http://pmse.scu.edu.cn

激光诱导双激发波长聚合物磷光材料的制备与性能

蒋柄森，高俊涵，赵怀宇，冯金，周涛

（先进高分子材料全国重点实验室（四川大学） 四川大学高分子研究所，四川 成都 610065）

摘要：为了实现聚合物磷光体系的多激发响应和磷光图案的后期写入，本研究提出了一种利用二氧化碳（CO_2）激光诱导双激发波长室温磷光（RTP）材料的新策略。以二苯并-24-冠-8 醚（CE）掺杂的聚丙烯酰胺（PAAm）水凝胶为基体，初始材料仅在 280 nm 紫外激发下表现出磷光发射。三维磷光光谱分析证明，经 9.3 μm CO_2激光辐照后实现了双激发波长磷光特性。在 365 nm 紫外光激发下，激光辐照区域可产生寿命为 126 ms 的磷光；在 280 nm 紫外光激发下，辐照区域背面与未辐照区域的磷光寿命分别为 336 ms 和 296 ms。结合傅里叶变换红外光谱和 X 射线光电子能谱分析，结果表明 CO_2激光的光热作用促使 PAAm 中酰胺基团发生脱氨反应生成酰亚胺结构，从而降低激发能级，实现激发波长红移。该策略具有简便、可扩展性强等优势，所构筑的动态时间分辨磷光材料在信息加密及多级防伪等领域展现出良好应用前景。

关键词：水凝胶；激光直写；二氧化碳激光；双波长激发磷光

聚合物室温磷光（Room-temperature phosphorescence, RTP）材料因其长寿命的发光特性，在防伪、信息存储及可编程显示等领域展现出重要应用潜力[1, 2]。相较于传统无机磷光体及含重原子的有机发光体系，聚合物 RTP 材料具有柔性好、可加工性强及易于大面积制备等优势[3]。然而，由于三重态激子易受聚合物链段运动及氧猝灭影响，导致其发光效率和稳定性受限。现有策略多依赖分子设计或结构限域来抑制非辐射衰减，但通常在材料制备阶段即固定发光结构，难以兼顾发光性能与后期可调控能力。

近年来，“非典型发光化合物的簇聚诱导发光”概念为聚合物发光提供了新思路。含羰基、酰胺基等杂原子结构在聚集条件下可通过空间电子相互作用形成团簇激发态，从而实现无需大π共轭结构的发光行为[4, 5]。对于聚合物 RTP 材料，这类团簇不仅可通过刚性环境抑制非辐射衰减，还能通过增强自旋-轨道耦合促进三重态的形成与稳定。然而，该类发光高度依赖局部微结构，其性能调控仍主要局限于材料制备阶段，对后期空间结构与发光行为的调控能力不足，限制了其在信息编码与多级光学响应中的应用。

以冠醚（CE）掺杂聚丙烯酰胺水凝胶（CE-PAAm）为代表的体系表明，通过聚合过程诱导结晶实现链段限域与羰基团簇化，可获得 RTP 发光[5]。这一策略验证了结晶限域在稳定三重态中的关键作用，但仍存在明显局限：其一，激发通常依赖深紫外光（250-280 nm），实际应用中兼容性较差；其二，发光结构往往在材料合成阶段即被固定，难以实现后期可编程写入及多级信息输出。因此，

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0136
收稿日期：2026-03-26
基金项目：国家自然科学基金面上项目(52573230)
通讯联系人：周涛，教授，主要从事高分子激光加工研究，E-mail: zhoutaopoly@scu.edu.cn

开发一种能够在聚合物材料上实现发光微结构局部重构与激发模式调节的新策略，对于拓展聚合物RTP体系的应用具有重要意义。

激光加工技术凭借非接触式加工、高精度和绿色环保等优势，为局域物理化学微结构的重构提供了有效手段[6, 7]。然而，针对聚合物RTP体系，通过激光诱导分子结构重构以实现多激发响应的研究仍较为匮乏。本文提出利用9.3 μm 二氧化碳（CO_2）激光对CE-PAAm水凝胶进行局部辐照，实现双激发波长磷光材料的制备。结果表明，激光辐照区域在365 nm激发下产生显著绿色余辉，同时保留280 nm激发响应，表现出双激发特性。机理研究表明，通过激光的光热效应诱导 PAAm中酰胺基团发生脱氨反应生成酰亚胺基团，使内部网络交联程度增加，进而提高了共轭效应，实现了激发红移及磷光增强。此外，通过调节激光功率可对磷光寿命进行调控，实现时间维度编码。本工作实现了激光诱导双激发波长聚合物磷光材料的制备，为多激发、多寿命室温磷光材料的设计提供了新方法，在信息加密与防伪领域具有潜在应用价值。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二苯并-24-冠-8-醚（CE）：98%，上海皓鸿生物有限公司（中国）；丙烯酰胺：99%，成都科隆化工有限公司（中国）；N,N'-亚甲基双丙烯酰胺，分析纯，上海麦克林生化科技股份有限公司（中国）；过硫酸铵，分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司（中国）；去离子水，自制；

CO_2激光加工系统，BK-C30F，上海标克光电科技有限公司（中国）；一体式超纯水机，PCJ-20，成都品成科技有限公司（中国）；超声清洗机，SB-800D，宁波新芝生物科技有限公司（中国）；真空烘箱，DZF，上海一恒科学仪器有限公司（中国）；稳态-瞬态近红外显微荧光光谱仪，Fluorolog-3，HORIBA公司（日本）；X射线衍射仪，UItima IV，理学公司（日本）；紫外-可见光-近红外光谱仪，Shimadzu UV3600，岛津公司（日本）；傅里叶变换红外光谱仪，Nicolet iS50，赛默飞世尔科技公司（美国）；X-射线光电子能谱仪，XASAM 800，克拉托斯分析有限公司（英国）。

1.2 实验过程

1.2.1 CE-PAAm 水凝胶的制备：掺杂二苯并-24-冠-8-醚（Crown ether，CE）粉末的聚丙烯酰胺（PAAm）水凝胶（CE含量约为1.20 wt. %）通过热引发自由基聚合制备。在500 ml烧杯中加入0.2 g CE、14 g丙烯酰胺和0.4 g N,N'-亚甲基双丙烯酰胺，并加入20 g去离子水，在80°C下加热30 min，确保固体完全溶解。随后，将所得前聚体溶液缓慢冷却至室温。在25 °C环境温度下，继续加入0.2 g过硫酸铵（APS）作为热引发剂，并搅拌至完全溶解，随后进行超声处理确保APS均匀分散。最后，将溶液倒入圆形培养皿（d = 5 cm）中，并置于真空烘箱固化2 h，真空度(-0.08 MPa), 温度为65°C，最终制得直径5 cm，厚度2 mm的白色半透样片。

1.2.2 激光辐照制备双激发波长磷光材料：采用脉冲式CO_2激光系统（BK-C30F，λ = 9.3 μm，最大功率30 W）对制得的CE-PAAm水凝胶进行激光直写（Laser Direct Writing, LDW），以构建多种呈现室温磷光的图案，未经激光辐照水凝胶、激光辐照水凝胶正面、激光辐照水凝胶背面实物图分别

如 Fig.1(a~c)所示。激光扫描速度为 200 mm/s。为研究磷光对激光功率的依赖性，在激光扫描过程中设置了不同的功率梯度，分别为 6 W、10.5 W、15 W、19.5 W 和 24 W。

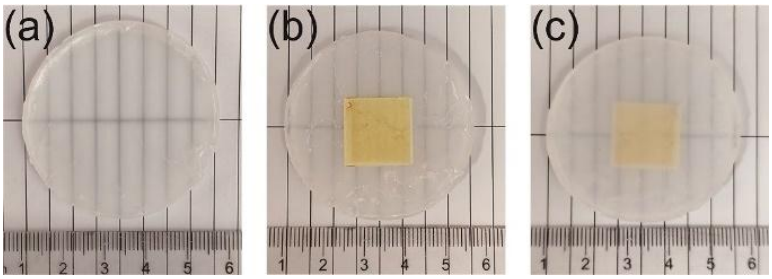


Fig. 1　Photos of (a) CE-PAAm gel, (b) laser-irradiated gel and (c) backside of laser-irradiated gel

1.3　测试与表征

1.3.1　*磷光物理特性分析*：使用稳态-瞬态近红外显微荧光光谱仪对激光辐照前后 CE-PAAm 水凝胶进行磷光强度、寿命及三维磷光谱图的表征测试。其中，磷光强度、寿命谱图设定的激发波长为 280 nm 和 365 nm。

1.3.2　*X 射线衍射分析*：利用 X 射线衍射仪（XRD）在 40 kV 的加速电压和 40 mA 的加速电流下，使用 Cu Kα辐射（λ = 0.15418 nm）单色器，对激光辐照前后 CE-PAAm 水凝胶表面进行测试。2θ范围在 5-90°，步长为 0.02°。

1.3.3　*紫外-可见-近红外分析*：采用紫外-可见光-近红外光谱仪（UV-vis-NIR）对激光标记前后的 CE-PAAm 水凝胶进行吸收光谱测试，扫描范围是 200~2000 nm。

1.3.4　*傅里叶变换红外光谱分析*：采用傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）对聚合物材料及经激光辐照技术处理后的样品进行表征。工作模式为 ATR 反射法，分辨率为 4 cm^{-1}，扫描次数 20 次。

1.3.5　*X 射线光电子能谱分析*：利用配备有单色 Al Kα消色差 X 射线光源(hν = 1486.6 eV)的 X 射线光电子能谱仪（XPS）对激光标记前后的 CE-PAAm 水凝胶进行测试，获取激光扫描前后的元素变化。

2　结果与讨论

2.1　激光辐照前后复合水凝胶光物理性质

纯二苯并-24-冠-8 醚（CE）、PAAm 凝胶、激光辐照前后的 CE-PAAm 水凝胶样品在 365 nm 和 280 nm 两种紫外光激发下的磷光现象分别如 Fig.2(a)和(b)所示。在 365 nm 的激发波长下，纯 CE、PAAm 以及未经激光辐照的 CE-PAAm 水凝胶在激发态下均呈现出蓝色或浅蓝色稳态荧光；然而，在撤去激发光源后，上述三种对照组样品均未观测到任何余辉（磷光）现象。相比之下，经过激光辐照的 CE-PAAm 凝胶在发光行为上表现出显著差异。在撤去 365 nm 激发光源后，该激光辐照区域的正表面显现出强烈的绿色长余辉，肉眼可观测的余辉持续时间达 2.4 s，说明激光辐照在 CE-PAAm 水凝胶表面引入了新磷光发光通道。值得注意的是，该样品的背光面亦呈现出同步激活特征，在 365 nm 紫外光激发下观察到了与正表面特征一致、持续时间同为 2.4 s 的绿色余辉。而在去除正面激光辐照区域后，背面 365 nm 激发波长下的绿色磷光消失，证明背面的绿色磷光来源于激光辐照后的

正面区域。由于水凝胶白色偏透明，所以可在背面观察到 365 nm 下的磷光现象。

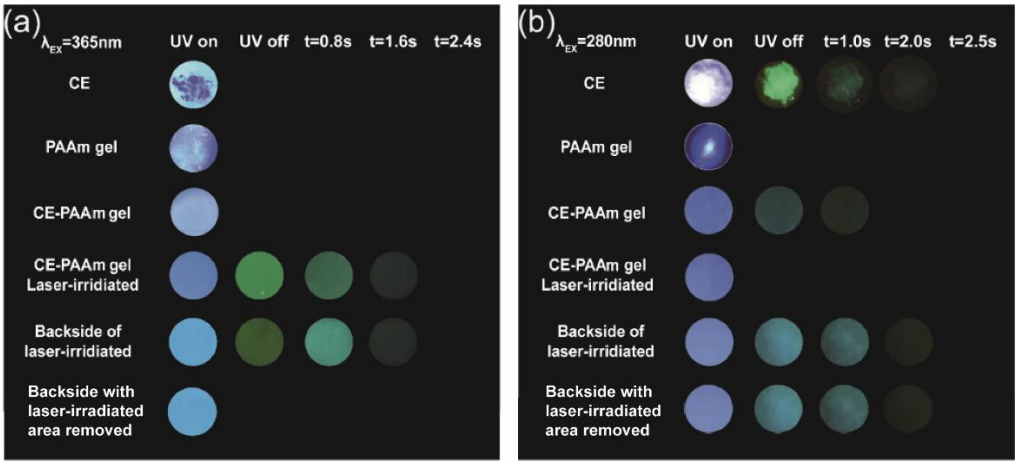


Fig. 2　Photographs of CE, PAAm gel, CE-PAAm gel, laser-irradiated area, backside of laser-irradiated area and backside with laser-irradiated area removed under (a) 365 nm and (b) 280 nm UV irradiation and after turning off the UV lamp

当激发波长为 280 nm 时，样品的发光行为发生改变。CE 粉末在该波长激发下展现出高强度的荧光发射，并在撤去光源后伴随强烈的绿色长余辉（持续约 2.5 s）；未经辐照的 CE-PAAm 凝胶在光源关闭后，同样观测到了持续约 1.0 s 的蓝绿色短余辉。对于经激光辐照的 CE-PAAm 凝胶样品，其正表面在撤去 280 nm 激发光后，余辉现象完全消失。这表明经过激光辐照后的区域失去了 280 nm 左右的短波长磷光发射特征。而该样品的背光面在相同激发与观测条件下，依然保留了明显的蓝绿色余辉，持续时间可达 2.0 s，表明激光辐照区域背面仍然保留了短波激发下的磷光发射通道。

为了进一步阐明 CE-PAAm 水凝胶与纯 CE 晶体在发光机制上的本质差异，对其在不同激发波长（240 nm-280 nm）下的磷光光谱进行了对比表征。如 Fig.3(b)所示，随着激发波长由 240 nm 递增至 280 nm，纯 CE 粉末的磷光发射峰位（约 520 nm 处）保持高度重合，并未发生明显的偏移。这种典型的激发波长非依赖性特征表明，纯 CE 粉末晶格内分子排列高度有序，体系内存在单一且稳定的激发态能级，其发光行为源于激发态激子弛豫至同一最低激发态后的辐射跃迁。

将 CE 引入 PAAm 凝胶网络后，其发光行为发生了显著改变。如 Fig.3(a)所示，CE-PAAm 水凝胶的光谱表现出强烈的激发波长依赖性。伴随激发波长由 260 nm 红移至 280 nm 时，发射光谱发生了显著红移（峰值移至 460-480 nm 区域）。该激发波长响应行为是典型的簇聚诱导发光特征：已有研究表明，CE 对 PAAm 链段存在物理限域作用，进而诱导 PAAm 形成具有多重尺寸和构象的羰基团簇[5]。由于不同聚集程度的羰基团簇具备连续分布的能级结构，入射光会选择性地激发与其能量相匹配的特定团簇。同时，CE-PAAm 水凝胶和 CE 磷光发射波长也存在明显差异，证明了水凝胶在 280nm 激发波长下的磷光现象不是源于 CE，而是 PAAm 内部的羰基团簇结构。

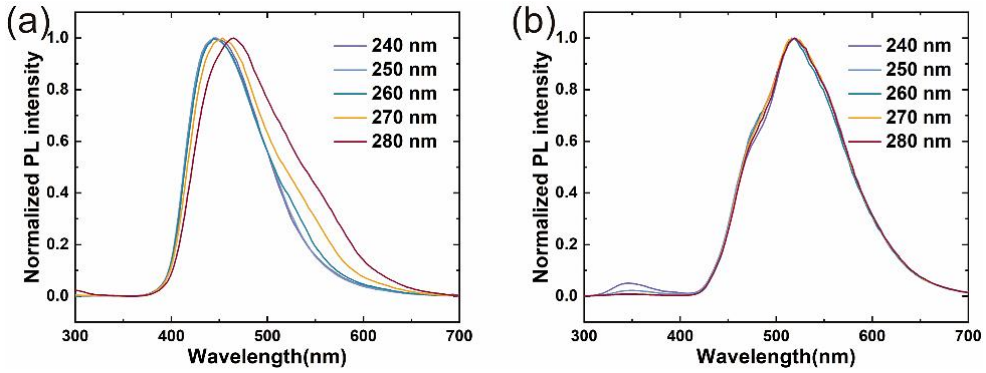


Fig. 3　Excitation-dependent phosphorescence spectra of (a) CE-PAAm gel and (b) CE crystal at room temperature

为了直观揭示激光辐照前后材料发光特性的演变，对未激光辐照样品和激光辐照区域背面进行了三维磷光激发-发射光谱表征。如 Fig.4(a)所示，未辐照区域呈现出单一的有效激发波段，仅在 260-310 nm 的短波长紫外区间内表现出磷光发射响应。这归因于体系内由空间限域的羰基簇主导的本征发光通道。然而，Fig.4(b)中激光辐照区域背面的三维光谱则展现出两个截然不同的高强度发光中心。该区域不仅保留了原有的 280-295 nm 短波长激发窗口，且在 350-400 nm 的近紫外区间成功激活了一个全新的长波长激发窗口。三维磷光光谱证明了该材料具有双波长激发磷光性能。

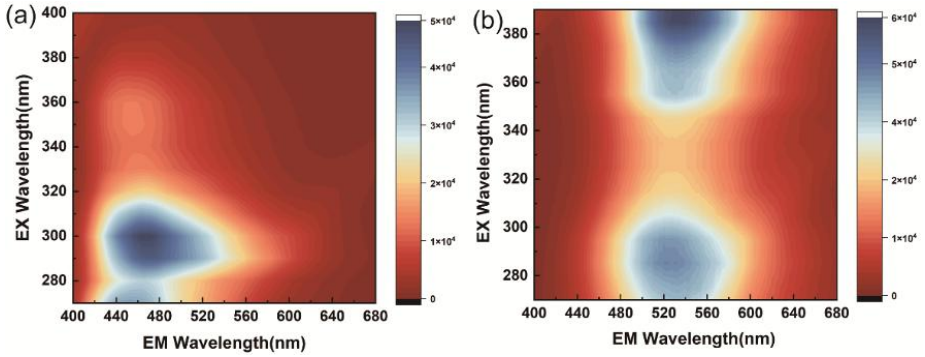


Fig. 4　Three-dimensional phosphorescence spectrum of different areas: (a) laser-unirradiated area; (b) backside of laser-irradiated area

通过对样品的瞬时发射光谱和延迟发射光谱进行表征与对比，进一步探明材料在不同波长激发下的荧光与磷光发光行为。如 Fig.5(a)和(b)所示，在 280 nm 紫外光激发下，未辐照区域与激光辐照区域背面展现出高度一致的发光特征：两者均在 310 nm 附近呈现瞬态紫外荧光峰，并伴随中心位于 450-480 nm 的宽幅蓝绿光延迟磷光带。这表明，由聚合物网络中空间限域效应形成的“羰基簇”所主导的短波长本征发光通道（280 nm 激发）在激光辐照后得以有效保留。

当激发波长切换至 365 nm 时，两者的发光行为出现显著差异。如 Fig.5(c)所示，激光未辐照区域在 365 nm 波长激发下磷光现象极其微弱。相比之下，激光辐照区域在 365 nm 激发下激活了全新的发光路径：其荧光光谱峰位于约 480 nm 处，而延迟磷光光谱则呈现出中心位于 528 nm 的强效绿光发射带(Fig.5(d))。该绿色磷光带较同等激发条件下的荧光最大发射峰发生了显著红移（约 50 nm），证实了其源于激发态能量经系间窜越（ISC）后的三重态辐射跃迁。

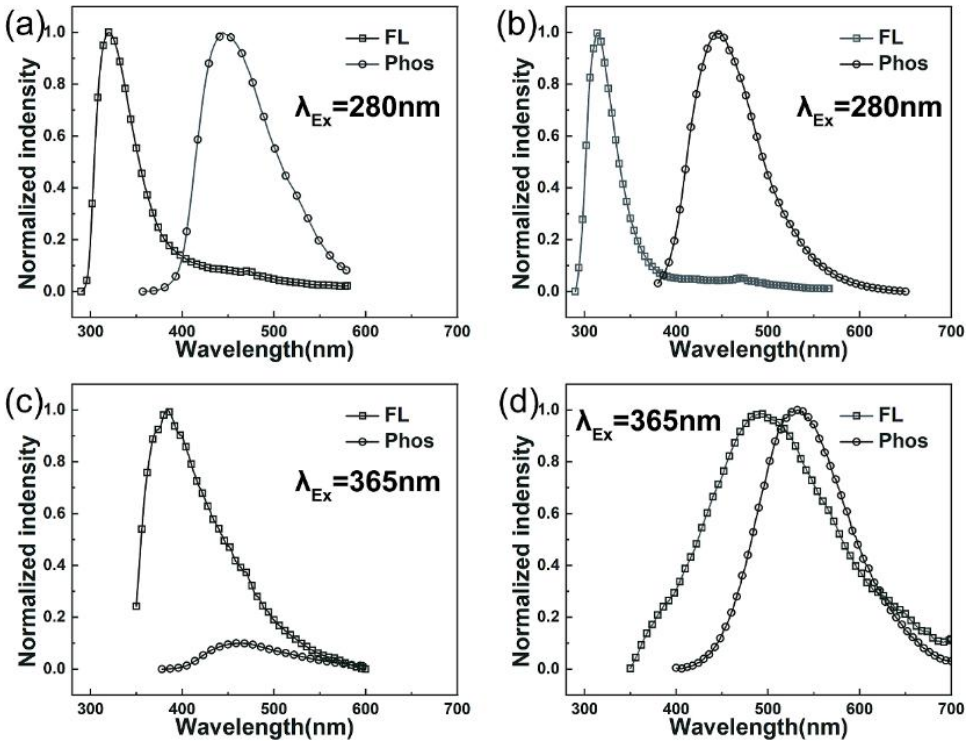


Fig. 5 Photoluminescence (PL) spectrum of two different areas under different excitation wavelength: (a) laser-unirradiated area, λ_{Ex}=280 nm; (b) backside of laser-irradiated area, λ_{Ex}=280 nm; (c) laser-unirradiated area, λ_{Ex}=365 nm; (d) laser-irradiated area, λ_{Ex}=365 nm

为了定量评估激光辐照前后材料室温磷光（RTP）性能的变化，对样品进行了磷光发射光谱及相应的磷光寿命衰减曲线表征。如 Fig.6(a)和(b)所示，在 280 nm 短波长紫外光激发下，未辐照与激光辐照区域背面均表现出明显的磷光发射。其中，未辐照样品的磷光寿命为 296 ms。激光辐照后，辐照区域背面在该激发通道下的磷光寿命为 336 ms。这一结果表明，激光辐照区域背面的高能激发通道没有被 CO_2 激光破坏。

由 Fig.6(c)和(d)可见，未辐照样品在 365 nm 紫外光激发下的磷光强度极微弱，且寿命仅为 60 ms，证实了本征羰基簇无法被低能光子有效激发。相比之下，激光辐照区域在 365 nm 紫外光激发下不仅激发出峰值位于约 530 nm 处的强效绿色磷光，其发光寿命也大幅延长至 126 ms。磷光强度的显著增加和磷光寿命的成倍延长证明 CO_2 激光诱导成功激活了低能吸收通道，最终实现了优异的双波长激发 RTP 性能。

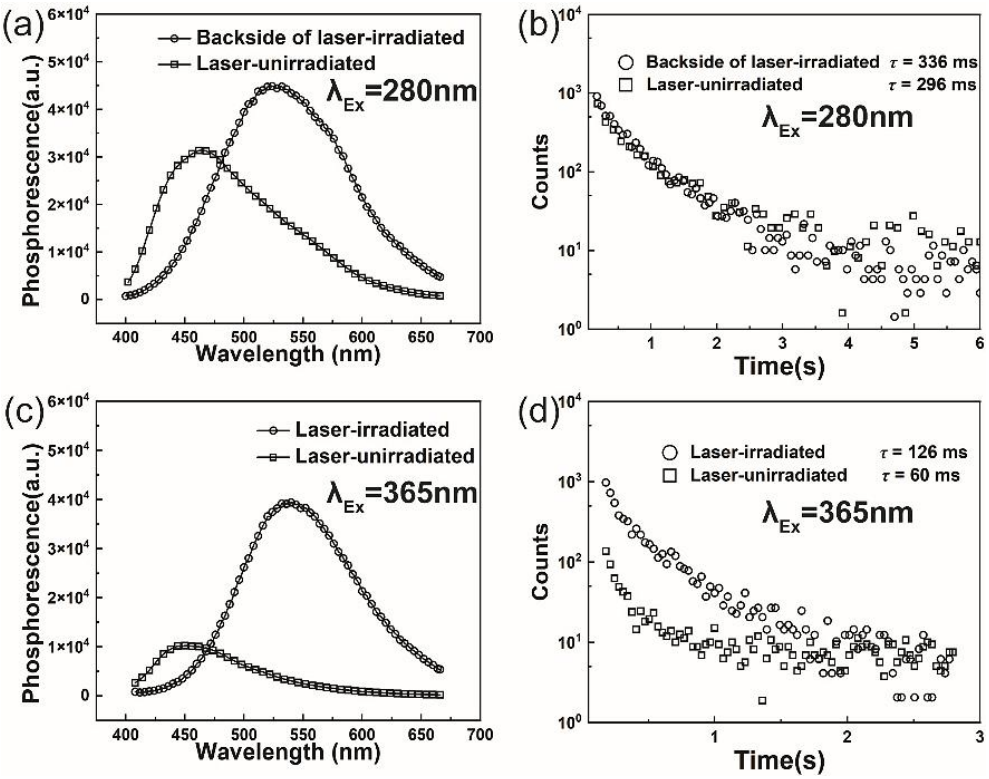


Fig. 6 (a) Phosphorescence spectra of two different areas, λ_{Ex}=365 nm; (b) phosphorescence lifetime spectra of two different areas, λ_{Ex}=365 nm; (c) phosphorescence spectra of two different areas, λ_{Ex}=280 nm; (d) phosphorescence lifetime spectra of two different areas, λ_{Ex}=280 nm

2.2 激光辐照前后结构

为了探究激光辐照前后材料微观结晶结构的变化，对样品进行了 X 射线衍射（XRD）表征，结果如 Fig.7(a)所示。纯二苯并-24-冠-8 醚（CE）在 2θ约为 10°和 20°处展现出尖锐的强衍射峰，表明其具有高度有序的结晶结构。对于未激光辐照的 CE-PAAm 水凝胶，其 XRD 曲线在呈现非晶态聚合物网络典型宽峰的同时，清晰地叠加了 CE（约为 10°和 20°）的特征峰，证实了 CE 晶体粉末成功分散于非晶态基体中。然而，经过激光辐照后，原本归属于 CE 的尖锐衍射峰完全消失，整体转变为宽泛的非晶衍射峰。这一显著的结构变化直接证明了激光的光热效应破坏了原有的 CE 结晶区，导致体系由局部结晶状态转变为高度无序的全非晶态结构。为了进一步阐明激光辐照前后材料激发通道的变化，对各样品进行了紫外-可见（UV-Vis）吸收光谱表征(Fig.7(b))。结果显示，纯 CE 的吸收带主要位于 250 nm 以下的深紫外区域，同时在 280 nm 附近也表现出明显的吸收特征，而未受激光辐照的 CE-PAAm 水凝胶与表现出相似的激发窗口，结合 Fig.3(a)可知这对应于材料在初始状态下由羰基簇主导的本征高能激发通道。然而，经过 CO_2激光辐照后，复合水凝胶的吸收光谱发生了显著的红移与宽化。辐照区域背面不仅保留了 280 nm 附近的本征吸收，还在 350 至 400 nm 的近紫外区域衍生出一个宽泛的新吸收窗口（涵盖 365 nm 波段）,这种新增的低能吸收窗口激活了新的激发通道，从而使该材料在 365 nm 紫外光激发下实现室温磷光。

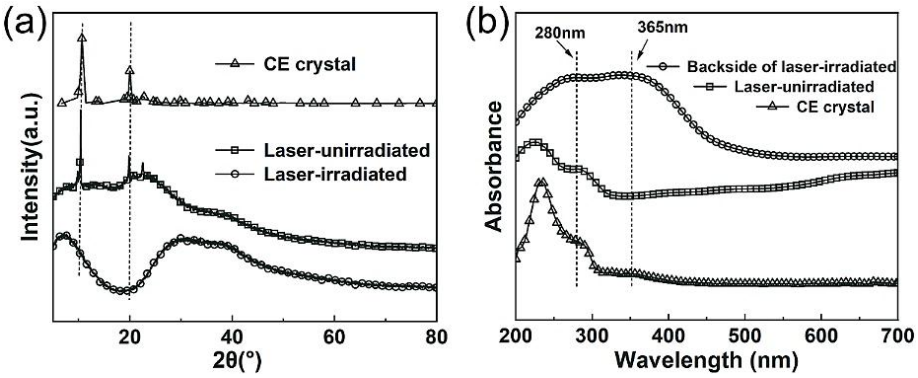


Fig. 7　(a) X-ray diffraction spectra of CE crystal and CE-PAAm; (b) UV-visible spectra of CE crystal and CE-PAAm

为了深入揭示激光辐照诱导材料发光性质转变的微观分子机制，采集了样品在激光辐照前后的傅里叶变换红外（FTIR）光谱。由 Fig.8(a)可见，对于未激光辐照的 PAAm，1656 cm^{-1}和 1620 cm^{-1}处的峰分别归属于酰胺中 C=O 的伸缩振动（酰胺 I 带）与酰胺中 N-H 的弯曲振动（酰胺 II 带），3500-3200 cm^{-1}处的宽峰为 N-H/O-H 伸缩振动吸收带。经过激光辐照后，表层区域的化学结构发生了变化，出现多个新特征峰： 1700 cm^{-1}处的吸收峰是典型的酰亚胺中 C=O 的伸缩振动（酰胺 I 带）；而且酰胺中 N-H 的弯曲振动（1620 cm^{-1}）的强度明显减弱。此外，新出现的 1376 cm^{-1}和的 1207 cm^{-1}处的新峰分别归属于酰亚胺骨架中 C-N 的伸缩振动以及 C-N-C 的不对称伸缩振动[8]。红外光谱证明了 PAAm 中酰胺基团在 CO_2 激光辐照后减少并生成了酰亚胺基团。已有研究表明，PAAm 在高温热解过程中酰胺基团易发生分子间或分子内脱氨现象，并形成环状酰亚胺基团[9]。

同时对比了激光辐照区域的背面与未辐照区域的光谱。Fig.8(b)显示，背面的光谱特征（包括 3500-3200 cm^{-1}的 N-H/O-H 峰和 1656 cm^{-1} 附近的酰胺羰基峰）与未辐照样品几乎完全一致，且并未出现 1700 cm^{-1}、1376 cm^{-1}、1207 cm^{-1}等表明热降解的特征峰。这表明，激光辐照区域背面没有发生明显的化学变化。红外光谱结果表明 CO_2 激光的光热作用使复合水凝胶发生局部高温热解，导致 PAAm 中的酰胺基团减少，并生成环状酰亚胺。环状酰亚胺的形成使复合水凝胶内部网络交联程度增加，进而提高了共轭效应，实现了激发红移及磷光增强。

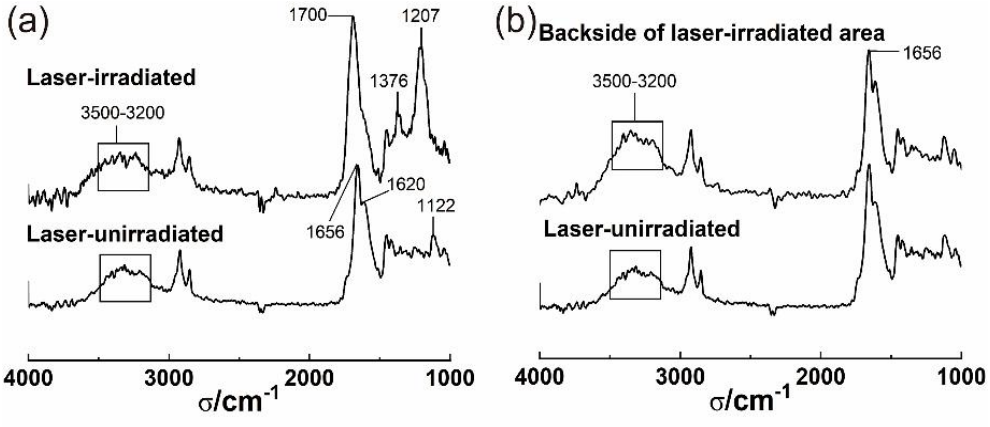


Fig. 8　FT-IR spectra of different areas: (a) laser-irradiated area and laser-unirradiated area; (b) backside of laser-irradiated area and laser-unirradiated area

采用高分辨 X 射线光电子能谱（XPS）对激光辐照前后的样品进行了表征(Fig.9)。在激光辐照前的 C1s 高分辨谱图中，样品拟合出三个典型的高斯-洛伦兹特征峰，分别归属于 284.8 eV 的 C-H/C-C 键、286.1 eV 的 C-O/C-N 键以及 287.7-287.8 eV 的 C=O 键(Fig.9(a))。对比发现，经过激光辐照后，C-O/C-N 峰的相对强度呈现出增加的趋势(Fig.9(b))。这一变化在 O1s 谱图中得到了印证：代表 C-O 键的 533.2 eV 组分峰在激光辐照后相对面积显著增大。N1s 谱图则为新发光单元的形成提供了最直接证据。在未激光辐照区，N1s 谱图呈现出高度对称的单一宽峰，峰位定位于 399.9 eV，这是典型的酰胺氮（N-H，-$CONH_2$）的特征结合能(Fig.9(a))。然而，在激光辐照区域，N1s 谱图在 400.7 eV 处出现了一个显著的新特征峰（C-N-C）[10]。这表明激光辐照后生成了酰亚胺基团（-CO-N-CO-），与红外光谱的结果一致(Fig.9(b))。上述结果表明激光诱导生成的酰亚胺基团成为了新的磷光发光中心，可在 365 nm 紫外光激发下产生磷光。

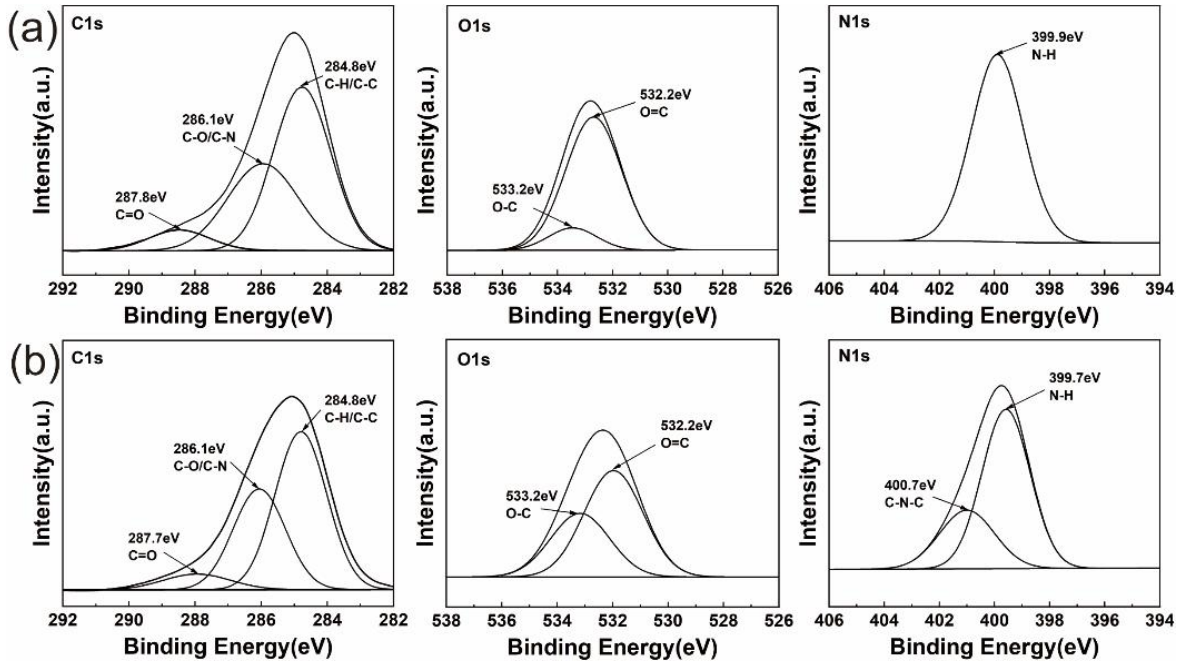


Fig. 9 (a) C 1s, O 1s and N 1s spectra of laser-unirradiated area; (b) C 1s, O 1s and N 1s spectra of laser-irradiated area

2.3 激光功率对双波长激发磷光现象的影响及磷光材料应用

通过测试不同激光功率（6 ~24 W）辐照样品的磷光发射光谱及其寿命衰减曲线，探究了激光功率对材料双波长激发室温磷光（RTP）性能的调控规律。随着激光功率从 6 W 增加至 24 W，280 nm 激发下的磷光强度表现出先轻微波动后略有下降的趋势，但这并未彻底淬灭其发光。同时，测得其磷光寿命在 288 ms 至 384 ms 之间，并未呈现出显著的功率依赖性。这表明，主导 280 nm 激发通道的“羰基簇”主要位于受激光影响较小的样品内部或底层，因此表现出对表面激光加工参数相对不敏感的特性。相反，在 365 nm 激发下，材料的磷光性能表现出高度的激光功率依赖性。随着激光功率的增加，365 nm 激发磷光强度呈现出逐渐下降的趋势。这可能由于过高的光热能量导致表面网络过度交联或部分碳化，进而引发自淬灭效应。与之形成鲜明对比的是，其磷光寿命却随着激光功率的增大呈现出显著的单调递增趋势（由 6 W 时的 91 ms 稳步延长至 24 W 时的 126 ms）。这种寿命的

延长可归因于同时高功率激光导致了更为彻底的水分脱除，从而更有效地屏蔽了氧气和水分对三重态激子的非辐射淬灭。

利用上述聚合物室温磷光（RTP）性质受激光参数调控的特性，设计了具有时间分辨域的动态数字防伪标签，进一步验证了激光参数对磷光长余辉寿命的调控，凸显了激光诱导磷光在可编程信息加密方面的应用前景（Fig.10）。“8888”数字中的每个部分分别使用该部分颜色对应激光功率进行加工。在激光辐照后，使用 365 nm UV 手电筒对水凝胶进行照射，并拍摄记录手电筒关闭后的磷光现象。图中显示：在 365 nm 紫外光下可见初始数字标签“8888”，在 1.4 s 后余辉转变为二级标签“P0A7”，并在 2.0 s 后进一步演化为三级标签“F0H”。这种随时间变化的加密策略显著提升了信息的隐蔽性。

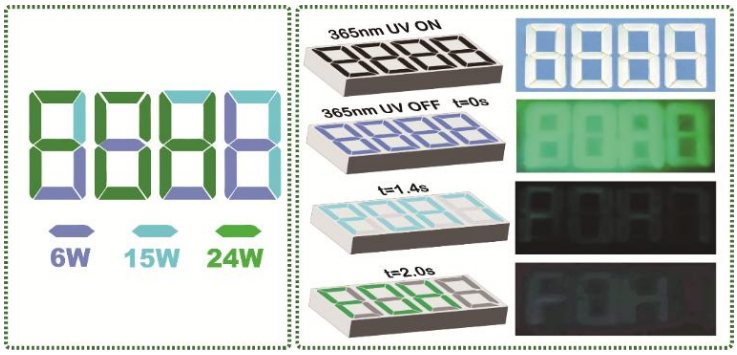


Fig. 10　Preparation of a digital password label

3　结论

本文提出并验证了一种简便策略，实现了具有双波长激发特性的聚合物磷光现象。基于在 280 nm 激发下产生的磷光——该磷光源于聚合物链在 CE 晶体域空间限域作用下形成的羰基簇——进一步引入 CO_2激光诱导的光热过程，使相邻的酰胺基团发生脱氨反应生成酰亚胺，从而构建分子内酰胺环或分子间酰胺交联体系，增强共轭效应，实现能够在约 365 nm 激发下的磷光发射。所得磷光聚合物材料在两种激发波长下均表现出蓝绿色的余辉发光。

同时，在 365 nm 激发下的磷光强度和寿命可以通过调节激光功率实现调控，这主要归因于激光功率引起的微观结构变化以及由此导致的酰亚胺密度变化。尽管如此，仍有问题尚待深入探索，例如通过激光诱导实现超长余辉、激光实现多色聚合物磷光以及利用不同类型激光实现磷光激活等。该激光诱导双波长可激发磷光策略为信息加密和多级防伪提供了一条新的技术路径。此外，由于该方法合成过程简单、加工速度快，具有良好的规模化应用潜力。

参考文献：

[1] Chen K, Xiong Y, Wang D, et al. A facile strategy for achieving polymeric afterglow materials with wide color-tunability and persistent near-infrared luminescence[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34: 2312883.

[2] Cheng A, Su H, Gu X, et al. Disorder-enhanced charge-transfer-mediated room-temperature phosphorescence in polymer media[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62: e202312627.

[3] Deng J, Liu H, Liu D, et al. Room-temperature phosphorescent tough hydrogels based on ionically crosslinked

nonaromatic polymers[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34: 2308420.

[4] 叶丹锋, 邱伟胜, 王浩, 等. 基于热激活延迟荧光特性的有机室温磷光材料研究进展[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2026, 62(1): 209-216.
Ye D F, Qiu W S, Wang H, et al. Research progress in organic room-temperature phosphorescent materials based on thermally activated delayed fluorescence[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2026, 62(1): 209-216.

[5] Ju H, Zhang H, Hou L X, et al. Polymerization-induced crystallization of dopant molecules: an efficient strategy for room-temperature phosphorescence of hydrogels[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145: 3763-3773.

[6] 赵建祥, 桑顺恒, 闫续中, 等. 激光加工医用聚醚醚酮表面微织构及性能研究[J]. 表面技术, 2026, 55(4): 208-218.
Zhao J X, Sang S H, Yan X Z, et al. Laser processing of medical poly ether ether ketone (PEEK) surface microtextures and their properties[J]. Surface Technology, 2026, 55(4): 208-218.

[7] Luong D X, Yang K, Yoon J, et al. Laser-induced graphene composites as multifunctional surfaces[J]. ACS Nano, 2019, 13: 2579-2586.

[8] Leung W M, Axelson D E, Van Dyke J D. Thermal degradation of polyacrylamide and poly (acrylamide-co-acrylate) [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1987, 25: 1825-1846.

[9] 张东晨, 王方略, 王涛. 聚丙烯酰胺物理与化学降解的研究进展[J]. 选煤技术, 2020, 48(2): 1-5.
Zhang D C, Wang F L, Wang T. Progress of research work on physical and chemical degradation of polyacrylamide[J]. Coal Preparation Technology, 2020, 48(2): 1-5.

[10] Li S, Fan Y, Chen H, et al. Manipulating the triboelectric surface charge density of polymers by low-energy helium ion irradiation/implantation[J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13: 896-907.

Preparation and Properties of Laser-Induced Polymer Phosphorescent Materials with Dual-Wavelength Excitation

Bingsen Jiang, Junhan Gao, Huaiyu Zhao, Jin Feng, Tao Zhou

(*State Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: A novel strategy was proposed to prepare room-temperature phosphorescence (RTP) materials with dual-wavelength excitation using a CO_2 laser, aiming to achieve multi-excitation responsiveness and post-writing of phosphorescent patterns. A polyacrylamide (PAAm) hydrogel doped with dibenzo-24-crown-8 (CE) was employed as the matrix, which initially exhibits phosphorescence only under 280 nm ultraviolet excitation. Three-dimensional phosphorescence spectra confirm that

dual-wavelength excitation RTP is successfully achieved after 9.3 μm CO_2 laser irradiation. Under 365 nm UV excitation, the laser-irradiated region exhibits phosphorescence with a lifetime of 126 ms. Under 280 nm excitation, the phosphorescence lifetimes of the back side of the irradiated region and the non-irradiated region are 336 ms and 296 ms, respectively. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses reveal that the photothermal effect of the CO_2 laser induced the deamination of amide groups in PAAm to form imide structures, thereby reducing the excitation energy level and causing a red shift in the excitation wavelength. This approach offers the advantages of simple processing and strong scalability, and the resulting dynamic time-resolved phosphorescent materials show promising potential in information encryption and multi-level anti-counterfeiting applications.

Keywords: hydrogel; laser direct writing; carbon dioxide laser; dual-wavelength excitable phosphorescence