http://pmse.scu.edu.cn

基于四重氢键作用与热触发相变效应制备动态记忆-遗忘水凝胶

宋雨方，龚立昊，施冬健，东为富，马丕明，张洪吉
（江南大学 化学与材料工程学院 合成与生物胶体教育部重点实验室，江苏 无锡 214122）

摘要：最近模仿大脑制备具有动态记忆-遗忘能力的水凝胶备受关注，然而目前关于此类智能材料的设计策略较为有限。文中基于热触发相变效应与四重氢键作用的协同效应提出了一种制备具有动态记忆-遗忘能力水凝胶的新策略。采用红外光谱、旋转流变仪和紫外可见分光光度计对其进行了结构表征，分析了其动态记忆-遗忘机理。结果表明，四重氢键基序的引入使水凝胶在相变过程中出现明显的相变滞后现象，这种现象对降温速率的依赖性赋予了水凝胶记忆光学特性变化的能力。由于氢键的动态特性，水凝胶经过加热-淬火处理后其光学特性随着时间推移动态变化，表现出动态记忆-遗忘行为。同时，水凝胶的遗忘速度可通过调节四重氢键基序的含量或刺激强度及刺激时长进行调控。基于此，通过改变刺激强度（65/70/75 ℃）或刺激时长（10/20/30 s）分别在单一材料上写入信息，实现了信息的可视化动态显示和顺序遗忘。

关键词：动态记忆-遗忘；四重氢键；相变；可视化；动态显示
中图分类号：TQ427.2+6 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）03-0132-11

传统的智能材料完成编程后[1, 2]，撤去外部刺激其内部可逆相冻结，所编程的形状[3, 4]或颜色[5]得以固定。在没有外界刺激再次触发的情况下，高分子链构象不能实现自发的转变，其形状或颜色长期处于编程后的状态，因此这种记忆效应是静态的。相比之下，生物软组织中的结构则处于动态-非平衡状态，表现出令人着迷的动态演变行为。例如，灵长类动物大脑中负责长期记忆的细胞，在受到刺激时发生突触增生，能将感知的信息记忆下来[6]。然而如若没有进行反复的刺激，在未来的一段时间内突触增生逐渐退化，储存的信息会自发淡化直至完全遗忘[7, 8]。

生物体动态记忆-遗忘的特性为智能材料的设计合成提供了新的灵感来源。Gong等[9]于2020年提出一种通过外部刺激构建动态非平衡结构的策略来制备具有动态记忆-遗忘功能的水凝胶，由于聚两性电解质水凝胶在热刺激下表现出不对称吸水-释水动力学，在此过程中水凝胶会在透明与不透明之间进行可逆变化，由此模拟大脑对信息的记忆与遗忘行为。Zhao等[10]提出一种强氢键供体和强氢键受体组合策略，通过pH调控氢键实现了聚合物水凝胶可逆的动态响应行为，开发出具有信息记忆-遗忘和回忆-遗忘功能的双向动态记忆水凝胶。然而，目前关于动态记忆-遗忘水凝胶的研究正处于起步阶段，所报道的设计策略也较为单一，因此开发新的策略来构建具有动态记忆-遗忘能力的水凝胶是一项非常有意义的研究工作。

本文基于动态四重氢键作用和热响应疏水相互作用的协调效应提出一种制备热诱导动态记忆-遗忘水凝胶的新策略。首先将N-异丙基丙烯酰胺

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0051
收稿日期：2024-03-14
基金项目：中国博士后科学基金(2015M570404)
通讯联系人：张洪吉，主要从事功能/智能材料的研究，E-mail: hongjizhang@jiangnan.edu.cn；
马丕明，主要从事环境友好包装及功能/智能材料的研究，E-mail: p.ma@jiangnan.edu.cn

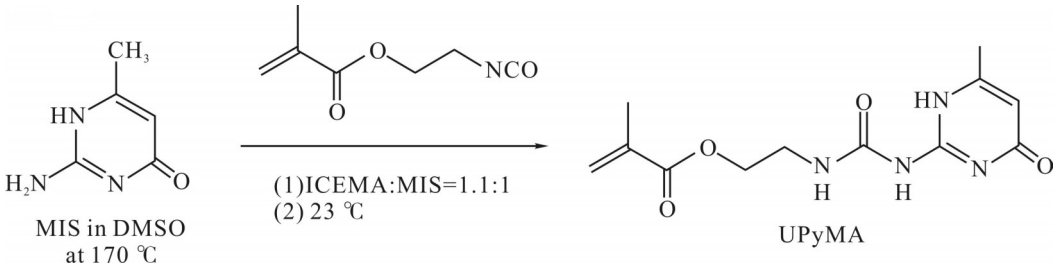


Fig. 1 Synthetic route and structure of UPyMA

(NIPAm)、N, N'-二甲基丙烯酰胺(DMAA),2-(3-(6-甲基-4-氧代-1, 4-二氢嘧啶-2-基) (脲基) 甲基丙烯酸乙酯(UPyMA)、N, N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)和过硫酸铵(APS)溶解在二甲基亚砜(DMSO)中,在过硫酸铵的引发下进行自由基聚合,之后转移到去离子水中进行溶剂置换得到水凝胶。温敏性单体NIPAm的引入赋予了水凝胶温度响应的亲/疏水转变能力[11],通过改变刺激温度调节水凝胶基质内聚合物网络亲/疏水转变可间接调控UPyMA单元H键基序的快速二聚化和缓慢解离,以此构建动态非平衡系统。由于热刺激-淬火后形成的非平衡结构域的解离表现出时间依赖性,水凝胶被赋予了动态记忆-遗忘功能。水凝胶的遗忘速度不仅可通过调节水凝胶内各组分的比例进行调控,对于单一样品而言还可通过调节刺激强度和刺激时长对其遗忘速度进行调控。此外,使用盐酸处理破坏四重氢键作用可将记忆的信息快速擦除,实现快速遗忘和重新记忆。这种温度刺激引发的动态光学特性变化,在信息的可视化动态显示及储存等领域具有广阔的应用潜力。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

2-氨基-4-羟基-6-甲基嘧啶酮(MIS,LC&T)、甲基丙烯酸-2-氰基乙酯(ICEMA,GC)、N, N'-二甲基丙烯酰胺(DMAA,GC)、N-异丙基丙烯酰胺(NIPAm,GC):东京化成工业株式会社;N, N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA):分析纯,上海晶纯生化科技股份有限公司;无水二甲基亚砜(DMSO):超干溶剂,北京伊诺凯科技有限公司;过硫酸铵(APS):分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;浓盐酸(HCl):36%~38%,国药集团有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪:Nicolet Is 50 FT-IR型,美国赛默飞世尔科技公司;紫外-可见光分光光度计:UV-2700型,日本岛津公司;核磁共振谱仪:AVANCE III HD 400 MHz型,德国布鲁克公司;旋转流变仪:DHR-3,美国TA公司。

1.2　实验过程

1.2.1　UPyMA的合成:根据报道的方法合成含有C=C双键的UPy衍生物[12](Fig.1)。首先,将2-氨基-4-羟基-6-甲基异胞嘧啶溶于170 ℃的无水DMSO中,待其完全溶解后停止加热。随后,立即加入甲基丙烯酸-2-异氰酸乙基酯,剧烈搅拌并用水浴迅速降温至23 ℃,待有白色沉淀析出,过滤后使用丙酮洗涤3次,之后在25 ℃的真空烘箱内过夜干燥以除去丙酮,得到白色粉末,即UPyMA。核磁共振氢图谱 (Fig.2(a)) 及全反射红外光谱 (Fig.2(b)) 结果表明UPyMA成功合成。(400 MHz, $CDCl_3$, δ):$\delta_1$13.0 (1H,—NH—C(CH_3)),$\delta_2$11.9(1H,—NH—CN—),$\delta_3$10.5(1H,—CH_2NH—CO—),$\delta_4$6.2(1H,C=CH_2),$\delta_5$5.8 (1H, —NHC(CH_3)CHCO—,$\delta_6$5.5(1H,C=CH_2),$\delta_7$4.16-4.21(2H,—$COOCH_2$—),$\delta_8$3.33-3.50(2H,—$COOCH_2CH_2$NH—),$\delta_9$2.11(3H,ArCH_3),δ_{10}1.89 (3H,CH_2C(CH_3))。

1.2.2　P(NIPAM-*co*-DMAA-*co*-UPyMA)水凝胶的合成:按Tab.1所示的配比,将NIPAm,UPyMA,DMAA,MBA及APS按照不同比例溶于无水DMSO中,通过自由基聚合的方式一步合成具有化学交联的体型聚合物,水凝胶合成路线及制备过程如Fig.3所示。以样品U35N35的制备为例,方法描述如下:

Tab. 1 Recipe of the samples

Samples	*w*(UPyMA)/%	*w*(NIPAm)/%	*w*(DMAA)/%	*w*(MBA)/%	*w*(APS)/%
U0N35	0	53.84	46.16	6	3
U25N35	25.00	40.38	34.62	6	3
U30N35	30.00	37.69	32.31	6	3
U35N35	35.00	35.00	30.00	6	3
U40N35	40.00	32.30	27.70	6	3

note: $w(\mathrm{UPyMA}) = M_{\mathrm{UPyMA}}/(M_{\mathrm{NIPAm}}+M_{\mathrm{DMAA}}+M_{\mathrm{UPyMA}})$; $w(\mathrm{NIPAm}) = M_{\mathrm{NIPAm}}/(M_{\mathrm{NIPAm}}+M_{\mathrm{DMAA}}+M_{\mathrm{UPyMA}})$; $w(\mathrm{DMAA}) = M_{\mathrm{DMAA}}/(M_{\mathrm{NIPAm}}+M_{\mathrm{DMAA}}+M_{\mathrm{UPyMA}})$; $w(\mathrm{MBA}) = M_{\mathrm{MBA}}/(M_{\mathrm{NIPAm}}+M_{\mathrm{DMAA}}+M_{\mathrm{UPyMA}})$; $w(\mathrm{APS}) = M_{\mathrm{APS}}/(M_{\mathrm{NIPAm}}+M_{\mathrm{DMAA}}+M_{\mathrm{UPyMA}})$

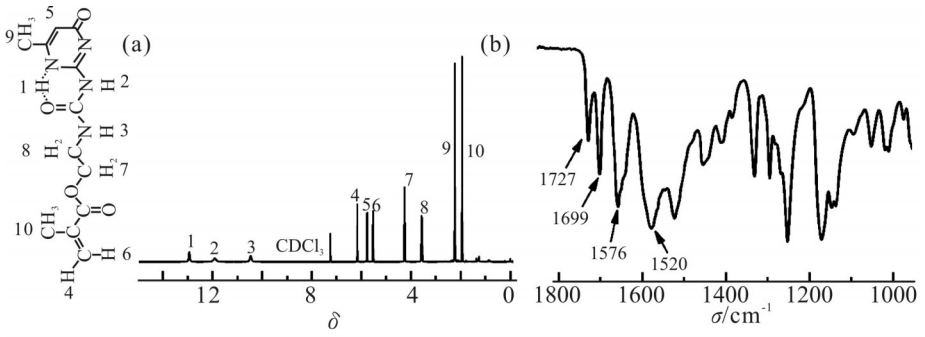


Fig. 2 (a) ^{1}H-NMR (in $CDCl_3$) and (b) FT-IR spectrum of UPyMA

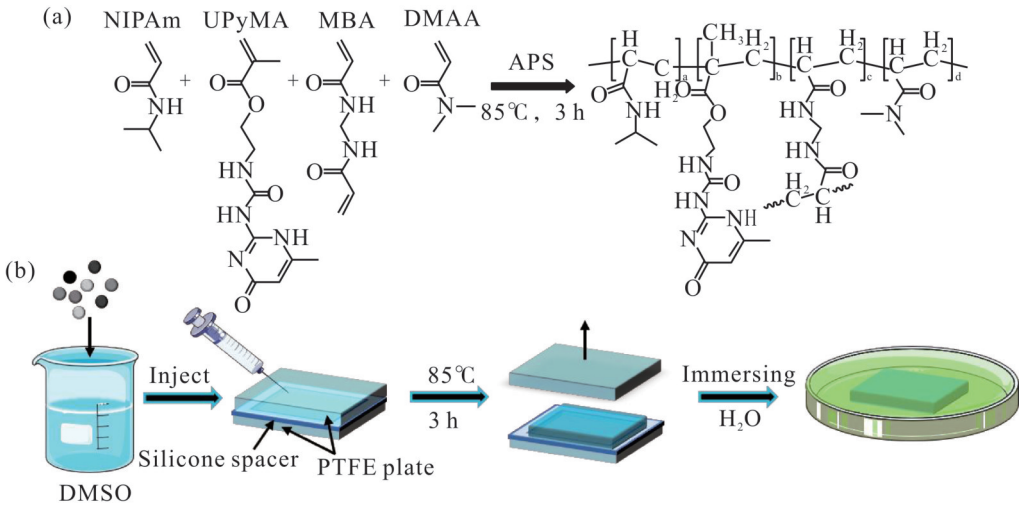


Fig. 3 Synthetic route for the preparation of hydrogel samples

首先，称取125.00 mg UPyMA，在60 ℃将其溶于5 mL无水DMSO中。之后，依次加入温敏性单体（NIPAm，125.00 mg）、亲水性单体（DMAA，107.18 mg）、交联剂（MBA，21.45 mg）及引发剂（APS，10.73 mg）配成反应液，超声处理，待其完全溶解后，使用注射器注入到聚四氟乙烯模具中，在85 ℃的烘箱中反应3 h。将制备的有机凝胶在DMSO中浸泡48 h，每8 h更换1次浸泡液以除去未反应的小分子单体，之后转移至去离子水中浸泡7 d（直至DMSO检测不到）得到水凝胶。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱分析：在室温，通过傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）以衰减全反射（ATR）模式对合成的单体及水凝胶样品进行分

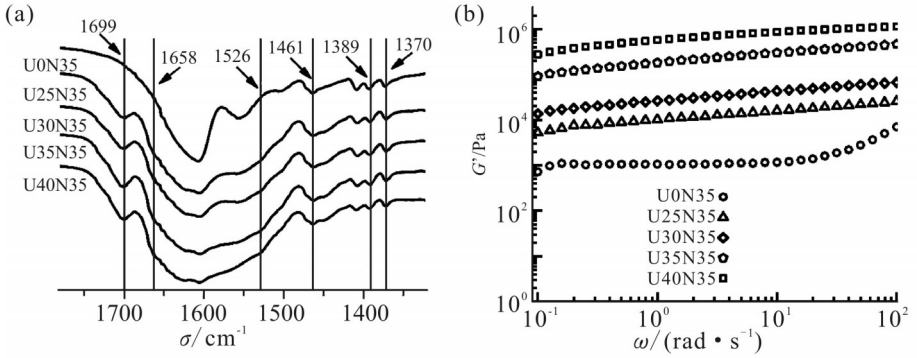


Fig. 4 (a) FT-IR spectra and (b) rheological curves of samples with different UPyMA contents

析。扫描范围为500~4000 cm^{-1},分辨率为4 cm^{-1},扫描次数为32次。

1.3.2 核磁共振氢谱表征:采用核磁共振波谱仪(NMR)对合成的聚合物进行测试。所用溶剂为氘代氯仿($CDCl_3$),四甲基硅烷为内标。

1.3.3 流变性能测试:水凝胶的流变性能在25 ℃使用DHR-3流变仪在振荡模式下进行测试。首先,进行动态应变扫描确定线性黏弹区,并确定以0.1%的应变进行动态频率振荡扫描。将凝胶样品放置在直径为8 mm的不锈钢平行板之间,扫描频率从0.1 rad/s到100 rad/s,收集弹性模量(G')和损耗模量(G'')数值。

1.3.4 水凝胶含水量测试:取一块溶胀平衡的水凝胶样品,使用吸水纸轻轻擦除样品表面的水,称量,质量记为m_1。随后,在80 ℃的鼓风干燥烘箱中烘干至恒量,称量,质量记为m_2。每种样品称取5组,舍弃最大值和最小值,计算剩余3组的平均值及误差。水凝胶含水量(W_c)计算公式见式(1)

$$W_c=\frac{m_1-m_2}{m_1} \tag{1}$$

1.3.5 水凝胶相变行为分析:用带有帕尔贴电子加热-制冷装置的紫外-可见光分光光度计(UV-Vis)对水凝胶的相变行为进行分析,样品的厚度为(1±0.1) mm,以700 nm处以去离子水(100%透射率)为参考,在测量之前,将样品在起始温度稳定10 min以确保热平衡。

1.3.6 水凝胶动态-遗忘行为分析:动态-遗忘行为的表征是通过UV-2700记录水凝胶在700 nm处透光率的变化进行的。以700 nm处去离子水(100%透射率)为参考,测试温度恒定在25 ℃,每5 min采集1次数据,共采集8 h。

2 结果与讨论

2.1 水凝胶的结构表征

使用衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪对水凝胶的结构进行表征,结果如Fig.4(a)所示。含有UPyMA的水凝胶样品在1699 cm^{-1},1658 cm^{-1}和1526 cm^{-1}处出现UPyMA单元的特征吸收峰[13];在1461 cm^{-1},1389 cm^{-1}与1370 cm^{-1}处的吸收峰归属于NIPAm单体上异丙基的特征吸收峰[14],FT-IR结果表明UPyMA和NIPAm被成功引入到水凝胶网络中。进一步对水凝胶的流变行为进行表征,结果如Fig.4(b)所示。随着UPyMA的引入,水凝胶样品的储能模量急剧增加,并远高于不含UPyMA的水凝胶样品(U0N35),表明水凝胶中UPyMA基序之间发生缔合形成了多重氢键交联网络。且随着UPyMA单元引入量的增加,水凝胶的储能模量从0.01 MPa增加到0.21 MPa,表明水凝胶内形成了更紧密的四重氢键交联网络。

2.2 水凝胶的热触发相变行为

通过比浊法评估了UPyMA对水凝胶相变行为的影响,将水凝胶在700 nm波长处透光率为50%时的温度定义为水凝胶的相变温度(LCST)。使用紫外-可见分光光度计监测水凝胶透光率随温度变化的关系曲线,起始温度为25 ℃,保温10 min后以1 ℃/min的升温速率加热至80 ℃,结果如Fig.5(a)所示。可以看出,相较于含有UPyMA的样品,未引入UPyMA的样品U35N0具有最高的LCST,为67 ℃,

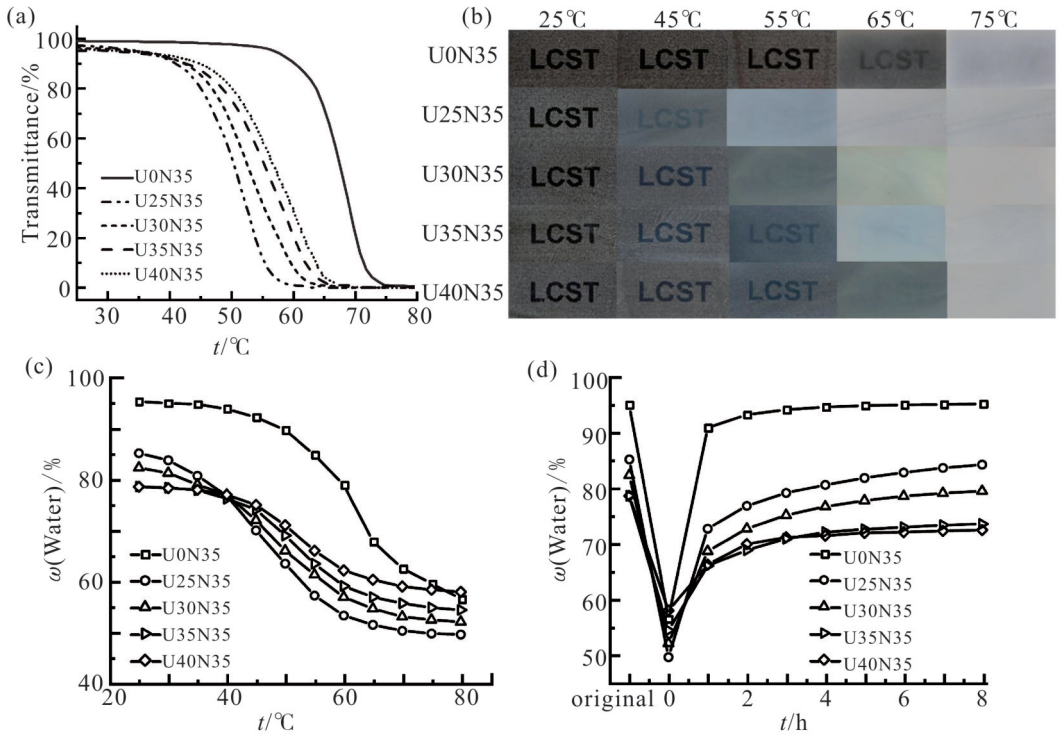


Fig. 5 (a) Transmittance (λ=700 nm) vs. temperature curves and (b) photos at different temperatures of samples with different amounts of UPyMA; (c) water contents of hydrogels with various contents of UPyMA at different temperatures; (d) reswelling kinetics at 25 ℃ of hydrogels after heat-treated

这归因于UPyMA作为疏水性单体被引入水凝胶网络中导致聚合物网络的疏水性增加，因此相变温度下降。对于含有UPyMA单元的样品，不同UPyMA含量样品的相变温度分别为50 ℃（U25N35），52 ℃（U30N35），55 ℃（U35N35）和57 ℃（U40N35）。可以看出水凝胶的相变温度随着UPyMA含量的增加呈上升趋势，这归因于水凝胶内部四重氢键交联网络随着UPyMA含量的增加变得更加密集，导致聚合物链之间的相互作用变强，聚合物链段的局部运动受到阻滞，需要更高的温度来破坏氢键作用以促进聚合物链的迁移。此外，Fig.5(b)展示了水凝胶在不同温度透明度变化的数码照片，可以看出，其透明度变化与温度-透光率变化曲线的结果基本一致。

进一步将水凝胶在不同温度的恒温水浴中浸泡24 h并称量其质量变化以评估水凝胶体积相变的温度依赖性，结果如Fig.5(c)所示。可以看出，含有较高UPyMA含量的水凝胶表现出较少的质量损失，这可能归因于水凝胶中形成了更高密度的多重氢键网络，这些交联点的存在限制了聚合物链段的收缩。将制备的水凝胶样品在热水（80 ℃）中浸泡24 h后转移到冷水（25 ℃）中重新溶胀8 h，以评估UPyMA单元的引入对水凝胶相变后再溶胀行为的影响，结果如Fig.5(d)所示。可以看出，随着UPyMA含量的增加，水凝胶含水量-时间曲线的斜率越小，表明提高UPyMA的引入量导致水凝胶相变之后的再溶胀速率减慢。随着UPyMA含量的增加，水凝胶的再溶胀率呈现出下降的趋势，这归因于UPyMA单元的引入导致聚合物间形成了更强的相互作用，使得水合聚合物链段的松弛速率和聚合物网络向水溶液的伸展速度减慢，导致水凝胶的再溶胀率降低。

在酸性条件下，UPyMA单元芳香环上的氮原子能通过获得氢离子质子化使UPyMA基团的亲水性增加[15]，因此通过调节盐酸浓度可以调控UPyMA单元的质子化程度，从而改变水凝胶聚合网络的亲疏水平衡，最终实现对水凝胶LCST效应的调控。以U35N35为例，将水凝胶分别在0.2 mol/L，0.3 mol/L和0.5 mol/L HCL溶液中浸泡24 h后进行表征。Fig.6(a)和Fig.6(b)展示了U35N35在不同浓度盐酸溶

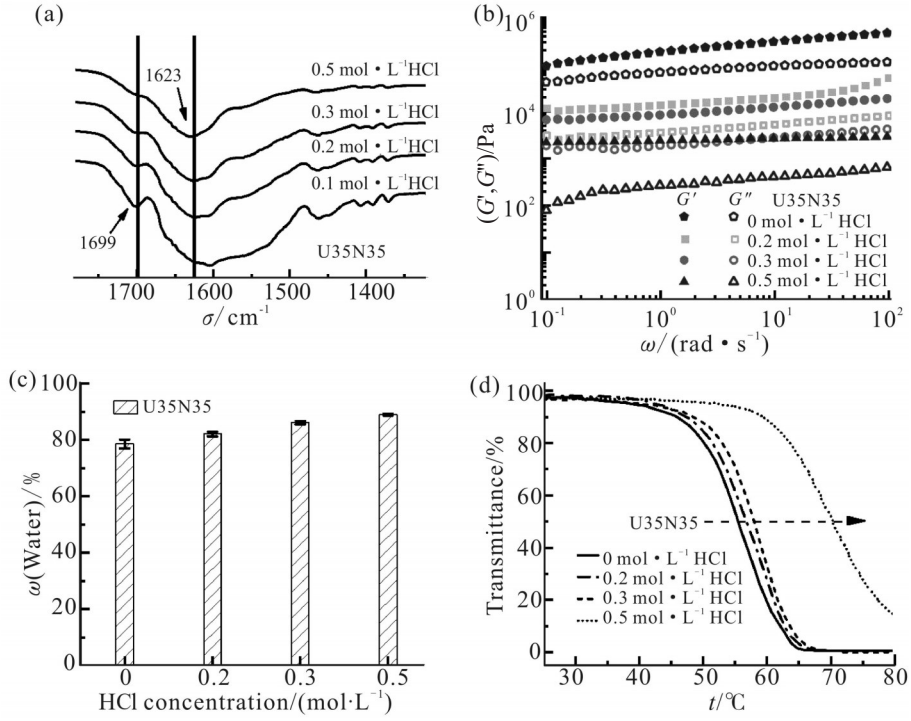


Fig. 6 (a) FT- IR spectra, (b) rheological curves, (c) equilibrium water content, and (d) transmittance vs. temperature curves of U35N35 after treatment with different concentrations of HCl solution

液中的FT-IR谱图和流变曲线,可以看出,当盐酸溶液浓度为0.5 mol/L时,UPyMA单元C=O氢键在1699 cm^{-1}处的特征峰消失,表明UPyMA二聚体完全质子化并发生解离。此外,随着HCl溶液浓度的增加,水凝胶的*G*'逐渐降低,表明UPyMA二聚体在不同浓度的HCl溶液中发生了不同程度的解离,四重氢键交联网络被破坏。Fig.6(c)展示了U35N35在不同浓度HCl溶液中含水量的变化,可以看出,随着HCl浓度的增加水凝胶的含水量呈上升趋势,这归因于质子化的UPyMA残基结合周围水分子的能力变强,导致聚合物链的亲水性增加。使用UV-Vis进一步表征了U35N35在不同浓度盐酸溶液中的相变行为(升温速率为1 ℃/min),如Fig.6(d)所示,与其在去离子水中的相变温度(55 ℃)相比,当HCl浓度为0.2 mol/L时,相变温度为57 ℃,约上升2 ℃;HCl浓度为0.3 mol/L时,相变温度为58 ℃,约上升3 ℃;当HCl浓度为0.5 mol/L时,相变温度为70 ℃,约上升15 ℃。由此可见,UPyMA组分的引入使水凝胶的LCST效应表现出pH依赖性。

2.3　水凝胶的相变滞后现象

以U35N35为例,U0N35作为对照组,通过对比加热/冷却过程中水凝胶的相变行为以评估UPyMA单元的引入对水凝胶相变滞后行为的影响。首先以1 ℃/min的升温速率将水凝胶加热至80 ℃并稳定10 min,之后以0.5 ℃/min的速率降温至25 ℃,同时使用UV-Vis监测水凝胶在700 nm波长处的透光率变化。Fig.7(a)展示了U0N35与U35N35在加热-冷却过程中的透光率-时间曲线,在升温过程中,U0N35与U35N35的相变分别发生在69 ℃与55 ℃左右,冷却过程中U0N35与U35N35透光率为50%时的温度分别约为68 ℃与46 ℃,滞后宽度分别为1 ℃与9 ℃。可见相较于U0N35,U35N35表现出严重的相变滞后现象。值得注意的是,在加热-冷却前后,U0N35的透光率基本保持不变,而U35N35的初始透光率从95.3%下降至91.2%,表明U35N35水凝胶内部聚合物网络的塌陷结构并未完全消失。之后分别以2 ℃/min和5 ℃/min的降温速率将水凝胶从80 ℃冷却至25 ℃,评估了冷却速度对U35N35相变行为的影响。如Fig.7(b)所示,水凝胶透光率为50%时的温度分别约为35 ℃(2 ℃/min)与27 ℃(5 ℃/min),滞后宽度分别为20 ℃及28 ℃。在冷却至25 ℃时,U35N35的透光率分别下降至81.2%(2 ℃/

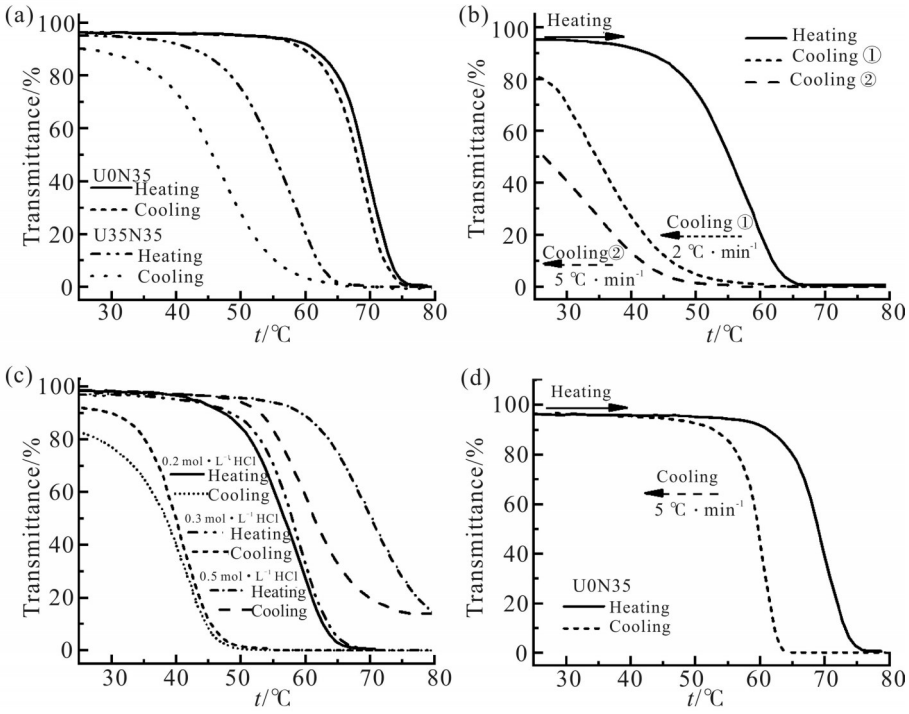


Fig. 7 (a) Transmittance vs. temperature curves of U0N35 and U35N35 samples during heating-cooling cycles; (b) transmittance vs. temperature curves of U35N35 at different cooling rates; (c) transmittance vs. temperature curves of U35N35 at different concentrations of HCl solution during heating- cooling (5 ℃/min) cycles; (d) transmittance vs. temperature curves of U0N35 in deionized water during heating-cooling (5 ℃/min) cycles

min）与 54.6%（5 ℃/min）。综上所述，冷却速度越快，水凝胶的相变滞后现象越严重，冷却至室温时水凝胶的透光率下降幅度越大。

为了探究这种相变滞后现象与聚合物链间四重氢键作用的关系，通过加热-冷却循环实验评估了U35N35在不同浓度HCl溶液中的相变行为。首先，以1 ℃/min的升温速率将水凝胶加热至80 ℃并稳定10 min，之后再以5 ℃/min的降温速率冷却至25 ℃。如Fig.7(c)所示，随着盐酸溶液浓度的增加，U35N35的相变滞后效应逐渐减弱，在降温至25 ℃时水凝胶透光率下降幅度逐渐减小。其中，使用0.5 mol/L HCl溶液处理的样品，由于水凝胶内四重氢键交联网络几乎完全解离，其相变滞后宽度（约8 ℃）与U0N35基本相同(Fig.7(d))，且加热-冷却前后其透明度未见明显变化。结合以上的研究结果，可以推测水凝胶的相变滞后现象可能归因于降温过程中UPyMA单元之间发生缔合形成的强的多重氢键作用抑制了聚合物链段的松弛。在加热过程中，当温度高于水凝胶LCST时，聚合物链的疏水性增加，导致聚合物链收缩形成疏水微区；在冷却过程中，随着温度降低聚合物链的亲水性增强，水分子逐渐扩散进入水凝胶内部，导致蜷曲的聚合物链段开始舒展。但由于水的扩散速度慢于氢键的缔合速度[16]，聚合物侧链上的UPyMA基团在疏水微区内重新缔合形成多重氢键交联网络，减缓了聚合物链段的弛豫速度，导致含有UPyMA单元的样品在加热-冷却过程中表现出明显的相变滞后现象。相变滞后现象的温度依赖性可归因于水凝胶的吸水溶胀行为和多重氢键的缔合程度受冷却速度的影响，一方面，降温速度越快越有利于UPyMA单元的缔合，另一方面，较快的冷却速度能够减少水分子的进入量从而提供更加疏水的微环境，导致塌陷结构中形成更高密度的四重氢键交联网络，从而引起更严重的滞后现象。

2.4 水凝胶的动态记忆-遗忘行为

水凝胶显著的相变滞后现象为其记忆功能的研究提供了基础。将水凝胶样品在75 ℃热水中浸泡30 s，之后迅速转移到25 ℃的冷水中淬火以加快其降温速度。使用UV-Vis表征不同UPyMA含量样品

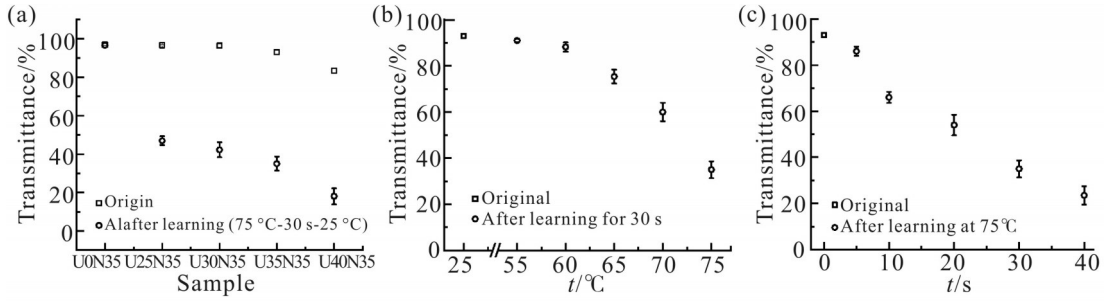


Fig. 8 (a) Transmittance changes of hydrogels with different contents of UPyMA before and after a 75 ℃ – 30 s – 25 ℃ heating- quenching treatment; effect of (b) stimulates temperature and (c) stimulates duration on the transmittance of U35N35 sample

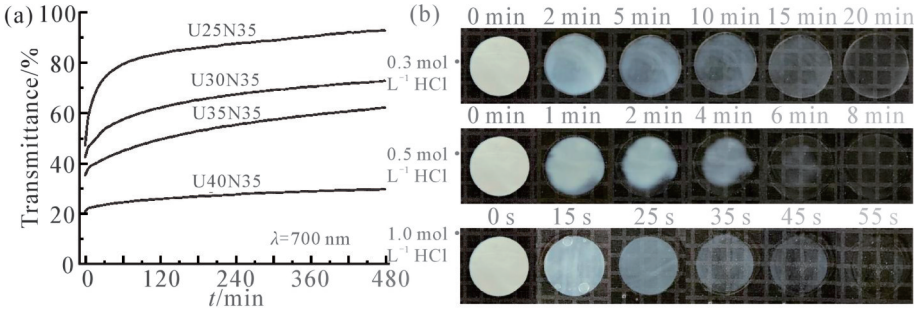


Fig. 9 (a) Transmittance (λ=700 nm) vs. time curves within 8 h of hydrogels with different UPyMA content after heating-quenching treatment; (b) impact of varying concentrations of HCl solution on the forgetting speed of hydrogel

经过加热-淬火处理后在700 nm波长处透明度的变化。如Fig.8(a)所示，含有UPyMA样品在经过加热-淬火处理后透光率均低于50%，表明水凝胶经受的热刺激被记忆（从透明状态转变至不透明状态）。此外，水凝胶的透明度随着UPyMA侧基引入量的增加而降低，表明增加UPyMA的引入量可以提高水凝胶的记忆能力。以U35N35为例，进一步探究了水凝胶透明度变化与刺激温度（S_t）和刺激时长（S_d）的关系。如Fig.8(b)所示，U35N35的透光率随着刺激温度的增加几乎线性降低。经过55 ℃（刺激温度）-30 s（刺激时长）-25 ℃（淬火温度）处理后，水凝胶的透光率从93%下降到91%；在经历65 ℃-30 s-25 ℃处理后，水凝胶的透光率从93%下降到75%；经历75 ℃-30 s-25 ℃处理后，水凝胶的透光率从93%下降到35%，可见在相同的刺激时长下，提高刺激温度能够有效提高水凝胶的记忆能力。Fig.8(c)展示了不同刺激时长对水凝胶透光率的影响，可以看出，U35N35透光率随着刺激时长的增加而降低。对于固定的刺激温度（S_t=75 ℃），在经历不同的刺激时长后，水凝胶的透光率分别为86%（S_d=5 s），66%（S_d=10 s），54%（S_d=20 s），35%（S_d=20 s），23.48%（S_d=30 s）。水凝胶记忆能力对刺激时间和刺激温度的依赖性类似于人类学习的过程，即记忆强度随着学习时间或/和情绪刺激的幅度而增加。

将经过75 ℃-30 s-25 ℃热学习后的水凝胶浸泡在25 ℃的去离子水中，进行等温UV-Vis浊度测试以量化其在8 h内记忆功能维持的程度。Fig.9(a)展示了不同UPyMA含量样品在700 nm波长下的透光率变化曲线，随着时间的流逝所有样品的透光率均逐渐提高，表明在室温且没有任何外部刺激的情况下，随着时间的流逝水凝胶会自发的从不透明状态向透明状态转变，表现出遗忘行为，这归因于在室温通过UPyMA氢键动态交换的链松弛极为缓慢，所以透明度的恢复时间长（遗忘速度慢）。另外，水凝胶的遗忘速度可通过调节UPyMA的含量进行调控，如在8 h内U25N35的透光率从46.94%恢复到92.92%；

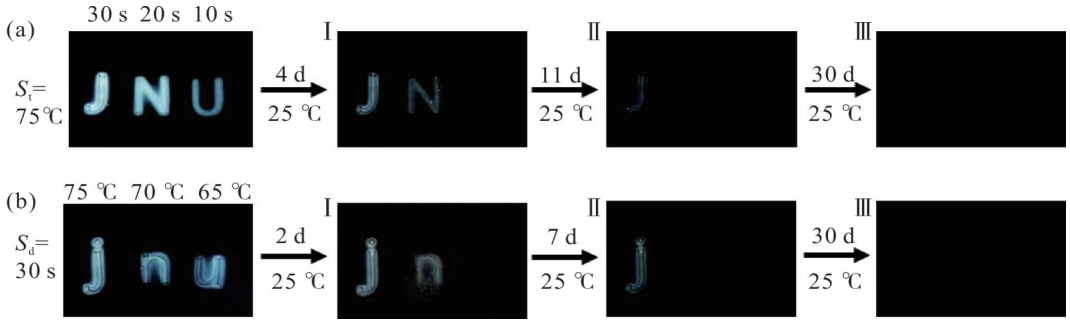


Fig. 10 Programmable forgetting process of U35N35 hydrogel. (a) Sequential forgetting process by tuning the stimulates duration (S_d), the stimulates duration for J, N, and U were 30 s, 20 s and 10 s, respectively. (I~III) The optical images of gel during spontaneous sequential forgetting in a 25 ℃ water bath. (b) Sequential forgetting process by tuning the stimulates temperature (S_t), the stimulates temperatures for j, n, and u were 75 ℃, 70 ℃, and 65 ℃, respectively. (I~III) the optical images of gel during spontaneous sequential forgetting in a 25 ℃ water bath

U30N35的透光率从42.19%恢复到72.93%；U35N35的透光率从18.74%恢复到36.05%；U40N35的透光率从18.00%恢复到29.6%。此外，透光率-时间曲线的斜率随着UPyMA含量的增加而逐渐减小，这归因于增加UPyMA的含量有利于水凝胶在降温过程中形成更高密度的多重氢键网络，从而减缓了聚合物链的弛豫速度，延长了水凝胶的记忆时间。

Fig.6(a)和Fig.6(b)表明水凝胶内的四重氢键作用表现出pH依赖性的解离，为了进一步验证记忆-遗忘行为源于其内部四重氢键作用阻碍了相变后塌陷的聚合物链伸展导致其表现出缓慢的遗忘行为，将经过75 ℃-30 s-25 ℃处理后的U35N35样品浸泡在不同浓度的盐酸溶液中，并使用数码摄像机记录水凝胶的遗忘过程。如Fig.9(b)所示，水凝胶的遗忘行为表现出pH依赖性，当HCl浓度为0.3 mol/L时，水凝胶在20 min内从白色不透明状态恢复到透明状态；HCl浓度为0.5 mol/L时，水凝胶在8 min内从白色不透明状态恢复到透明状态；HCl浓度为1.0 mol/L时，水凝胶在55 s内从白色不透明状态恢复到透明状态。可以看出盐酸浓度越高水凝胶遗忘速度越快，这是由于盐酸浓度越高UPyMA-UPyMA缔合结构越不稳定，其链间四重氢键作用对聚合物链的束缚越弱，从而表现更快的遗忘速度，这进一步证实了笔者的猜想，同时也意味着水凝胶的遗忘速度可通过改变pH进行调节控制，进而实现记忆痕迹的快速擦除。

2.5 信息构建及动态显示

所制备水凝胶在经过热刺激-淬火处理后呈现出肉眼可见的透明度变化，表明其可作为信息显示材料使用。基于水凝胶动态记忆-遗忘行为对刺激时长和刺激温度的依赖性，通过调节学习温度和学习时长分别在同一个水凝胶薄膜上构建多个信息，可实现信息的动态显示和顺序遗忘。如Fig.10(a)所示，使用表面凸起且带有控温功能的金属印模对水凝胶膜进行局部加热，将刺激温度设定为75 ℃，在U35N35上分别写入大写字母J（S_d=30 s），N（S_d=20 s）和U（S_d=10 s），之后马上进行淬火处理。可以看出信息构建完成后，4 d后字母U被遗忘，水凝胶显现出J，N的字样；11 d后字母N被遗忘，水凝胶显现出J的字样；30 d后所有的信息都被遗忘，水凝胶恢复至透明状态。如Fig.10(b)所示，使用相同的方法将刺激温度分别设置为65 ℃，70 ℃和75 ℃，同时保持S_d为30 s，在水凝胶上写入小写字母j（75 ℃），n（70 ℃），u（65 ℃），随着时间的推移构建的信息也依次消失。这种时间依赖性的动态显示效果，在智能显示和信息加密领域展现出巨大的应用潜力。

此外，使用盐酸溶液对水凝胶进行处理还可实现信息的快速擦除和重构，Fig.11(a)展示了U35N35水凝胶记忆-快速擦除-重新记忆的过程。首先通过局部加热-淬火处理在U35N35上构建了“钻石”图案（75 ℃-30 s-25 ℃）和，然后，将水凝胶浸泡在1.0 mol/L HCl溶液中，记忆信息在1 min内被快速擦除，之后转移到去离子水中浸泡1 d以去除H^+离子，样品重新恢复至最初的透明状态。再通过加热-淬火处理以构建新的图案，如“星星”和“正方形”。另外，还演示了使用盐酸气体进行定向擦除构建“图案”的方

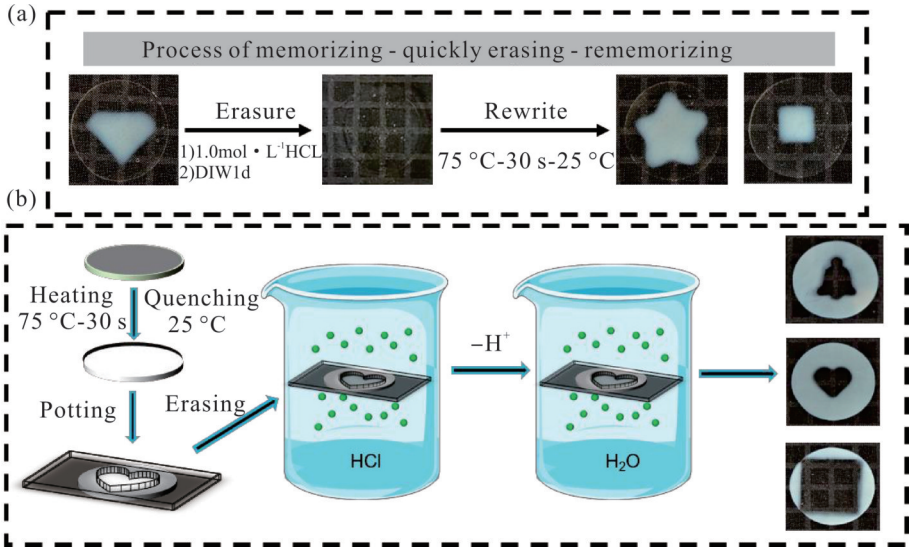


Fig. 11 (a) Memory- quick erase- rememory process of U35N35 hydrogel; (b) schematic illustration of the method for constructing "patterns" through directional erasure using HCl gas, and heart- shaped, square, and bell- shaped patterns constructed on hydrogel samples that undergo thermal stimuli followed by rapid quenching treatment

法。如Fig.11(b)所示，将U35N35水凝胶膜进行加热-淬火处理（75 ℃-30 s-25 ℃）使其从透明状态转变为白色不透明状态，然后将其封装在2块带有相同镂空图案玻璃板中间，其中包含要构建的2D信息。之后将样品悬空放置在盛有浓盐酸的容器中，镂空区域的凝胶吸收挥发的氯化氢气体从白色不透明变成无色透明，显现出掩模的图案，如"心型"、"正方形"和"铃铛"的图案，这些多样化的信息构建方式，进一步拓宽了水凝胶在信息显示和储存等领域的应用潜力。

3　结论

本文基于热触发相变效应与四重氢键作用的协同效应成功制备了具有动态记忆-遗忘能力的水凝胶。水凝胶动态记忆-遗忘的内在机制源于热刺激诱导水凝胶内部形成疏水微区，在快速降温的过程中UPyMA单元迅速缔合，水凝胶内部形成四重氢键交联动态-非平衡疏水结构域，导致水凝胶呈现出不透明状态（记忆）。基于氢键的动态特性，水凝胶会随着时间的推移自发的从不透明状态转变至透明状态（遗忘），这种肉眼可见的光学特性转变可用于信息的动态显示和储存。此外，由于氢键的pH响应性，使用1.0 mol/L HCl处理可在1 min左右擦除水凝胶内储存的信息从而开启新的信息构建。总之，这种简单的策略为动态记忆-遗忘水凝胶的设计提供了新思路，并在可视化信息动态显示储存、信息加密和温度传感器等领域展现出广阔的应用前景。

参考文献：

[1] Aguilar M R, San Román J. Smart polymers and their applications [M]. Woodhead Publishing, 2019.

[2] 赵月. 仿生智能高分子水凝胶材料的设计制备及其生物应用[D]. 长春: 吉林大学, 2020.
Zhao Y. Design, preparation, and biological application of biomimetic intelligent polymer hydrogel materials[D]. Changchun: Jilin University, 2020.

[3] Xia Y, He Y, Zhang F, *et al*. A review of shape memory polymers and composites: mechanisms, materials, and applications[J]. Advanced Materials, 2021, 33: 2000713.

[4] 刘婷婷, 朱光明, 魏堃, 等. 形状记忆聚合物复合材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(11): 183-186.
Liu T T, Zhu G M, Wei K, *et al*. Advances in shape memory polymer composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(11): 183-186.

[5] Chen G, Hong W. Mechanochromism of structural - colored materials[J]. Advanced Optical Materials, 2020, 8: 2000984.

[6] Nader K. Memory traces unbound[J]. Trends in Neurosciences, 2003, 26: 65-72.

[7] Hardt O, Nader K, Nadel L. Decay happens: the role of active

forgetting in memory[J]. Trends in Cognitive Sciences, 2013, 17: 111-120.

[8] Davis R L, Zhong Y. The biology of forgetting—a perspective[J]. Neuron, 2017, 95: 490-503.

[9] Yu C, Guo H, Cui K, *et al*. Hydrogels as dynamic memory with forgetting ability[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2020, 117: 18962-18968.

[10] Cheng R, Xu M, Zhang X, *et al*. Hydrogen bonding enables polymer hydrogels with pH- induced reversible dynamic responsive behaviors[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62: e202302900.

[11] Zhang X, Ding H, Li Z, *et al*. A "Mesh Scaffold" that regulates the mechanical properties and restricts the phase transition-induced volume change of the PNIPAM- based hydrogel for wearable sensors[J]. Materials Horizons, 2024, 11: 835-846.

[12] Yamauchi K, Lizotte J R, Hercules D M, *et al*. Combinations of microphase separation and terminal multiple hydrogen bonding in novel macromolecules[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124: 8599-8604.

[13] Bastings M M, Koudstaal S, Kieltyka R E, *et al*. A fast pH-switchable and self-healing supramolecular hydrogel carrier for guided, local catheter injection in the infarcted myocardium[J]. Advanced Healthcare Materials, 2014, 3: 70-78.

[14] Maeda Y, Higuchi T, Ikeda I. FT- IR spectroscopic and calorimetric studies of the phase transitions of N- isopropyl acrylamide copolymers in water[J]. Langmuir, 2001, 17: 7535-7539.

[15] Xu H, Liu Y, Xie X M. Stretchable alkaline quasi- solid- state electrolytes created by super-tough, fatigue-resistant and alkali-resistant multi- bond network hydrogels[J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34: 107470.

[16] Paradossi G, Finelli I, Natali F, *et al*. Polymer and water dynamics in poly (vinyl alcohol)/poly (methacrylate) networks. a molecular dynamics simulation and incoherent neutron scattering investigation[J]. Polymers, 2011, 3: 1805-1832.

Preparation of Hydrogel with Dynamic Memory-Forgetting Ability Based on Quadruple Hydrogen Bonding and Thermal-Triggered Phase Transition Effect

Yufang Song, Lihao Gong, Dongjian Shi, Weifu Dong, Piming Ma, Hongji Zhang

(*Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China*)

ABSTRACT: Hydrogels with dynamic memory- forgetting abilities developed by mimicking the brain have recently received lots of concern. However, the design strategies for such smart materials are limited. Herein, a novel strategy for the preparation of hydrogels with dynamic memory-forgetting ability based on the synergistic effect of thermal-triggered phase transition effect and quadruple hydrogen bonding was proposed. The structure characterization of the hydrogel was characterized by FT- IR, rotational rheometer, and ultraviolet- visible spectrophotometer, and the dynamic memory- forgetting mechanism was analyzed. The results show that the introduction of quadruple hydrogen bond motifs leads to significant phase transition hysterescence in hydrogel phase transition, and the dependence of this phenomenon on the cooling rate can endow hydrogels with the ability to memorize the change of optical properties. Due to the dynamic nature of hydrogen bond, the transparency of the hydrogel changes dynamically over time, exhibiting dynamic memory-forgetting behavior. The forgetting speed of hydrogels could be regulated by alternative the content of quadruple hydrogen bond motifs or the stimulation intensity and or the stimulates-duration. Based on this, writing information on a single material by changing the stimulus intensity (65/70/75 ℃) or stimulates duration (10/20/30 s), respectively, can also realize the visualization of dynamic display of information and sequential forgetting.

Keywords: dynamic memory- forgetting; quadruple hydrogen bonding; phase transition; visualization; dynamic display