, C. Photo- and halochromism of spiropyran-based main-chain polymers. *Chem. Sci.*, **2024**, 15(10), 3687−3697.

3 Feng, W. X.; Liao, X. L.; Lu, S. M.; Han, D.; Guo, Q. R.; Zhao, Y.; Tian, W.; Yan, H. X. Harnessing spiropyran isomerization in lanthanide metallopolymers for sequential logic encryption and anticounterfeiting. *Chem. Sci.*, **2025**, 16(47), 22517−22526.

4 Wang, X. H.; Xu, B.; Tian, W. J. A new function of photochromic spiropyran: an efficient photoinitiator for two-photon polymerization. *Light Sci. Appl.*, **2023**, 12(1), 140.

5 Yang, Y. Q.; Li, A. S.; Yang, Y. J.; Wang, J. Q.; Chen, Y.; Yang, K.; Tang, B. Z.; Li, Z. Multi-stimulus room temperature phosphorescent polymers sensitive to light and acid cyclically with energy transfer. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(44), e202308848.

6 Jang, H. G.; Jo, J. Y.; Park, H.; Jung, Y. C.; Choi, Y. S.; Jung, S.; Lee, D. C.; Kim, J. Mechano-responsive spiropyran microbeads: a facile fabrication strategy for self-reporting materials. *Adv. Mater. Technol.*, **2023**, 8, 2200566.

7 Janissen, R.; Filonenko, G. A. Mechanochemistry of spiropyran under internal stresses of a glassy polymer. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(50), 23198−23204.

8 Lerch, M. M.; Shastri, A.; Schroeder, T. B. H.; Meeks, A.; Li, S. C.; Shneidman, A. V.; Aizenberg, M.; Aizenberg, J. Unusual swelling behavior of hydrogels modified with spiropyran as appendage or crosslinker. *Adv. Funct. Mater.*, **2026**, 36(27), e18243.

9 Li, C.; Iscen, A.; Palmer, L. C.; Schatz, G. C.; Stupp, S. I. Light-driven expansion of spiropyran hydrogels. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(18), 8447−8453.

10 Li, C.; Xiong, Q. S.; Clemons, T. D.; Sai, H.; Yang, Y.; Sangji, M. H.; Iscen, A.; Palmer, L. C.; Schatz, G. C.; Stupp, S. I. Role of supramolecular polymers in photo-actuation of spiropyran hydrogels. *Chem. Sci.*, **2023**, 14(22), 6095−6104.

11 Qian, K.; Shao, Y.; Yang, Z. R.; Jiang, S. M. A multi-element encrypted and decrypted photoresponsive liquid crystal polymer network through the cooperation of cyanostilbene and spiropyran. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 493, 152713.

12 Pugachev, A. D.; Ozhogin, I. V.; Kozlenko, A. S.; Tkachev, V. V.; Shilov, G. V.; Makarova, N. I.; Rostovtseva, I. A.; Borodkin, G. S.; El-Sewify, I. M.; Aldoshin, S. M.; Metelitsa, A. V.; Lukyanov, B. S. Comprehensive study of substituent effects on structure and photochromic properties of 1, 3-benzoxazine-4-one spiropyrans. *J. Mol. Struct.*, **2023**, 1277, 134898.

13 Lin, Y. J.; Barbee, M. H.; Chang, C. C.; Craig, S. L. Regiochemical effects on mechanophore activation in bulk materials. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140(46), 15969−15975.

14 de Sá, D. D. S.; Trigueiro, J. P. C.; de Oliveira, L. F. C.; Barud, H. S.; Alexis, F.; Nobuyasu, R. S.; Miguez, F. B.; De Sousa, F. B. Spiropyran-modified cellulose for dual solvent and acid/base vapor sensing. *Chemosensors*, **2026**, 14(1), 17.

15 Zhang, T. Z.; Lou, X. Y.; Li, X. Y.; Tu, X.; Han, J.; Zhao, B.; Yang, Y. W. Tunable photochromism of spirooxazine in the solid state: A new design strategy based on the hypochromic effect. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(11), 2210551.

16 Alejo-Armijo, A.; Salido, S.; Altarejos, J.; Parola, A. J.; Gago, S.; Basílio, N.; Cabrita, L.; Pina, F. Effect of methyl, hydroxyl, and chloro substituents in position 3 of 3',4',7-trihydroxyflavylium: stability, kinetics, and thermodynamics. *Chem. Eur. J*, **2016**, 22(35), 12495−12505.

17 Mullard, A. Straight talk with...Aline plançon. *Nat. Med.*, **2010**, 16(4), 365.

18 Zhang, H. Y.; Hua, D. W.; Huang, C. B.; Samal, S. K.; Xiong, R. H.; Sauvage, F.; Braeckmans, K.; Remaut, K.; De Smedt, S. C. Materials and technologies to combat counterfeiting of pharmaceuticals: current and future problem tackling. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(11), 1905486.

19 Li, P. F.; Yang, J. J.; Jiménez-Carvelo, A. M.; Erasmus, S. W. Applications of food packaging quick response codes in information transmission toward food supply chain integrity. *Trends Food Sci. Technol.*, **2024**, 146, 104384.

20 Liu, S. Q.; Wang, J.; Tang, F.; Wang, N.; Li, L.; Yao, C.; Li, L. D. Aqueous systems with tunable fluorescence including white-light emission for anti-counterfeiting fluorescent inks and hydrogels. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(49), 55269−55277.

21 Huang, X. M.; Liang, Z. S.; Yang, X. J.; Piao, M. H.; Huang, Z. H.; Zhang, Z. B. Multilevel anti-counterfeiting barcode with enhanced information encryption based on stimulus-responsive digital polymers. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, 16(33), 43075−43082.

22 Liu, C. W.; Steppert, A. K.; Liu, Y. Z.; Weis, P.; Hu, J. Y.; Nie, C.; Xu, W. C.; Kuehne, A. J. C.; Wu, S. A photopatternable conjugated polymer with thermal-annealing-promoted interchain stacking for highly stable anti-counterfeiting materials. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(36), 2303120.

23 Lu, L.; Wang, K. J.; Wu, H. Z.; Qin, A. J.; Tang, B. Z. Simultaneously achieving high capacity storage and multilevel anti-counterfeiting using electrochromic and electrofluorochromic dual-functional AIE polymers. *Chem. Sci.*, **2021**, 12(20), 7058−7065.

24 Ma, X.; Zhou, M. Y.; Jia, L.; Ling, G. K.; Li, J. S.; Huang, W.; Wu, D. Y. High-contrast reversible multiple color-tunable solid luminescent ionic polymers for dynamic multilevel anti-counterfeiting. *Mater. Horiz.*, **2023**, 10(1), 107−121.

25 Ren, P.; Chen, X. D.; Sun, luetao, Lyu, Q. Q.; Zhang, L. B.; Zhu, J. T. Solvent-responsive invisible photonic patterns with high contrast for fluorescence emission regulation and anti-counterfeiting. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(44), 50190−50198.

26 Xie, L. X.; Yu, Y. J.; Wu, D. S.; Long, Z. W.; Liu, D. Y.; Ren, L. Y.; Tong, Y. J.; McCormack, B. R.; Lv, P. F.; Wei, Q. F. UV-induced photochromic macrofibers derived from bacterial cellulose. *Small*, **2025**, 21(20), 2408097.

27 Xu, M. X.; Li, X. L.; Zhou, D.; Chen, Y. Z.; Zhang, L. L.; Yao, L. S.; Liu, Y. J. Light and humidity dual-responsive anti-counterfeiting films based on hydrogen-bonded cholesteric liquid crystal polymers with spiropyran. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(50), 58955−58966.

28 Yang, H.; Li, M. Q.; Zhao, W. J.; Guo, Z. Q.; Zhu, W. H. Photoresponsive aggregation-induced emission polymer film for anti-counterfeiting. *Chin. Chem. Lett.*, **2021**, 32(12), 3882−3885.

29 Li, C.; Liu, X. S.; Han, Y. L.; Guo, Q.; Yang, W. B.; Liu, Q.; Song, B.; Zheng, X. L.; Tao, S. Y. Ultra-stable anti-counterfeiting materials inspired by water stains. *Cell Rep. Phys. Sci.*, **2021**, 2(9), 100571.

30 Suo, H.; Zhu, Q.; Zhang, X.; Chen, B.; Chen, J. K.; Wang, F. High-security anti-counterfeiting through upconversion luminescence. *Mater. Today Phys.*, **2021**, 21, 100520.

31 Yu, X. W.; Zhang, H. Y.; Yu, J. H. Luminescence anti-counterfeiting: from elementary to advanced. *Aggregate*, **2021**, 2(1), 20−34.

32 Zhan, Z. K.; Li, S. H.; Shen, L.; Cheng, Z. Y.; Men, X. J.; Chen, H. B. Smart and secure: fluorescent polymers revolutionizing anti-counterfeiting strategies. *Adv. Mater. Technol.*, **2025**, 10(23), e01366.

33 Zhang, J. W.; Wang, Z. J.; Huo, X. X.; Meng, X.; Wang, Y.; Suo, H.; Li, P. L. Anti-counterfeiting application of persistent luminescence materials and its research progress. *Laser Photonics Rev.*, **2024**, 18(3), 2300751.

34 Zhou, Y. S.; Zhao, G.; Bian, J. M.; Tian, X. L.; Cheng, X. J.; Wang, H.; Chen, H. Y. Multiplexed SERS barcodes for anti-counterfeiting. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(25), 28532−28538.

35 Nishioka, H.; Liang, X. G.; Asanuma, H. Effect of the *ortho* modification of azobenzene on the photoregulatory efficiency of DNA hybridization and the thermal stability of its *cis* form. *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16(7), 2054−2062.

36 Nishioka, H.; Liang, X. G.; Kashida, H.; Asanuma, H. 2',6'-Dimethylazobenzene as an efficient and thermo-stable photo-regulator for the photoregulation of DNA hybridization. *Chem. Commun. Camb. Engl.*, **2007**, 43(42), 4354−4356.

37 刘平, 明阳福, 樊美公. 取代基和高分子介质对吲哚啉螺萘并恶嗪的变色动力学的影响. 中国科学(B辑), **1999**, 29(4), 327−333.