文章编号:1000-5854(2026)05-0453-09

集成 pH 传感与防伪的双功能聚合物微阵列芯片

周纪雄,　倪雄志,　李苗苗,　贡晶晶,　刘学清,　刘继延

(江汉大学 光电材料与技术学院,湖北省柔性显示材料与技术协同创新中心,湖北 武汉　430056)

摘　要:采用聚合物微阵列与高通量筛选技术,优选出丙烯酰胺聚合物作为功能基底,该基底可高效固定荧光素 *O*-甲基丙烯酸酯.以该聚合物为基底,通过喷墨打印技术制备出集成 pH 响应型与光稳定型 2 类荧光染料的共聚物微阵列芯片.该芯片在 pH=5、9 的磷酸盐缓冲盐水(phosphate-buffered saline,PBS)中表现出显著的荧光响应特性,且具备优异的可逆性、可靠性与稳定性.基于上述特性,该芯片可用于构建信息加密图案,在特定 pH 刺激下实现"隐藏"与"显示"状态的可逆切换,从而实现动态多级防伪功能.本研究为开发兼具传感与显示双重性能的高安全性信息存储材料提供了有效策略.

关键词:聚合物微阵列;高通量筛选;喷墨打印;荧光传感;信息防伪

中图分类号:O 631.2　　**文献标志码**:A　　**DOI**:10.13763/j.cnki.jhebnu.nse.202503016

Bifunctional polymer microarray chip integrating pH sensing and anti-counterfeiting

Zhou Jixiong,　Ni Xiongzhi,　Li Miaomiao,　Gong Jingjing,　Liu Xueqing,　Liu Jiyan

(School of Optoelectronic Materials & Technology,Jianghan University,Flexible Display Materials & Technology Co-innovation Center of Hubei Province,Wuhan Hubei　430056,China)

Abstract: Using polymer microarray and high-throughput screening technology, the functional substrate of acrylamide polymer was selected.This substrate enables the efficient immobilization of fluorescein *O*-methacrylate.Subsequently,a copolymer microarray chip integrating pH responsive and photostable fluorescent dyes was fabricated via inkjet printing using the as-prepared polymer substrate.The chip exhibited significant reversible fluorescence response characteristics in phosphate-buffered saline(PBS) with pH=5,9.And it has excellent reversibility,reliability and durability.Based on these characteristics,the chip was further applied to construct information encryption patterns that can reversibly switch between "hidden" and "visible" states through specific pH stimuli,thereby achieving dynamic anti-counterfeiting functionality.This study provides an effective strategy for developing high-security information storage materials with dual performance of sensing response and information display.

Key words:polymer microarray; high-throughput screening; inkjet printing; fluorescent sensing; information anti-counterfeiting

近年来,随着信息技术的迅猛发展,社会对高密度、高安全性数据存储与防伪技术的需求持续增

收稿日期:2025-09-24;**修回日期**:2025-10-22

基金项目:国家重点研发计划子课题(2022YFB3603702);湖北省教育厅科学技术研究计划青年人才项目(Q20234412);江汉大学基础研究基金(2023ZDCX01);江汉大学一流学科建设重大专项(2023XKZ020)

作者简介:周纪雄(2000-),男,湖南长沙人,硕士研究生,研究方向为聚合物微阵列芯片.

通信作者:贡晶晶(1988-),男,讲师,硕士生导师,研究方向为聚合物微阵列芯片.E-mail:gongjingjing@jhun.edu.cn

长[1-4].传统磁性存储方法在信息存储密度与调制精度方面已逐渐触及瓶颈,而光学微阵列凭借独特的光子特性与可编程性,被视为下一代信息存储与加密的理想载体[5-7].通过有序集成多功能光学材料(荧光变色聚合物等),光学微阵列不仅能显著提升存储容量与读取效率,还可实现动态化与高分辨率的信号调制[8-11].喷墨打印技术作为一种无掩模、高精度的图案化制备方法,能够精准调控微阵列的形貌、尺寸与空间排布,并通过多样化"墨水"体系(pH 响应荧光材料等)实现功能定制,从而满足复杂光学集成的高性能需求[12-17].

在信息防伪领域,传统静态防伪标签易于复制、安全性有限.而基于刺激响应材料(pH 敏感荧光聚合物等)的动态加密系统,可通过外部刺激(酸碱环境等)触发可逆荧光变化,实现信息的隐藏与读取,大幅提升防伪层级[18].动态防伪技术因其可提供随时间或环境变化的验证信号,现已成为高安全性防伪领域的研究前沿.其中,pH 响应型可逆荧光材料因其可控、可视的信号变化而备受关注,但仍存在诸多现实应用短板.例如,Zhang 等[19]开发的蒽基吡啶衍生物可在酸碱刺激下实现可逆的荧光开关,但其固有的溶解性差等问题严重阻碍了其在精细防伪标签中的图案化应用.Hazra 等[20]报道的碳点材料虽具备良好的 pH 响应特性,但荧光量子产率低,信号对比度不足,难以在实际场景中实现高辨识度的动态验证.此外,实现动态响应与静态显示的协同集成,是构建多维防伪体系的关键,而多数有机荧光染料功能单一,开发兼具传感(动态响应)与显示(静态/动态信息输出)双重功能的一体化光学器件仍是亟待突破的设计难题.因此,开发兼具高分辨率图案化能力、外部刺激响应性与可逆信号调制功能的聚合物微阵列芯片,对推动高安全性信息存储与防伪技术的发展具有重要意义[21].

聚合物微阵列是一种高通量研发平台,由数百至数千个独立聚合物点阵构成,可实现聚合物库的并行筛选[22-23].其中,可编程荧光聚合物微阵列凭借其通用性、兼容性与便捷处理特性,被广泛应用于信息存储领域.该体系制备简便,无需复杂的化学合成,每个微阵列特征均可作为信息像素,实现可编程化设计与调制.多种动态发射状态能够承载高密度信息,而微尺度的精确调控可显著提升超紧凑光子器件的调制精度与存储能力[24-25].

本文中,笔者通过聚合物微阵列对 pH 指示剂基材进行高通量筛选,以评估其在物理捕获传感分子(荧光探针等)并保持 pH 灵敏响应能力方面的潜力[26-27].随后,利用高性能喷墨打印技术,将筛选出的丙烯酰胺聚合物与不同荧光单体(荧光素 *O*-甲基丙烯酸酯、四苯基卟啉)共聚,构建出高分辨率光学微阵列芯片.通过调控聚合物基底与荧光单体的比例,实现对 pH 刺激的高灵敏、可逆荧光响应.该芯片在不同区域对酸碱环境呈现差异化光学行为,可通过简单的 pH 调控实现信息的动态加密与解密;同时,微阵列中每个单元均可作为信息像素,通过喷墨打印的精准定位实现高密度数据存储.该策略为信息防伪提供了新型动态加密平台,同时为光学微阵列在下一代高容量信息存储与传感领域的发展奠定了基础.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

所用试剂均为分析纯.交联剂 *N*,*N*′-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、氢氧化钠(NaOH)购自国药集团化学试剂有限公司;过硫酸铵(APS)、四甲基乙二胺(TEMED)、二甲基亚砜(DMSO)、蔗糖、*O*-甲基丙烯酸酯、四苯基卟啉及 13 种打印单体丙烯酰胺(AM)、*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)、*N*,*N*-二乙基乙酰乙酰胺(DEAM)、双丙酮丙烯酰胺(DAAM)、丙烯酸二乙氨基乙酯(DEAEA)、*N*,*N*-二甲基丙烯酰胺(DMAM)、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)、丙烯酸-4-羟基丁酯(HBA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA)、丙烯酸(AA)、2-羧乙基丙烯酸酯(CEA)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(TMSPMA)、氯化二甲基(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟-*n*-辛基)硅烷(FDS)购自上海麦克林生化科技股份有限公司;载玻片(25 mm×75 mm)采购自江苏世泰实验器材有限公司.

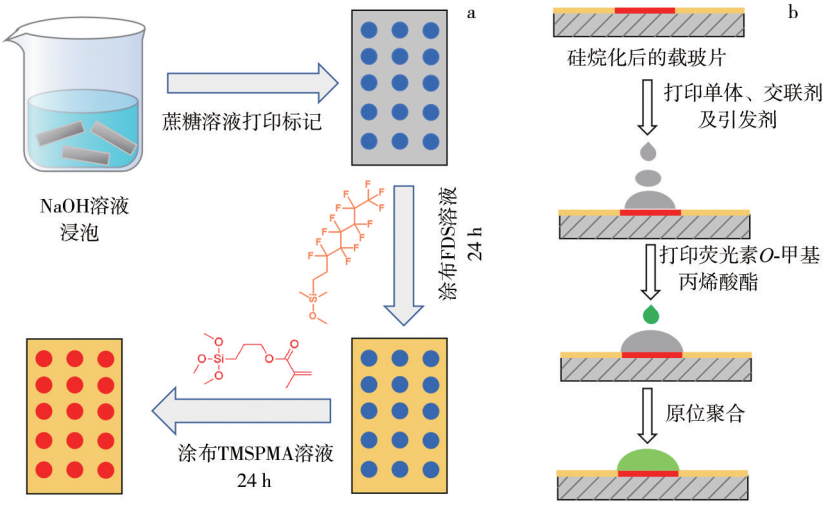
1.2 仪器与表征

F-4600 荧光分光光度计(日本日立公司),配置氙灯激发光源,数据采集间隔为 1 nm,扫描速度为 6 000 nm/min,狭缝宽度为 10 nm;SU8010 扫描电子显微镜(SEM,日本日立公司);Axio Observer Z1 蔡司显微镜(德国蔡司公司),用于采集白光显微图像和荧光显微图像(激发光 485/20 nm,发射光 530/20 nm).

1.3 聚合物微阵列芯片的制备及 pH 敏感荧光共聚物的高通量筛选

丙烯酰胺聚合物微阵列芯片的制备过程如图 1 所示，其制备方案在文献[28]基础上略有改动.将载玻片在 1 mol/L NaOH 溶液中浸泡 24 h，取出后依次用蒸馏水超声洗涤 3 次，再用丙酮超声清洗，氮气吹干.随后将质量分数 20%的蔗糖溶液打印至处理后的载玻片上，形成 16 行×45 列(5 nL/单元)的微点阵列.在蔗糖微点阵列以外的区域涂布 10 μL FDS 溶液，置于小塑料盒内密封 24 h 后，依次用丙酮、蒸馏水超声洗涤，氮气吹干后，涂布 TMSPMA 溶液，再次密封静置 24 h，经丙酮超声清洗，氮气吹干，完成载玻片表面改性.

聚合物采用自由基聚合制备[29-30]，在表面改性后的载玻片上进行多组分打印，引发剂采用 APS-TEMED 体系，单体体系为 13 种单体两两组合，交联剂为 MBA，荧光探针选用 4 mmol/L 荧光素 *O*-甲基丙烯酸酯溶液.打印顺序如下：1) 在每个微点上打印 10 滴 APS 溶液；2) 在每个微点上覆盖打印组合的 2 种单体，单组合打印总滴数为 60 滴，每种组合按 1∶1、3∶1、1∶3 的比例(对应滴数为 30/30、45/15、15/45)分别打印 3 次，例如第一列为 AM/NIPAM、AM/DEAM、AM/DAAM、AM/DEAEA、AM/DMAM 组合，第二列为 AM/DMAEMA、AM/DAC、AM/HBA、AM/HEMA、AM/HPMA 组合，其余组合按顺序排列；3) 在每个微点上覆盖打印 10 滴 MBA 溶液；4) 在每个微点上覆盖打印 10 滴 TEMED 溶液；5) 在每个微点上覆盖打印 20 滴荧光素 *O*-甲基丙烯酸酯溶液.为避免交叉污染，打印每种溶液后至少清洗 2 次喷头，且每次清洗需要更换清洗槽中的去离子水.最终构建得到 16 行×45 列(共 720 个微点)的微阵列，每个微点累计打印 110 滴反应液，共形成 240 种水凝胶.将打印完成的载玻片置于 37 ℃烘箱中反应 10 h，以确保完全聚合.



a.载玻片的表面改性；b.通过喷墨打印各组分制备荧光丙烯酰胺共聚物微阵列.

图 1 丙烯酰胺聚合物微阵列芯片的制备

Fig.1 Preparation of acrylamide polymer microarray chips

将聚合完全的载玻片置于 pH＝5 的磷酸盐缓冲盐水(phosphate-buffered saline，PBS)中静置 10 min，取出后旋转干燥，并用荧光倒置显微镜进行成像；再将同一载玻片置于 pH＝9 的 PBS 缓冲液中静置 10 min，同样经旋转干燥后进行荧光成像；利用 Image J 软件对 2 组荧光显微图像进行荧光强度分析，通过对比不同 pH 条件下的荧光响应差异，实现 pH 敏感荧光共聚物的高通量筛选，将荧光强度变化幅度最大的丙烯酰胺聚合物称为“命中聚合物”.

1.4 光学微阵列芯片的设计与制备

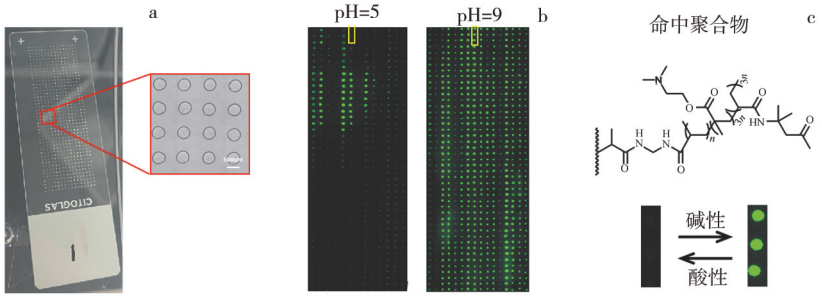
待打印图案可通过 Excel 表格预先设定，每个点的间距及喷墨打印位置由 Microdrop compact 打印机来控制(每个点可视为一个像素)，打印的液滴数量(单液滴体积为 180～225 pL)可用来调控打印的特征尺寸.所打印的每个点阵含有“命中聚合物”、pH 响应染料(荧光素 *O*-甲基丙烯酸酯)或光稳定材料(四苯基卟啉).打印过程中，打印机喷嘴移动至预设目标区域，在压电驱动下喷射液滴以打印出设计图案；整个打印过程是自动连续的，由打印程序自动控制，打印结束后喷嘴自动复位.以上所有打印操作均在 25 ℃、湿度 60%的空气环境中完成.

2 结果与讨论

2.1 “命中聚合物”的鉴定

借助聚合物微阵列芯片技术，实现了 pH 指示剂基材的高通量筛选，成功获得兼具高效固定荧光素 *O*-甲基丙烯酸酯能力与优异 pH 响应性能的丙烯酰胺聚合物.该丙烯酰胺聚合物微阵列芯片通过系统化实验流程与直观成像分析，充分展现了其在荧光传感材料开发方面的应用优势.芯片以标准载玻片为基底，利用高精度点样技术在表面构建高度有序的圆形微点阵列(图 2a)，每个微点(直径约 400 μm)对应一种独立的荧光探针材料固定区域，红色放大框所示的局部 4×4 阵列结构展现出优异的点样均匀性与重复性.由于不同微点的聚合物组成及染料包载/流失特性的差异，不同样品点在成像中表现出不同荧光强度.这种高通量检测方式能够在单次实验中同时评估数百种材料的染料包载效率及荧光响应特性.进一步对比样品在不同 pH 的 PBS 缓冲液中浸泡后的荧光显微图像(图 2b)，能够直观地区分各基材的 pH 响应特征.筛选的较优及最差(对照组)丙烯酰胺聚合物微阵列打印布局及其在不同 pH 的 PBS 缓冲液中的荧光强度增强倍数，见表 1.结果显示，DAAM/DMAEMA/MBA(3∶3∶1，滴数为 30/30/10)的荧光强度变化最为显著(图 2b 黄色矩形框及图 2c)，由 pH=5 调节至 pH=9 的 PBS 缓冲液中，荧光增强倍数高达 14.58，表现出优异的酸碱特异性识别能力.因此，该丙烯酰胺聚合物被确定为“命中聚合物”，并被选作后续光学微阵列芯片研究的基底材料.

“命中聚合物”的优异性能源于其精巧的分子设计：DAAM 可通过氢键锚定并借助疏水作用保护荧光素分子，DMAEMA 作为核心 pH 响应单元，通过可逆质子化驱动网络“溶胀-收缩”，从而调控荧光微环境；2 者与 MBA 交联骨架协同作用，实现了对荧光素 *O*-甲基丙烯酸酯的高灵敏、可逆与稳定检测，为高性能荧光传感材料的设计提供了有效策略.在溶胀行为上，pH 改变能够可逆调控网络亲疏水平衡：在碱性条件下，DMAEMA 去质子化，聚合物链疏水性增强并驱动网络收缩，使荧光素分子被紧密包裹于疏水微区，荧光强度增大；而在酸性条件下，DMAEMA 质子化，网络亲水性增强，并因静电斥力显著溶胀，水分子渗入，使荧光素微环境改变，从而引发荧光淬灭，同时为质子与荧光素分子间的相互作用提供了传递通道.



a.聚合物微阵列打印 240 种聚合物(n=3)，阵列为 16 行×45 列，再覆盖打印荧光素 *O*-甲基丙烯酸酯构建荧光共聚物微阵列；b.荧光共聚物微阵列芯片在不同 pH 的 PBS 缓冲液中孵育后的荧光显微图像；c.“命中聚合物”结构.

图 2 荧光共聚物微阵列芯片图像

Fig.2 Images of fluorescent copolymer microarray chips

表 1 筛选的丙烯酰胺聚合物组分及其在 pH=5 到 pH=9 PBS 缓冲液中的荧光增强倍数

Tab.1 Components of the selected acrylamide polymers and their fluorescence enhancement factors in PBS buffers from pH=5 to pH=9

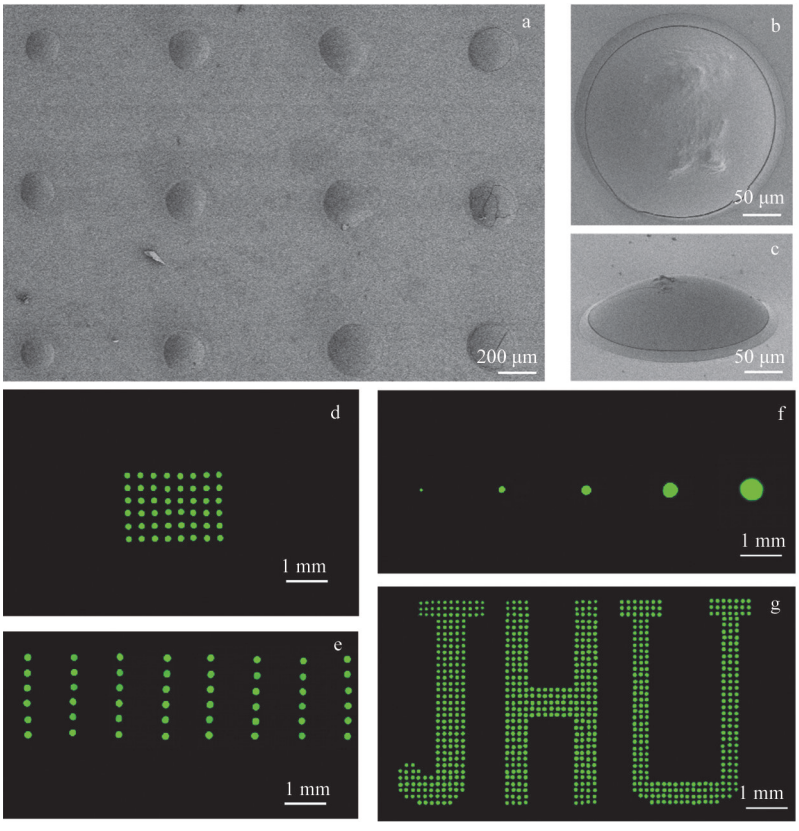
筛选的丙烯酰胺聚合物布局	单体组合	荧光增强倍数
第八列第一组	DAAM/DMAEMA(1∶1)	14.58
第四列第十一组	NIPAM/HBA(3∶1)	11.86
第四列第九组	NIPAM/DAC(1∶3)	10.89
第九列第二组	DAAM/AA(3∶1)	11.46
第九列第三组	DAAM/AA(1∶3)	10.79
第八列第十组	DAAM/HEMA(1∶1)	12.48
第八列第三组	DAAM/HEMA(1∶3)	13.24
第十列第十五组(对照组)	DEAEA/CEA(1∶3)	1.10

2.2 微阵列点阵的光学调整及优化

SEM 图(图 3a～c)展示了微阵列点阵中各单元的规则排列与清晰的形貌特征.每个单元均呈具有圆形边界的半球形结构,该形貌不仅有助于减少非必要的光散射,还能将发射光有效限制在单元内部,从而提升光信号的稳定性与强度.进一步验证了丙烯酰胺聚合物作为打印材料的良好适用性.为提高荧光共聚物微阵列的单元密度与亮度,单元尺寸及间距越小越有利.通过调节喷墨打印机控制软件参数,可在一定范围内精确调控单元尺寸与间距(图 3d～f),其中调节总打印液滴数可改变单元尺寸,调整点间距可控制单元间隔.控制单个单元最小尺寸约 77 μm,相邻单元最小间距约 100 μm,根据(1)计算得出微阵列器件的等效像素密度(pixels per inch,PPI)可达 144.此外,微阵列点阵的形状与间距可根据实验需求灵活设计,喷墨打印所得微阵列的几何形态与设计图像高度一致(图 3g).这源于喷墨打印技术的高精度定位能力,为构建高密度、有序像素微阵列提供了理想的基础单元.

$$\rho = L/(d_1 + d_2), \tag{1}$$

其中 ρ 为密度,L 为单位长度,d_1 为直径,d_2 为相邻点间距.



a～c.打印聚合物点的 SEM 图; d～g.聚合物微阵列的荧光显微图像.

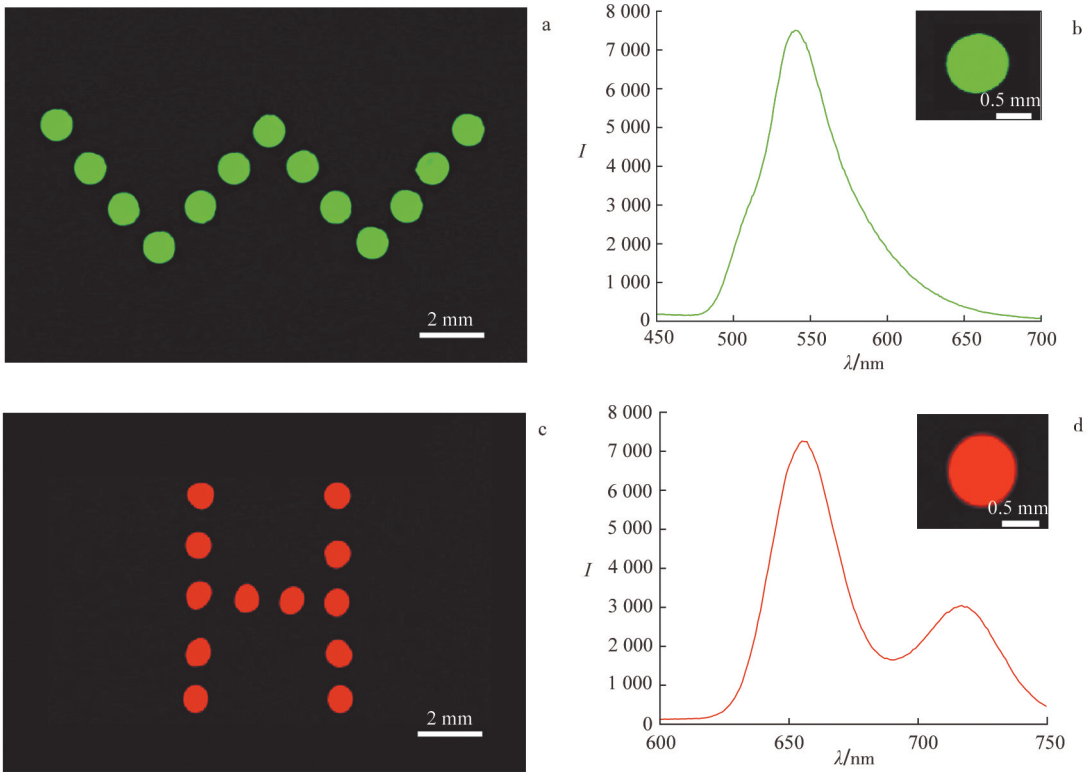
图 3 高性能喷墨打印的荧光共聚物微阵列显微图像

Fig.3 Microscopy images of fluorescent copolymer microarray fabricated by high-performance inkjet printing

2.3 光学微阵列芯片的表征

光学微阵列芯片的构建主要基于 pH 敏感荧光材料与光稳定荧光材料 2 类功能材料.前者为“命中聚合物”与荧光素 *O*-甲基丙烯酸酯的共聚物,该材料在酸碱环境下可发生可逆质子化/去质子化反应,并伴随显著的荧光强度变化.以字母 “W” 图案为例,将该共聚物制备成微阵列芯片,在 365 nm 紫外光照射下,其荧光光谱在 540 nm 处出现强发射峰,对应绿色荧光(图 4a、b).光稳定荧光材料则选用四苯基卟啉,其光学性能在不同 pH 的 PBS 缓冲液中保持稳定.将该材料嵌入丙烯酰胺三维交联水凝胶中,构建字母 “H” 图案的微阵列芯片,在 365 nm 紫外光照射下,可在 660、720 nm 处观察到双发射峰,对应红色荧光(图 4c、d).这 2 类功能单元可组合构筑动态可编程光学微阵列芯片,为彩色像素化信息存储提供新思路:单个微阵列单元即可

充当独立像素，无需依赖多子像素组合.基于 pH 敏感荧光材料与光稳定荧光材料的精准喷墨定位打印，可使像素单元按照预设位置与图案发射不同颜色荧光，为高密度信息存储面板的开发奠定基础.



a、b.“命中聚合物”与荧光素 *O*-甲基丙烯酸酯的共聚物；c、d.“命中聚合物”与四苯基卟啉的共聚物.

图 4　不同共聚物微阵列的荧光显微图像(a、c)及单个特征点的荧光光谱(b、d)

Fig.4　Fluorescence microscopy images(a,c) and fluorescence spectra of individual features(b,d) of different copolymer microarrays

2.4　聚合物微阵列芯片的防伪应用

荧光材料在信息加密、防伪、三维显示及光电器件等领域具有广阔的应用前景.其中，信息安全与存储是当前的研究热点之一，而基于高性能喷墨打印的聚合物微阵列芯片在信息防伪与传感领域展现出巨大的应用潜力[31-32].鉴于荧光素 *O*-甲基丙烯酸酯在酸碱刺激下呈现可调控的荧光强度，而四苯基卟啉则表现出稳定的发光特性，本研究将 2 者集成于快速响应(quick response，QR)码图案中，构建多级防伪光学微阵列芯片.

为展示该芯片在信息防伪中的应用潜力，利用喷墨打印制备 QR 码图案，并将其分为 2 个功能区域：右上角区域由“命中聚合物”与荧光素 *O*-甲基丙烯酸酯的共聚物构成，其余部分由包埋四苯基卟啉的丙烯酰胺三维交联水凝胶组成.通过调控聚合物基底与荧光单体的比例，筛选出最优打印比例(聚合物基底/荧光单体，9∶8，对应滴数 90/80)，实现了对 pH 刺激的高灵敏、可逆荧光响应.该 QR 码在可见光照射下不可见，而在 365 nm 紫外光照射下，将其浸泡于 pH=9 的 PBS 缓冲液中，QR 码显现出清晰的红绿双色荧光图案，且可通过手机实现无障碍扫描与读取(图 5).该策略利用荧光染料的不同发射波长，实现了基于光学特性的第一级防伪.

进一步将芯片转移至 pH=5 的 PBS 缓冲液中，荧光素 *O*-甲基丙烯酸酯区域发生显著的荧光淬灭，而四苯基卟啉区域的红色荧光依旧保持，从而在 QR 码中形成显著的明暗对比，使其无法被识别，构成了第二级防伪.这种双重防伪机制不仅提升了安全性，还为防止未经授权的复制与篡改提供了有效技术屏障.综上，本研究构建的聚合物微阵列芯片凭借其独特的光学响应特性，在多级信息安全与防伪方面具有显著应用潜力.

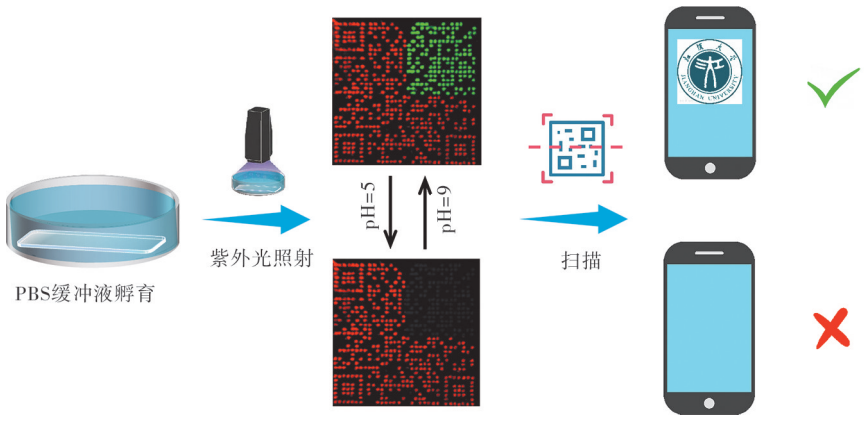
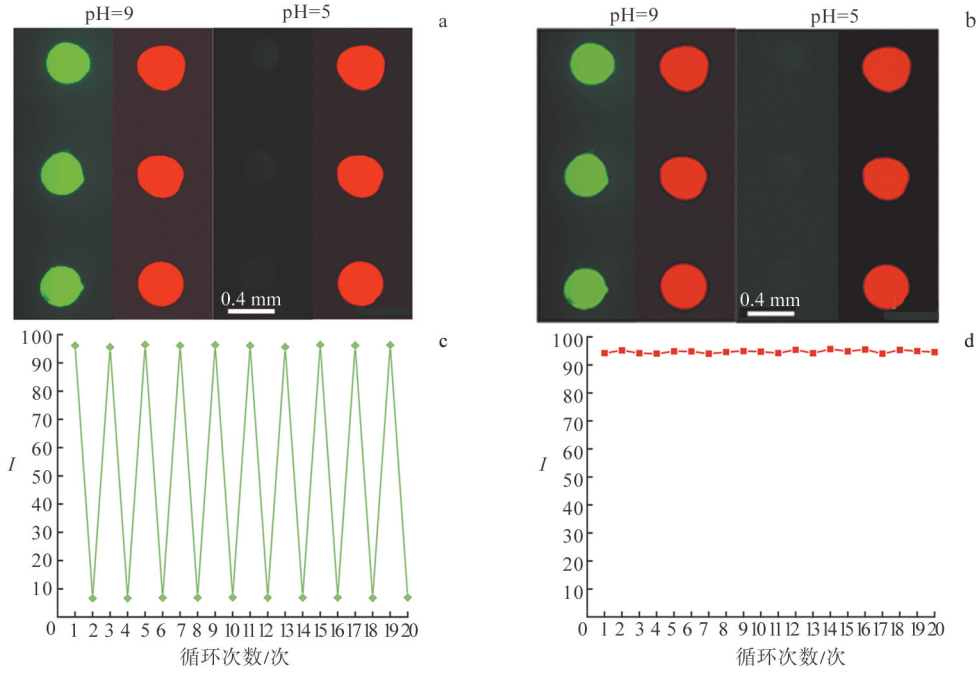


图 5　具有 pH 传感与防伪功能的快速响应码

Fig.5　QR codes with pH sensing and anti-counterfeiting functions

为评估器件的循环稳定性，将其在 pH＝9 和 pH＝5 的 PBS 缓冲液中进行交替浸泡，并连续开展 10 次循环测试，结果如图 6 所示.对特定区域荧光强度的定量分析表明，该器件在整个测试过程中保持高信噪比和优异的可逆性，且荧光强度无显著衰减，证明了其可靠的循环稳定性.



a.“命中聚合物”分别与荧光素 *O*-甲基丙烯酸酯、四苯基卟啉的共聚物第 1 次放入 pH＝9 和 pH＝5 的 PBS 缓冲液；b.“命中聚合物”与荧光素 *O*-甲基丙烯酸酯、四苯基卟啉的共聚物第 10 次放入 pH＝9 和 pH＝5 的 PBS 缓冲液；c.“命中聚合物”与荧光素 *O*-甲基丙烯酸酯的共聚物在 pH＝9 和 pH＝5 的 PBS 缓冲液中交替浸泡 10 次的荧光强度变化；d.“命中聚合物”与四苯基卟啉的共聚物在 pH＝9 和 pH＝5 的 PBS 缓冲液中交替浸泡 10 次的荧光强度变化.

图 6　器件的 pH 交替循环稳定性

Fig.6　pH-alternating cycle stability of the device

3　结　论

本研究成功制备了一种兼具传感与显示功能的聚合物微阵列芯片.基于荧光素 *O*-甲基丙烯酸酯共聚物的酸碱指示特性，丙烯酰胺聚合物微阵列芯片在不同 pH 的 PBS 缓冲液中表现出优异的荧光响应性能.基于该独特特性，首次探索了其作为隐形防伪“墨水”在信息防伪领域的应用潜力，并进一步构建了具备多级防伪机制的光学系统.该策略为大规模彩色信息存储器件的高效构建提供了新思路，筛选得到的聚合物基底不仅能够有效提升荧光染料的稳定性，还可为其在复杂环境中的防护和持久发光提供坚实支撑.

参考文献：

[1] Gao Y Y, Yang Y H, Wei Y H, et al. Manipulating dynamic fluorescent emissions by introducing SP molecule into functionalized HOFs and application in time-resolved information encryption[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(9): 2416025. DOI: 10.1002/adfm.202416025.

[2] Mazzotta A, Gabbani A, Carlotti M, et al. Invisible thermoplasmonic indium tin oxide nanoparticle ink for anti-counterfeiting applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(30): 35276-35286. DOI: 10.1021/acsami.2c10864.

[3] Wang C H, Hwang Y S, Wang H C, et al. Microstructure overlapping image application with optical decryption[J]. Journal of the Optical Society of America A, 2020, 37(8): 1361-1368. DOI: 10.1364/JOSAA.393182.

[4] Kim D, Kwon J E, Park S Y. Fully reversible multistate fluorescence switching: organogel system consisting of luminescent cyanostilbene and turn-on diarylethene[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(7): 1706213. DOI: 10.1002/adfm.201706213.

[5] Ge W Y, Zhang P F, Zhang X M, et al. Amorphous alumina: a bright red matrix for flexible and transparent anti-counterfeiting[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(30): 10220-10226. DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c02541.

[6] Ko J, Ma K, Joung J F, et al. Ligand-assisted direct photolithography of perovskite nanocrystals encapsulated with multifunctional polymer ligands for stable, full-colored, high-resolution displays[J]. Nano Letters, 2021, 21(5): 2288-2295. DOI: 10.1021/acs.nanolett.1c00134.

[7] Wang L, Liu G S, Wang Y C, et al. Transfer printing for fabrication of flexible RGB color e-paper[J]. Journal of the Society for Information Display, 2017, 25(6): 384-390. DOI: 10.1002/jsid.562.

[8] Lu X H, Li Z. Patterned microarrays or nanoscale assemblies for optical sensing of biomarkers[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2024, 179: 117873. DOI: 10.1016/j.trac.2024.117873.

[9] Chen X, He T, Jiang H W, et al. Screen-printing fabrication of electrowetting displays based on poly(imide siloxane) and polyimide[J]. Displays, 2015, 37: 79-85. DOI: 10.1016/j.displa.2014.09.003.

[10] Li D, Yang Y J, Yang J, et al. Completely aqueous processable stimulus responsive organic room temperature phosphorescence materials with tunable afterglow color[J]. Nature Communications, 2022, 13: 347. DOI: 10.1038/s41467-022-28011-6.

[11] Zang H M, Lin C, Du H, et al. Electrophoretic display comprising black, white, red, and yellow particles[J]. Journal of the Society for Information Display, 2022, 30(5): 387-394. DOI: 10.1002/jsid.1121.

[12] Wang M, Jiang K K, Gao Y F, et al. A facile fabrication of conjugated fluorescent nanoparticles and micro-scale patterned encryption via high resolution inkjet printing[J]. Nanoscale, 2021, 13(34): 14337-14345. DOI: 10.1039/d1nr03062k.

[13] Riexinger J, Caganek T, Wang X Z, et al. High-resolution patterned delivery of chemical signals from 3D-printed picoliter droplet networks[J]. Advanced Materials, 2025, 37(28): 2412292. DOI: 10.1002/adma.202412292.

[14] Liu Z H, Huang J, Li Y J, et al. Synergistic physics-data-driven cross-scale optimization of dielectric properties in multimaterial inkjet printing[J]. Additive Manufacturing, 2025, 109: 104845. DOI: 10.1016/j.addma.2025.104845.

[15] Jia S Q, Tang H D, Ma J R, et al. High performance inkjet-printed quantum-dot light-emitting diodes with high operational stability[J]. Advanced Optical Materials, 2021, 9(22): 2101069. DOI: 10.1002/adom.202101069.

[16] Long Z S, Li H J, Cao Q L, et al. Large-scale synthesis of perovskite quantum dots and their application to inkjet-printed highly stable microarray[J]. Small, 2025, 21(15): 2410935. DOI: 10.1002/smll.202410935.

[17] Paul A A, Kryukov O, Bandela A K, et al. Development of covalently functionalized alginate-pyrrole and polypyrrole-alginate nanocomposites as 3D printable electroconductive bioinks[J]. Materials, 2025, 18(13): 3120. DOI: 10.3390/ma18133120.

[18] Li J S, Tan Q H, Li J Y, et al. Helical coassembly enables full-color efficient circularly polarized light emission from carbon dots with high dissymmetry factors[J]. Science Advances, 2025, 11(20): eadt8219. DOI: 10.1126/sciadv.adt8219.

[19] Zhang T L, Zhao C X, Liu Z J, et al. Reversible acid-base responsive fluorescence changes of solutions and crystals based on anthracenyl pyridyl derivatives[J]. ChemPhotoChem, 2023, 7(11): e202300194. DOI: 10.1002/cptc.202300194.

[20] Hazra N, Paul S, Hazra S, et al. An aggregation-induced change in the fluorescence of carbon dots: naked eye water detection in a selective organic solvent[J]. ChemistrySelect, 2023, 8(28): e202301260. DOI: 10.1002/slct.202301260.

[21] Sun Z C, Xu Z J, Wu P C, et al. Dual-responsive ultrathin polymersomes with reversible transitions on acidochromism and fluorochromism performances for multiple information encryption[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(30): e202507852. DOI: 10.1002/anie.202507852.

[22] Duffy C R E, Zhang R, How S E, et al. A high-throughput polymer microarray approach for identifying defined substrates

for mesenchymal stem cells[J].Biomaterials Science,2014,2(11):1683-1692.DOI:10.1039/c4bm00112e.

[23] Gong J J,Venkateswaran S,Tanner M G,et al.Polymer microarrays for the discovery and optimization of robust optical-fiber-based pH sensors[J].ACS Combinatorial Science,2019,21(5):417-424.DOI:10.1021/acscombsci.9b00031.

[24] Xia H Y,Ding Y G,Gong J J,et al.Programmable and flexible fluorochromic polymer microarrays for information storage[J].ACS Applied Materials & Interfaces,2022,14(23):27107-27117.DOI:10.1021/acsami.2c02242.

[25] Xia H Y,Loan T,Santra M,et al.Multiplexed stimuli-responsive molecules for high-security anti-counterfeiting applications[J].Journal of Materials Chemistry C,2023,11(12):4164-4170.DOI:10.1039/d2tc05404c.

[26] Gong J J,Tanner M G,Venkateswaran S,et al.A hydrogel-based optical fibre fluorescent pH sensor for observing lung tumor tissue acidity[J].Analytica Chimica Acta,2020,1134:136-143.DOI:10.1016/j.aca.2020.07.063.

[27] Wang G R,Duan Z Q,Sheng Y,et al.Tuning the emission properties of a fluorescent polymer using a polymer microarray approach-identification of an optothermo responsive polymer[J].Chemical Communications,2016,52(69):10521-10524.DOI:10.1039/c6cc04657f.

[28] Zhang R,Liberski A,Sanchez-Martin R,et al.Microarrays of over 2 000 hydrogels-identification of substrates for cellular trapping and thermally triggered release[J].Biomaterials,2009,30(31):6193-6201.DOI:10.1016/j.biomaterials.2009.07.055.

[29] 吴雨晨,陈浩,朱良宇,等.丙烯酰胺和 *N*,*N*-二甲基丙烯酰胺反相乳液共聚动力学[J].功能高分子学报,2024,37(4):332-337.DOI:10.14133/j.cnki.1008-9357.20240319003.
Wu Yuchen,Chen Hao,Zhu Liangyu,et al.Kinetics of inverse emulsion copolymerization of acrylamide and *N*,*N*-dimethylacrylamide[J].Journal of Functional Polymers,2024,37(4):332-337.

[30] 李雅欣,谢俊龙,李成豪,等.紫外光固化 PAA-PAM 共聚水凝胶的制备及性能研究[J].中国塑料,2025,39(7):22-27.DOI:10.19491/j.issn.1001-9278.2025.07.005.
Li Yaxin,Xie Junlong,Li Chenghao,et al.Preparation and properties of UV-curable PAA-PAM copolymer hydrogels[J].China Plastics,2025,39(7):22-27.

[31] Cao X,Lv R L,Wei Y.Cationic carbon dot reinforced highly tensile,tough,dehydration resistant polyelectrolyte hydrogels with fluorescence for flexible sensing and information anti-counterfeiting[J].Small,2025,21(29):2501531.DOI:10.1002/smll.202501531.

[32] Wang Y Y,Wu S G.High-performance green fluorescent carbon dots:synthesis,properties,and applications in temperature sensing,and information anti-counterfeiting[J].Materials Science and Engineering:B,2025,319:118355.DOI:10.1016/j.mseb.2025.118355.

(责任编辑　张　会)