

· 综述 ·

## 水凝胶取向结构构筑方法及响应变形行为的研究进展

倪雅璐 吴宝意 赵骞\*

(浙江大学化学工程与生物工程学院, 杭州 310058)

**摘要:** 智能变形水凝胶是一类能够感知外界环境并做出形态响应变化的刺激响应材料。近年来, 国内外研究人员通过构筑各向异性结构, 成功实现了水凝胶的多模式、可编程的变形行为, 提升了其变形可控性与复杂度, 并探索了其在植入器件、智能设备以及软体机器人等方面的前沿应用。在相关变形调控机制中, 基于取向结构调控变形行为的策略, 在变形模式编程和变形速度提升等方面展现出了独特的优势。本文结合该领域的最新进展, 从纳米复合结构、聚集态结构以及网络链段三个方面系统地总结了取向水凝胶制备策略间的差异与特点。随后, 重点探讨了取向结构在编程水凝胶变形行为中的机理与影响。最后, 梳理了取向水凝胶在软体机器人和生物传感领域的典型应用, 并展望了其面临的机遇与挑战。

**关键词:** 智能水凝胶; 取向结构; 各向异性; 可编程变形; 软体器件

## Recent Advances in Programmable Shape-morphing of Stimuli-responsive Hydrogels with Oriented Structure

NI Ya-lu, WU Bao-yi, ZHAO Qian\*

(College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

**Abstract:** Stimuli-responsive shape-changing hydrogels can undergo shape transformation upon environmental changes. Various strategies have recently been successfully developed to achieve multi-mode and complex shape-morphing by constructing structural anisotropy, thus enhancing material capabilities. Subsequently, advanced applications of these hydrogels in various fields, such as implantable devices, smart devices, and soft robots, have been explored. Among the existing shape-morphing mechanisms, programming oriented structures showcases distinct advantages, particularly in terms of transformation modes and actuation speed. Based on the latest achievements in the field, we provide a detailed comparison of the differences between existing strategies, including nanocomposites, aggregation, and chain orientation, along with their fabrication methods. The mechanisms and effects of these orientation strategies on programmable shape-morphing are then discussed. Finally, the applications of oriented hydrogels in soft robotics and bioelectronics are summarized, and future opportunities and challenges are discussed.

**Keywords:** Smart hydrogels; Oriented structure; Anisotropic; Programmable shape morphing; Soft robotics

**引用:** 倪雅璐, 吴宝意, 赵骞. 水凝胶取向结构构筑方法及响应变形行为的研究进展. 高分子通报, 2025, 38(12), 1754–1775.

**Citation:** Ni, Y. L.; Wu, B. Y.; Zhao, Q. Recent advances in programmable shape-morphing of stimuli-responsive hydrogels with oriented structure. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(12), 1754–1775.

高分子水凝胶专题; 2025-08-07 收稿, 2025-09-16 录用, 2025-11-12 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金 (基金号 52525312, 52273112)

\* 通信联系人: 赵骞, E-mail: qianzhao@zju.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.25.222

智能变形水凝胶是一类能感知外界环境变化(如光、热、pH等),并执行自身形态转变的智能材料<sup>[1-4]</sup>。相比于传统的刚性变形材料,智能变形水凝胶基于其刺激响应网络的亲疏水性转变或电离平衡变化,通过与外界环境的水交换实现形态变化,无需复杂的传动系统,在器件小型化和集成化方面具有独特优势<sup>[5-8]</sup>。除此之外,由于其优异的生物相容性及软、湿特性,它在智能设备、植入器件以及软体机器等前沿领域展现出越来越重要的应用前景<sup>[9-12]</sup>。在早期的智能变形水凝胶研究中,由于均质网络结构的限制,它们往往只能产生简单的体积膨胀与收缩,变形形态单一,难以满足实际应用需求<sup>[13-15]</sup>。为提升水凝胶的变形能力,近20年来,研究人员在水凝胶中构筑了诸如双层、梯度、取向以及图案化等非均质结构,使水凝胶在变形过程中发生非均匀的溶胀或收缩,以实现弯曲、扭转及螺旋等一系列非线性形变<sup>[16-20]</sup>。进一步地,借助3D打印、数字光投影、模块化组装等技术,研究人员还可定制化地编程上述变形行为,使水凝胶得以展现出更为复杂的仿生形态变化以及多变的变形模式<sup>[21-23]</sup>。这些独特的变形功能还可与水凝胶的变色和传感功能结合,不断丰富和完善其在仿生软体机器与人机交互设备领域的应用<sup>[24,25]</sup>。在这些设计中,具有取向结构的水凝胶在调控变形能力方面展现了独特的优势,它不仅可编程自身的变形形态,还可调控变形的方向与速度,因而受到了国内外学者的广泛关注<sup>[26-30]</sup>。

取向水凝胶通常指结构或分子链具有定向排列特征的水凝胶。依照制备方式的特点,它主要可分为纳米复合结构取向、聚集态结构取向以及网络链段取向等3个方面<sup>[31-34]</sup>。纳米复合取向与聚集态结构取向是凝胶制备过程中构建取向结构的主要方法,而网络链段取向则是制备后,为满足定制化功能需求而采用的策略。

具体而言,纳米复合取向是利用外界作用(如电场、磁场、剪切等)使凝胶预聚液内的纳米填料呈现定向排列,再通过聚合反应固定这些取向结构,从而实现取向凝胶的制备(图1)<sup>[35-37]</sup>。相似地,聚集态结构取向也发生在凝胶制备时,通过外场调控(如定向冷冻)使网络聚集状态呈现定向排列,从而形成取向结构。

不同于其他非均质水凝胶的面外变形,取向水凝胶在变形过程中表现出高度的方向性,它会

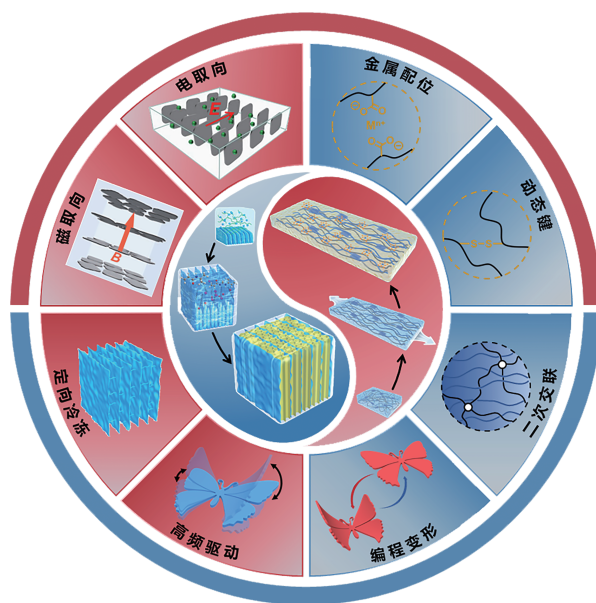


图1 取向水凝胶的分类及多级调控的制备路径<sup>[56-59]</sup> (2014 Springer Nature 版权许可; 2024 Springer Nature 版权许可; 2025 Wiley-VCH 版权许可; 2020 Springer Nature 版权许可)

**Figure 1** An overview of oriented hydrogel and their fabrication (Reprinted with permission from Ref. [56]; Copyright 2014 Springer Nature; Reprinted with permission from Ref. [57]; Copyright 2024 Springer Nature; Reprinted with permission from Ref. [58]; Copyright 2025 Wiley-VCH; Reprinted with permission from Ref. [59]; Copyright 2020 Springer Nature)

在不同取向方向上发生程度不一的溶胀或收缩,因而展现出面内的各向异性变形行为<sup>[38,39]</sup>。通过调节内部的取向方向,这类水凝胶可有效地控制变形的方向,展示出可编程的变形形态<sup>[40-42]</sup>。近年来,研究人员基于拉伸诱导聚合物链段取向的原理,发现凝胶在制备后通过定向拉伸使网络内分子链段定向排列,再利用超分子作用或动态共价键的方式固定网络取向也可实现凝胶取向<sup>[43,44]</sup>。基于这种取向方式,水凝胶在保持各向异性变形的基础上,还可通过变形过程中网络熵弹性的变化进一步地影响变形速度,丰富了取向策略对水凝胶变形行为的影响<sup>[45,46]</sup>。除此之外,拉伸诱导的链取向结构还为水凝胶带来了诸多优势,例如,显著增强了整体的力学性能<sup>[47,48]</sup>,提高了水凝胶对外做功的能量<sup>[49,50]</sup>,提升了取向方向上的电化学性能<sup>[51,52]</sup>。这些增益不仅有助于优化变形行为,同时也为取向水凝胶在智能材料及软体机器领域的发展奠定了坚实基础<sup>[53-55]</sup>。

基于取向结构对智能变形水凝胶发展的影响,结合近年来出现的各种取向策略,尤其是链段取向可定制化编程水凝胶变形行为这一发现,本文将从3个方面梳理总结相关研究进展。第一部分介绍取向水凝胶的制备策略,包括纳米复合结构取向、聚集态结构取向以及网络链段取向;第二部分讨论取向结构对水凝胶变形的影响;第三部分总结现有取向水凝胶在软体机器与生物传感方面的最新应用。最后,针对目前取向水凝胶在实际应用过程中面临的机遇与挑战进行了探讨。

## 1 水凝胶取向结构的构筑

取向水凝胶作为一种具有各向异性结构的材料,其制备核心是在材料内部构筑具有定向排列的颗粒、聚集结构或聚合物链。在早期的研究中,研究人员通常在材料处于可流动的溶液状态下,定向排列使内部填料或聚合物分子定向排列,随后通过触发聚合反应或者改变网络聚集状态来固定这种取向结构<sup>[60]</sup>。近年来,随着拉伸诱导链段取向策略的发展,研究人员通过拉伸水凝胶网络,结合动态交联的方法,使链段呈现出高度的方向性排列,也成功制备出具有取向结构的水凝胶<sup>[61]</sup>。在此背景下,本文将从纳米复合结构、聚集态结构以及网络链段3个方面,详细阐述现有取向水凝胶制备策略的特点与区别。

### 1.1 纳米复合结构取向

要在水凝胶中构筑取向结构,首先需要在预聚液中加入适量具有方向性的纳米颗粒,如一维纳米棒、纳米纤维或二维纳米片。通过外部作用(如电场、磁场、剪切力等),使这些纳米颗粒按照预定方向进行定向排列。最后,通过光、热等方式触发聚合反应,从而固定这些纳米颗粒的定向排列结构。

例如,东京大学Aida课题组选用了钛酸盐纳米片(titanate nanosheet, TiNS),其具有超薄的厚度(0.75 nm)以及超大的高宽比(约 $10^4$ ),是典型的二维材料<sup>[56]</sup>。当这些纳米片被添加到含有*N,N*-二甲基丙烯酰胺及交联剂的水溶液时,纳米片表面丰富的负电荷使其通过静电排斥作用在溶液中保持分散,防止团聚。同时,在外界强磁场作用下,磁感线会垂直穿过纳米片平面,使其沿着磁场方向定向排列。随后,当使用260 nm紫外光触发聚合反应后,这些定向排列的纳米粒子片会被

固定在水凝胶的三维网络中,从而形成取向结构(图2a)。

类似地,外界电场的作用也可使二维纳米片产生定向排列。例如,四川大学Xu课题组在1 V/mm的电场强度下成功使氧化石墨烯(graphene oxide, GO)二维纳米片在水凝胶的预聚液中定向排列,并通过自由基聚合的方式制备了取向水凝胶<sup>[62]</sup>。

溶液中二维纳米颗粒除了能在外界磁场与电场作用下实现定向排列外,在溶液流动过程中也会因流体的剪切作用实现取向<sup>[63]</sup>。基于此,北京航空航天大学Liu课题组将GO纳米片分散于海藻酸钠溶液中,利用该溶液在亲水丙烯酰胺水凝胶基底表面超铺展的特性,通过液体铺展过程中产生的横向剪切力,使GO纳米片均匀地平行排列<sup>[64]</sup>,从而连续地、大面积地制备具有取向GO结构的薄膜(图2b)。同样地,哈佛大学Lewis课题组利用溶液通过狭小针头时产生的挤出剪切应力,成功实现了一维纳米纤维素(nanofibrillated cellulose, NFC)的定向排列,并进一步通过挤出式3D打印技术制备了取向水凝胶<sup>[65]</sup>。近期,浙江大学Wu课题组将二维的氟锂蒙脱石纳米片分散于水凝胶预聚液中,通过注射器挤出时产生的剪切应力使纳米片沿挤出方向均匀、定向地排列(图2c)<sup>[66]</sup>。

### 1.2 聚集态结构取向

除了依靠纳米颗粒在凝胶内部的定向排列构建取向结构外,基于定向冷冻技术调控凝胶预聚液中聚合物的聚集状态,也可构建定向的微结构实现取向。定向冷冻技术是一项利用液氮快速降温,从而诱导冰晶沿降温梯度的方向定向生长的技术。其具体操作过程如下:首先,将水凝胶预聚液倒入高导热基底(如铜片)的容器中,随后将容器底部置于液氮中,从而使溶液形成一个自下而上的低温场。随着温度逐渐降低,溶液中的冰晶会首先在铜片基底上形成,并沿自下而上的方向扩展生长,形成定向的冰晶结构,同时将溶质排挤至冰晶外部。最后,通过光聚合交联或聚合物物理结晶的方式,固定取向结构(图3a)。在使用定向冷冻技术构筑取向微结构的早期研究中,本课题组通过调节冷源的温度,实现了取向微结构中孔径的连续调控<sup>[67]</sup>。在此基础上,本课题组发现导热基底的亲疏水性也会影响制得的微结构孔径大小。因此,通过局部的亲疏水性调整,制备了

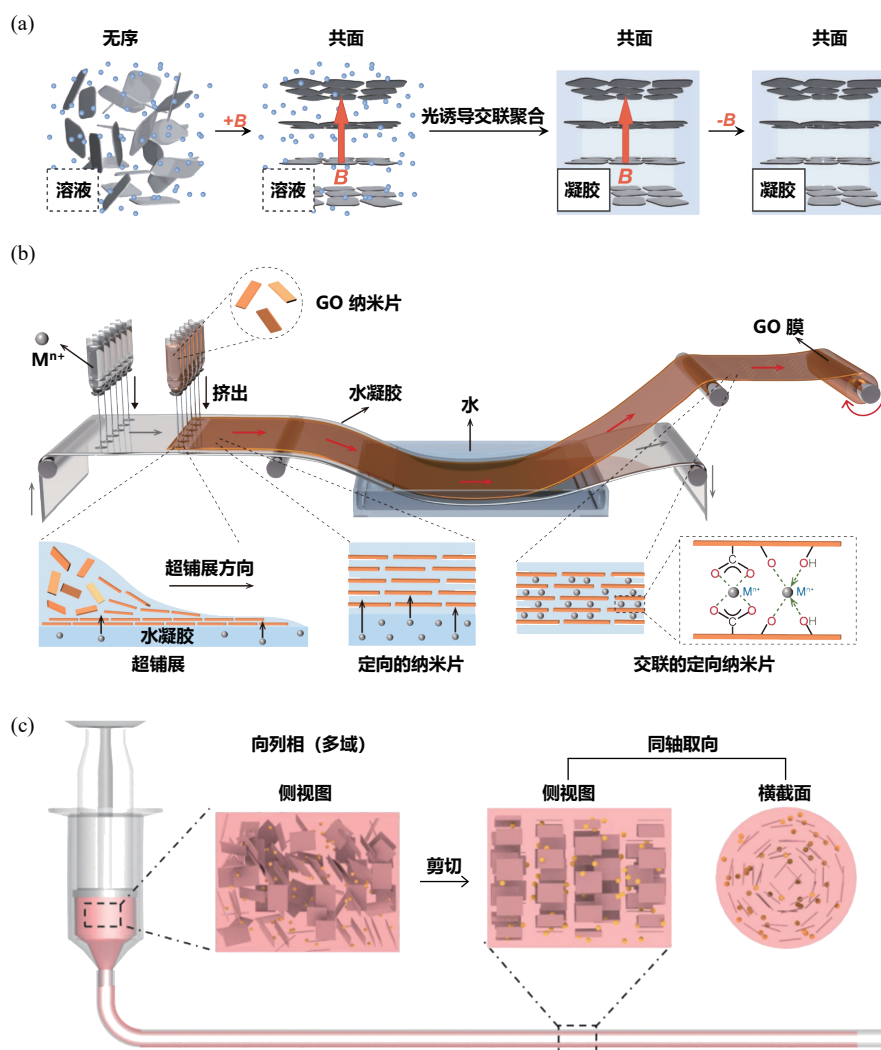


图2 结构取向水凝胶的取向机理与制备流程。(a)磁场诱导二维纳米颗粒定向组装构筑取向结构<sup>[56]</sup> (2014 Springer Nature 版权许可);(b)剪切诱导二维纳米颗粒定向组装构筑取向结构<sup>[64]</sup> (2024 Wiley-VCH 版权许可);(c)挤出诱导二维纳米颗粒定向组装构筑取向结构<sup>[66]</sup> (2024 Springer Nature 版权许可)

**Figure 2** Mechanism and Fabrication of polymeric hydrogel with oriented structures. (a) Fabrication of oriented structures *via* magnetic field-induced assembly of two-dimensional nanoparticles (Reprinted with permission from Ref. [56]; Copyright 2014 Springer Nature); (b) Fabrication of oriented structures *via* shear-induced assembly of two-dimensional nanoparticles (Reprinted with permission from Ref. [64]; Copyright 2024 Wiley-VCH); (c) Fabrication of oriented structures *via* extrusion-induced assembly of two-dimensional nanoparticles (Reprinted with permission from Ref. [66]; Copyright 2024 Springer Nature)

具有局部图案化分布的取向多孔结构<sup>[68]</sup>(图3b)。近年来,研究人员通过编程控制外界冷场,进一步调控冰晶在一维和二维平面上的生长,丰富了水凝胶中冰晶的取向分布,并为更广泛的水凝胶体系提供了构建取向结构的基础<sup>[69,70]</sup>。本课题组利用定向冷冻技术首先构筑了聚乙二醇(PEG)的定向多孔框架。随后将温度响应的 $N$ -异丙基丙烯酰胺(NIPAm)单体预聚液浇注于孔道内,并通过聚合反应制备了具有取向结构的温度响应水凝胶(图3c)<sup>[71]</sup>。然而,采用定向冷冻制备取向微结

构,通常会在水凝胶内部形成孔道结构,显著降低凝胶的力学性能。为此,北京师范大学Wang课题组使用定向冷冻方法在聚乙烯醇(PVA)溶液中构建了定向冰晶结构。在冰晶生长过程中,冰晶会挤压溶液中的PVA分子,促使其形成高度折叠的晶区,在固定取向的同时增强了凝胶的力学性能<sup>[72]</sup>。近期,加利福尼亚大学洛杉矶分校He课题组在此基础上,将已初步结晶的PVA水凝胶再置于高浓度柠檬酸钠溶液中,利用霍夫曼斯特效应(Hofmeister effect)进一步增强了高分

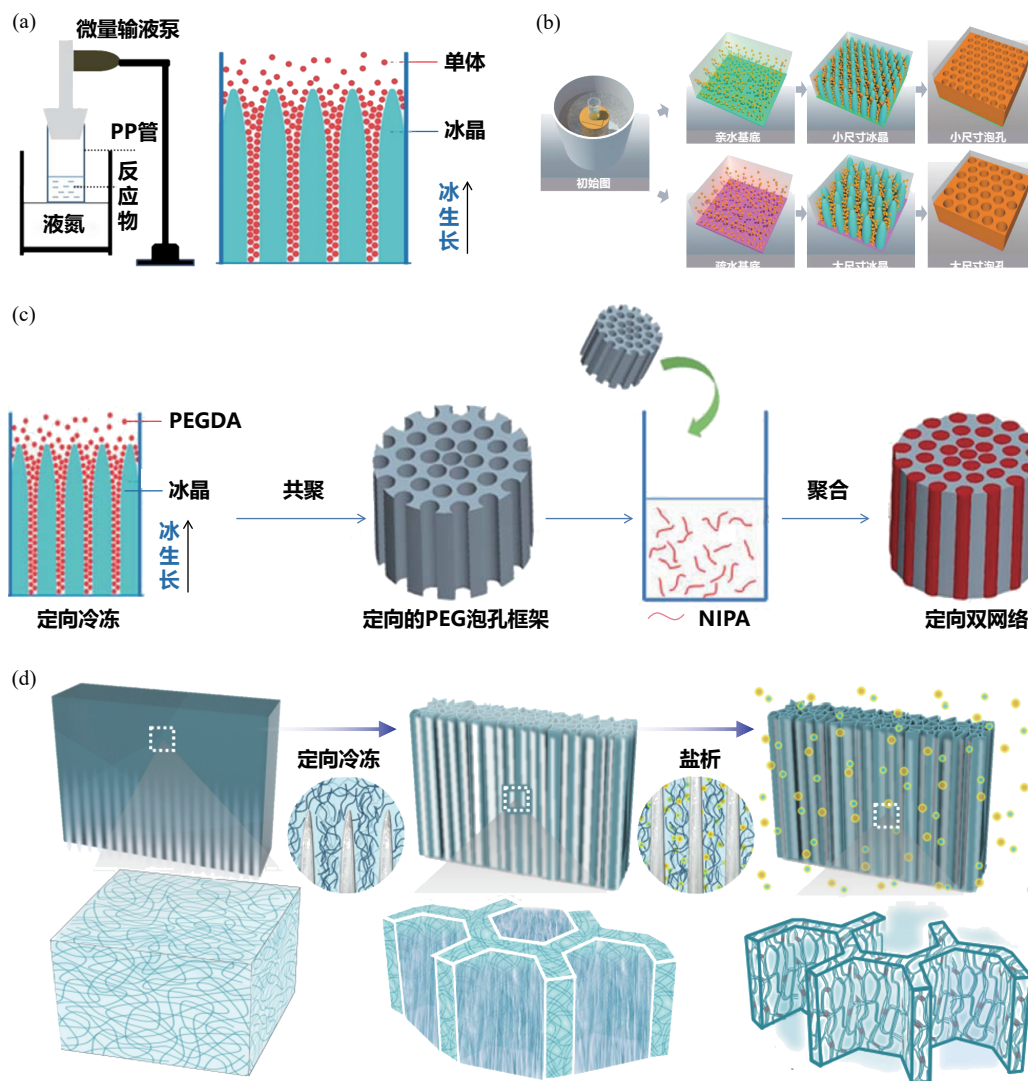


图3 聚集态结构取向水凝胶的取向机理与制备流程。(a)定向冷冻技术制备取向微结构<sup>[67]</sup> (2012 The Royal Society of Chemistry 版权许可);(b)利用局部的亲疏水性调控取向微结构孔径大小<sup>[68]</sup> (2016 Wiley-VCH 版权许可);(c)定向冷冻辅助盐析诱导网络取向构筑取向结构<sup>[71]</sup> (2024 Springer Nature 版权许可);(d)定向冷冻辅助盐析诱导网络取向构筑取向结构<sup>[73]</sup> (2021 Springer Nature 版权许可)

**Figure 3** Orientation mechanism and preparation process of structurally oriented hydrogels. (a) Preparation of oriented microstructures *via* directional freezing technology (Reprinted with permission from Ref. [67]; Copyright 2012 The Royal Society of Chemistry); (b) Regulation of pore size in oriented microstructures through localized hydrophilicity/hydrophobicity control (Reprinted with permission from Ref. [68]; Copyright 2016 Wiley-VCH); (c) Construction of oriented structures by directional freezing-assisted salting-out-induced network orientation (Reprinted with permission from Ref. [71]; Copyright 2024 Springer Nature); (d) Fabrication of oriented structures *via* freezing-assisted salting-out technology (Reprinted with permission from Ref. [73]; Copyright 2021 Springer Nature)

子链的折叠堆积,极大地提高了凝胶的力学性能(图3d)<sup>[73]</sup>。基于这一策略,凝胶的断裂强度可提升至11.5 MPa,而断裂伸长率也增加至2900%。

### 1.3 链段取向

尽管研究人员可以通过外部电场、磁场及挤出剪切等方式诱导纳米颗粒定向排列,或者利用

聚合物的定向聚集来构筑取向结构,但从链段角度看,水凝胶内部的高分子网络依然保持各向同性,即颗粒与聚集结构的取向作用并没有传导到网络链段上。这主要是由于缺乏额外的策略来稳定柔性高分子网络的熵弹性变化,使得取向后的链段极易发生不可逆的弹性回复,从而使取向

结构显著减弱或消失<sup>[74]</sup>。因此,研究人员开始探索如何在水凝胶中进一步构建显著的链段取向结构,并深入研究其对水凝胶性能的影响<sup>[75,76]</sup>。

在这一过程中,研究人员从自然生物中获取了诸多的灵感。例如,生物肌肉中包含着丰富的肌肉纤维(图4a),这些亲水的纤维以高度取向的方式分布在肌肉组织中,并被亲油的筋膜包裹以维持取向结构<sup>[77,78]</sup>。受此启发,北京航空航天

大学Liu课题组制备了聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAm)水凝胶后,通过拉伸的方式使网络中的高分子链沿着拉伸方向取向。在此基础上,为固定这种取向结构<sup>[79]</sup>,研究人员通过两步的溶剂置换过程,将疏水单体填充进亲水的PNIPAm链间,并通过光引发聚合,形成疏水网络,以固定PNIPAm的链段取向结构。该策略高度模仿了生物肌肉的结构,并且通过调控拉伸程度,在水凝

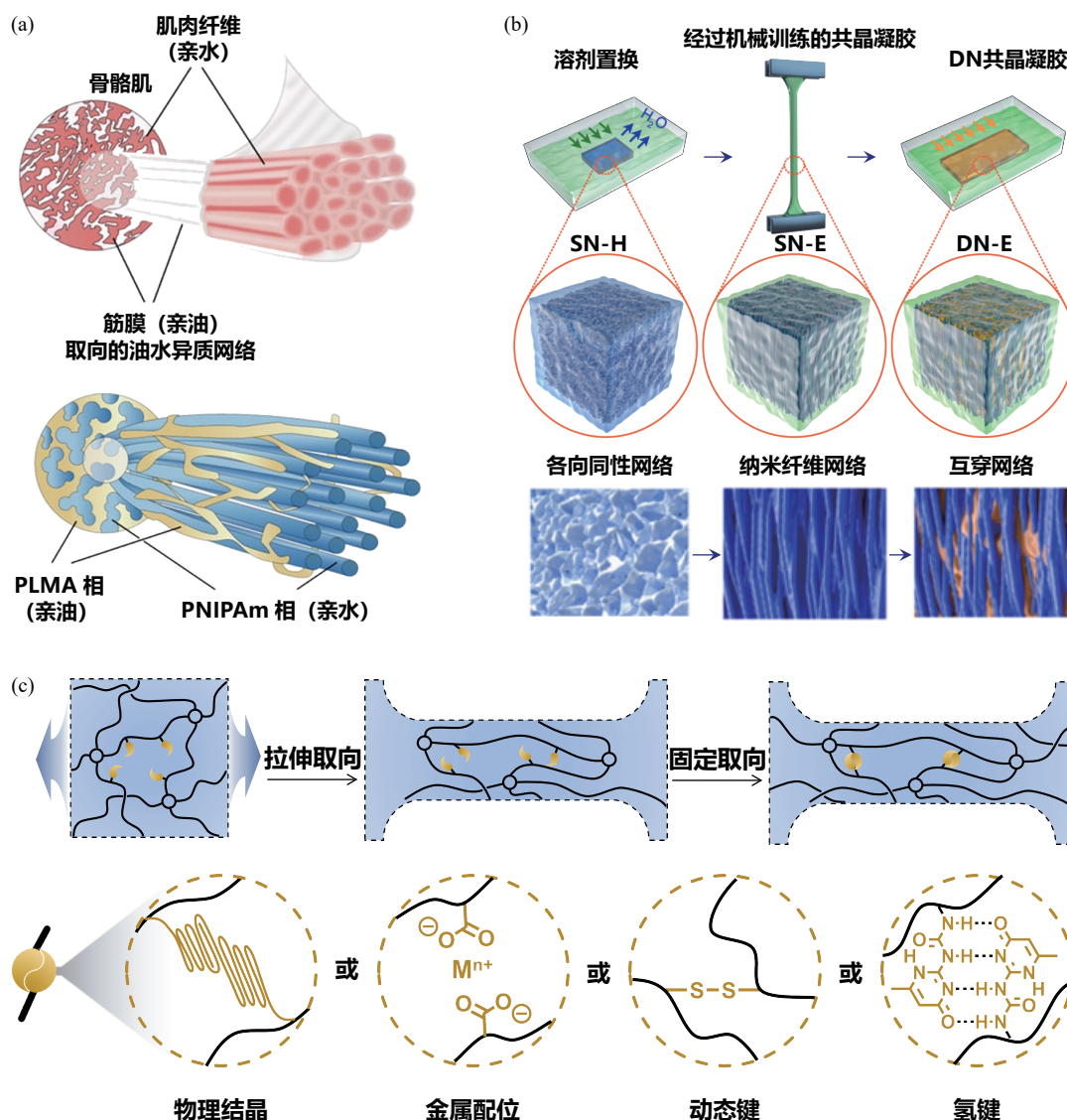


图4 链段取向水凝胶的取向机理与制备流程。(a)取向的肌肉结构与仿生的油水异质取向结构<sup>[79]</sup> (2023 Wiley-VCH 版权许可);(b)机械拉伸训练诱导的网络链段取向及二次聚合固定取向结构的制备策略<sup>[80]</sup> (2025 Springer Nature 版权许可);(c)基于超分子及动态共价键的链段取向固定策略

**Figure 4** Mechanism and fabrication of polymeric hydrogel with oriented chains. (a) Human skeletal muscle structure and hetero-network aligned organohydrogel (Reprinted with permission from Ref. [79]; Copyright 2023 Wiley-VCH); (b) Mechanical training assisted in aligning chains and the strategy for fabricating oriented hydrogels *via* secondary polymerization (Reprinted with permission from Ref. [80]; Copyright 2025 Springer Nature); (c) Realization of oriented chains *via* supramolecular interactions and dynamic covalent bonding

胶制备后连续可控地调控了凝胶的取向程度。肌肉组织除了具有取向结构外,若在取向方向上持续拉伸肌肉,即日常生活中的锻炼过程,可促进肌肉生长并进一步增强其取向结构,提升力学性能<sup>[77,78]</sup>。基于此,中国科学院兰州化学物理研究所Liu课题组将制备好的PVA水凝胶浸泡在深共晶溶液中,并通过持续地重复拉伸以形成取向的纳米微晶<sup>[80]</sup>。最后,利用上述类似的第二网络聚合的方式固定被拉伸取向的网络结构,得到高度链段取向的水凝胶(图4b)。该策略不仅使难以拉伸的网络获得了高度的链段取向结构,同时也极大地增强了凝胶的力学性能。

上述研究证明,各向同性凝胶网络在制备后仍可通过持续拉伸,使网络中的高分子链形成有序、可控的取向结构,并通过第二重网络聚合方式平衡链网络的回弹应力,从而固定这些取向结构。在此思路下,研究人员运用更多的超分子作用及动态共价键,进一步构建了系列链段取向水凝胶(图4c)。例如,成均馆大学Kim课题组制备了海藻酸钠/聚丙烯酰胺的互穿网络水凝胶,通过拉伸使海藻酸与聚丙烯酰胺网络沿拉伸方向取向,最终通过海藻酸钠与钙离子的金属络合作用固定链段取向结构<sup>[75]</sup>。福建农林大学Huang课题组则采用循环冻融法诱导PVA分子链沿外力拉伸方向发生取向与结晶,随后通过单宁酸与PVA的多重氢键作用增强网络交联,进一步固定聚合物纤维取向结构,从而赋予水凝胶优异的各向异性结构与性能<sup>[58]</sup>。此外,本课题组也利用水凝胶网络中二硫键的动态特性,通过紫外光照射使二硫键重排,进而使拉伸状态下的链段取向结构得以固定<sup>[81]</sup>。

## 2 水凝胶取向结构对变形行为的影响

水凝胶非均质结构所引起的不均匀溶胀/收缩,是实现多维度变形的关键基础。长期以来,研究人员通过编程不同类型的非均质结构(双层、梯度、图案化等),使水凝胶能够实现弯曲、扭转、螺旋等多种变形模式<sup>[82]</sup>。在这一过程中,与双层或梯度结构等水凝胶的面外弯曲变形不同,取向水凝胶由于其独特的各向异性结构,通常会在变形过程中展现出截然不同的面内伸缩变形。在此基础上,区域化的非均匀面内伸缩变形经合理的组合与力学设计后,可进而实现更为复杂可控的

翘曲变形。此外,近年来开发的链取向水凝胶,还可以通过链熵弹性的变化进一步调控变形的速度<sup>[83]</sup>。本章将详细探讨取向结构对水凝胶变形形态和速度的影响,并分析其中潜在的机制。

### 2.1 取向结构编程水凝胶各向异性变形

水凝胶的结构与变形功能之间存在密切的关联。例如,在典型的双层水凝胶中,通常一层为具有刺激响应特性的驱动层,在外界环境刺激下会发生显著的溶胀或收缩现象;另一层则为无刺激响应的被动层。当驱动层发生溶胀而被动层保持不变时,水凝胶整体会自发地向被动层弯曲,以平衡两层之间的溶胀差异。类似地,在取向水凝胶中,取向结构通常会在水平与垂直方向上产生较大差异的模量变化,从而影响水凝胶各向同性的溶胀/收缩,引起各向异性的变形。例如,本课题组早期采用定向冷冻技术制备了具有轴向排列微管孔的PEG骨架,并以此为框架构筑了具有取向结构的PNIPAm水凝胶。当凝胶被加热至相转变温度以上时,孔道内PNIPAm网络可自由收缩,而孔壁处PEG/PNIPAm互穿网络受PEG骨架限制难以收缩,从而表现出宏观的各向异性收缩<sup>[71]</sup>。

除此之外,定向分布的纳米粒子利用自身的刚性结构也可将自身取向结构传导到聚合物网络变化中。例如,东京大学Aida课题组通过磁取向的方法在NIPAm水凝胶预聚液中使二维纳米片TiNS定向排列,通过光照原位聚合形成取向水凝胶<sup>[39]</sup>。当凝胶加热至超过其相转变温度时,凝胶中的PNIPAm链段会发生相变,引发体积变化。在此过程中,由于TiNS表面富集的电荷在垂直于面心方向(取向方向)上产生静电排斥作用,导致凝胶在取向方向上伸长。而相对地,在垂直于取向的方向上,凝胶受PNIPAm链段团聚发生收缩,从而在水平面内表现出现各向异性变形。相似的,浙江大学Wu课题组通过电取向氟锂蒙脱石纳米片的方式<sup>[59]</sup>,同样在PNIPAm水凝胶中构筑取向结构,并表现出相似的各向异性变形行为(图5a)。由于不同纳米粒子之间的静电排斥力大小不同,随着变形时间的推移,PNIPAm凝胶整体体积仍会收缩,但沿取向方向的收缩量始终小于垂直方向。这种独特的变形行为是取向水凝胶的显著特点,并且在各种取向水凝胶中普遍存在。

在上述各向异性变形机理的基础上,该团队的研究人员通过调节外界电场的分布,成功地编

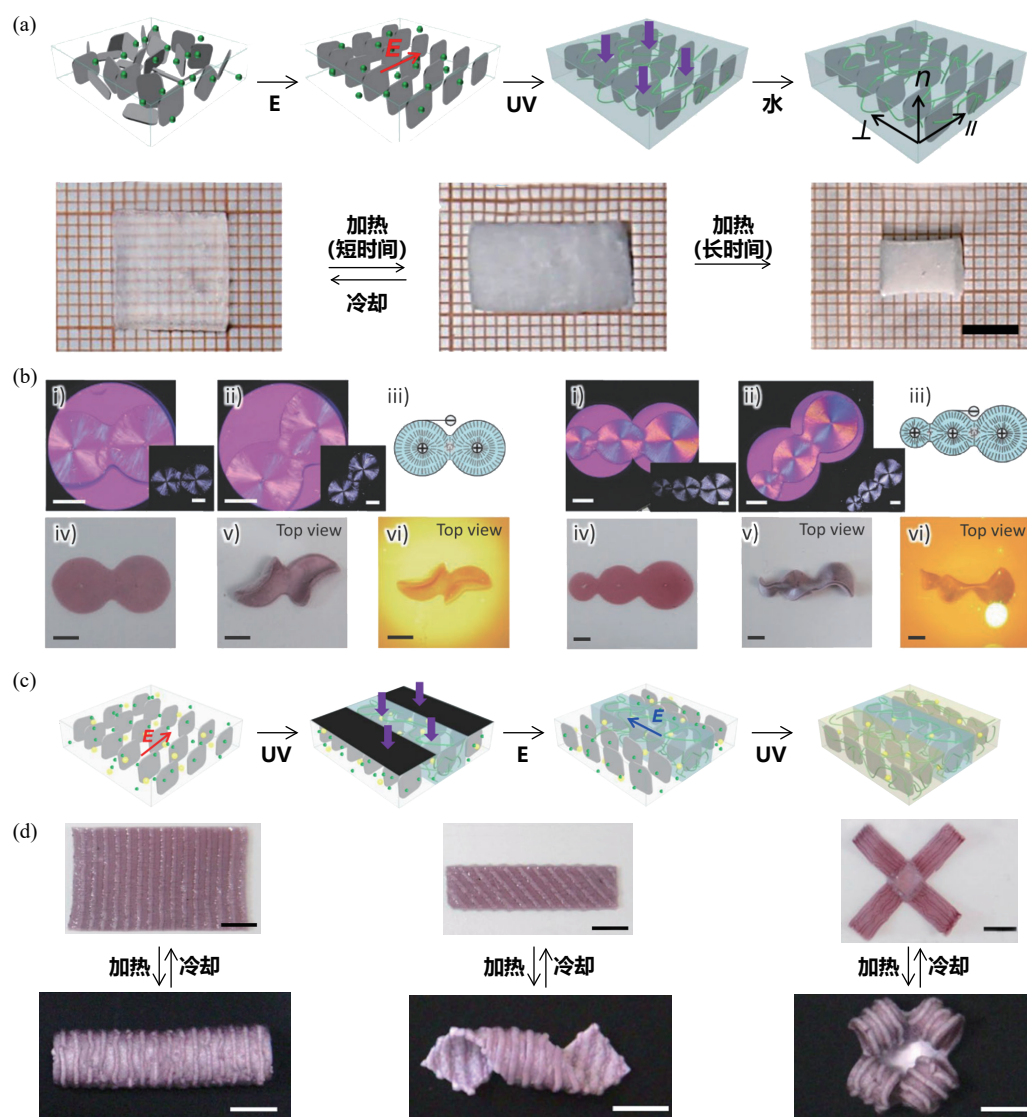


图5 结构取向对水凝胶形变的影响。(a)结构取向水凝胶的各向异性变形<sup>[59]</sup> (2020 Springer Nature 版权许可);(b)电场编程水凝胶的多维度复杂变形<sup>[84]</sup>;(c)光聚合编程取向结构策略示意图<sup>[59]</sup>;(d)光聚合编程下水凝胶的多维度复杂变形<sup>[59]</sup> (2020 Wiley-VCH 版权许可)

**Figure 5** Impact of structural orientation on shape-morphing. (a) Anisotropic shape-morphing of structurally oriented hydrogels (Reprinted with permission from Ref. [59]; Copyright 2020 Springer Nature); (b) Multi-dimensional shape-morphing of electrically-programmed hydrogels (Reprinted with permission from Ref. [84]; Copyright 2020 Wiley-VCH); (c) Illustration showing the fabrication of programmed oriented structure *via* photo-polymerization<sup>[59]</sup>; (d) Multi-dimensional shape-morphing of photo-programmed hydrogels (Reprinted with permission from Ref. [59]; Copyright 2020 Springer Nature)

程了二维纳米片在凝胶内部的有序定向排列,进而实现了凝胶更加复杂的可编程变形过程<sup>[84]</sup>。如图5(b)所示,研究人员在2个或3个相连的圆形容器的圆心处设置正电极,并在容器外围设置负电极,从而构建了多个相连的、以圆心为中心向外发散的电场。在该电场作用下,所制备的取向水凝胶由于各部位变形方向的耦合,最终形成了复杂的三维形态。除了通过构建复杂电场来编程凝胶的各向异性结构外,研究人员还采用了多次光

聚合策略来逐步编程凝胶的取向结构。例如,首先利用均匀电场使凝胶中的纳米填料沿同一方向排列。随后,通过光掩模板的辅助作用,使预聚液的中部固化成凝胶,从而固定初步的取向结构。在此基础上,改变电场方向,使其与第一次聚合的方向垂直。此时,未聚合部分(未受到光照)的纳米粒子会重新排列,形成新的取向结构。最终,通过光照对该部分凝胶进行聚合,固定新的取向,进而在同一凝胶中构建出不同的取向结构

(图 5c)。基于这种编程策略,凝胶能够实现定向弯曲、扭转等多种复杂变形(图 5d)。这些工作有效解决了在高流动性的水凝胶预聚液中,纳米粒子有序排列的问题。然而,如何在水凝胶形成稳固三维网络后,再次改变其取向结构,依然是一个挑战。

## 2.2 取向结构编程水凝胶变形模式

通过编程水凝胶中纳米粒子与聚集结构的定向排列,取向水凝胶可以产生多维度的复杂变形。然而,这些取向水凝胶需要稳固的三维网络以保持纳米填料或聚集结构的定向排列,导致这些水凝胶的变形模式固化且单一。随着链段取向策略的不断发展,研究人员在凝胶制备后调控其内部的取向状态,并通过编程链网络的熵弹性,进一步拓展水凝胶的变形模式。例如,本课题组制备了含 PVA 聚合物的 PNIPAm 水凝胶,通过拉伸取向 PNIPAm 网络后利用冻融法促进 PVA 形成物理结晶,从而固定链段取向(图 6a)<sup>[85]</sup>。由于取向链段的熵弹性回复作用,链段取向水凝胶在加热收缩过程中会在取向方向上表现出更大的收缩幅度(图 6b),而未经取向编程的水凝胶则表现出各向同性的收缩。当研究人员将凝胶进行折叠而非拉伸时,凝胶中会产生完全不同的链段取向状态。在折叠的外层区域,由于拉伸作用,凝胶网络呈现正向应力;而在折叠的内层区域,凝胶网络因压缩作用而呈现负向应力。不同的应力状态使得凝胶冷却回复过程中,在链熵弹性作用下,展现出不同的传质动力学。根据经典扩散公式计算,正向应力会促进水凝胶与外界传质过程,从而表现出更快的溶胀动力学;反之,负向应力则会抑制这一过程,导致更慢的溶胀动力学。在这种状态下,通过折叠诱导链段取向后的水凝胶在冷水环境中,由于外层区域溶胀速度较快,整体凝胶会朝向折叠状态发生变形。随着时间的推移,内层区域溶胀程度逐渐接近外层,从而使凝胶再次从折叠状态向展开状态变形(图 6c)。因此,从整体角度来看,链段取向后的水凝胶在稳定环境中会经历两次截然不同方向的变形,这种独特的变形模式被命名为“远离平衡态变形”(far-from-equilibrium shape-shifting, FFE)。该研究突破了传统观念中认为水凝胶仅能在 2 种平衡态之间发生单向变形的局限,实现了水凝胶在一次外界刺激下实现两次截然相反的变形行为。这种独特的

变形模式,为变形材料的发展提供了全新的视角。

除此之外,本课题组基于链段取向策略,通过金属配位作用进一步编程了凝胶的变形模式。如图 6(d)所示,研究人员利用丙烯酸酯类三联吡啶衍生物与铁离子的配位络合作用,在温度响应的 PNIPAm 水凝胶中构筑了链段取向结构<sup>[86]</sup>。在此体系中,研究人员在将凝胶折叠以形成链段取向网络后,使用含铁的滤纸压印在凝胶的外层区域,通过渗透压使铁离子从凝胶外层扩散至内层并与三联吡啶官能团进行络合配位。在这一过程中,金属络合的作用体现在两个方面:一是通过动态交联作用固定凝胶的链段取向,二是在沿凝胶厚度方向引入梯度结构(图 6e)。由此,在受热收缩的过程中,梯度结构会在凝胶内部产生去溶胀应力,使凝胶向折叠状态发生变形(正向变形);而折叠的网络会产生弹性恢复应力,推动凝胶向展开状态变形(反向变形)(图 6f)。当去溶胀应力占主导时,凝胶发生正向变形;反之,当弹性恢复应力占主导时,凝胶发生反向变形(图 6g)。值得注意的是,这种主导关系可以通过改变凝胶的引发聚合方式(热引发与光引发)、模量以及链段取向程度,在凝胶制备后动态地进行调整,从而编程凝胶的变形方向。该研究通过链段取向编程方式,引入不同程度的弹性恢复应力,并使其与凝胶固有的去溶胀应力相互竞争,从而实现了凝胶在制备后变形方向的动态调控。

除此之外,通过动态作用编程链段取向的水凝胶,在可重构性能方面具有更显著的优势。例如,本课题组制备了具有离子响应特性的聚丙烯酸/聚乙烯醇(PAAc/PVA)互穿水凝胶<sup>[87]</sup>。首先,通过拉伸取向 PAAc 网络,再通过反复冻融使 PVA 形成结晶以固定链段取向(图 7a)。在此情况下,当外界离子浓度升高时, PAAc 网络收缩,导致凝胶体积缩小,但由于链段取向的存在,凝胶在取向方向的收缩程度显著高于垂直方向,最终使正方形凝胶变成长方形(图 7b)。进一步地,通过编程凝胶的临时形状来调整链段取向的分布, PAAc/PVA 水凝胶可实现多种变形。如图 7(c)所示,将长条形 PAAc/PVA 水凝胶编辑成扭转形状并冻融固定,当外界离子强度增加时,凝胶将逐步解开扭转。通过加热打破 PVA 结晶,水凝胶将恢复至初始状态,并可再次进行形状编辑,形成螺旋结构。此时,随着外界离子浓度的提升,

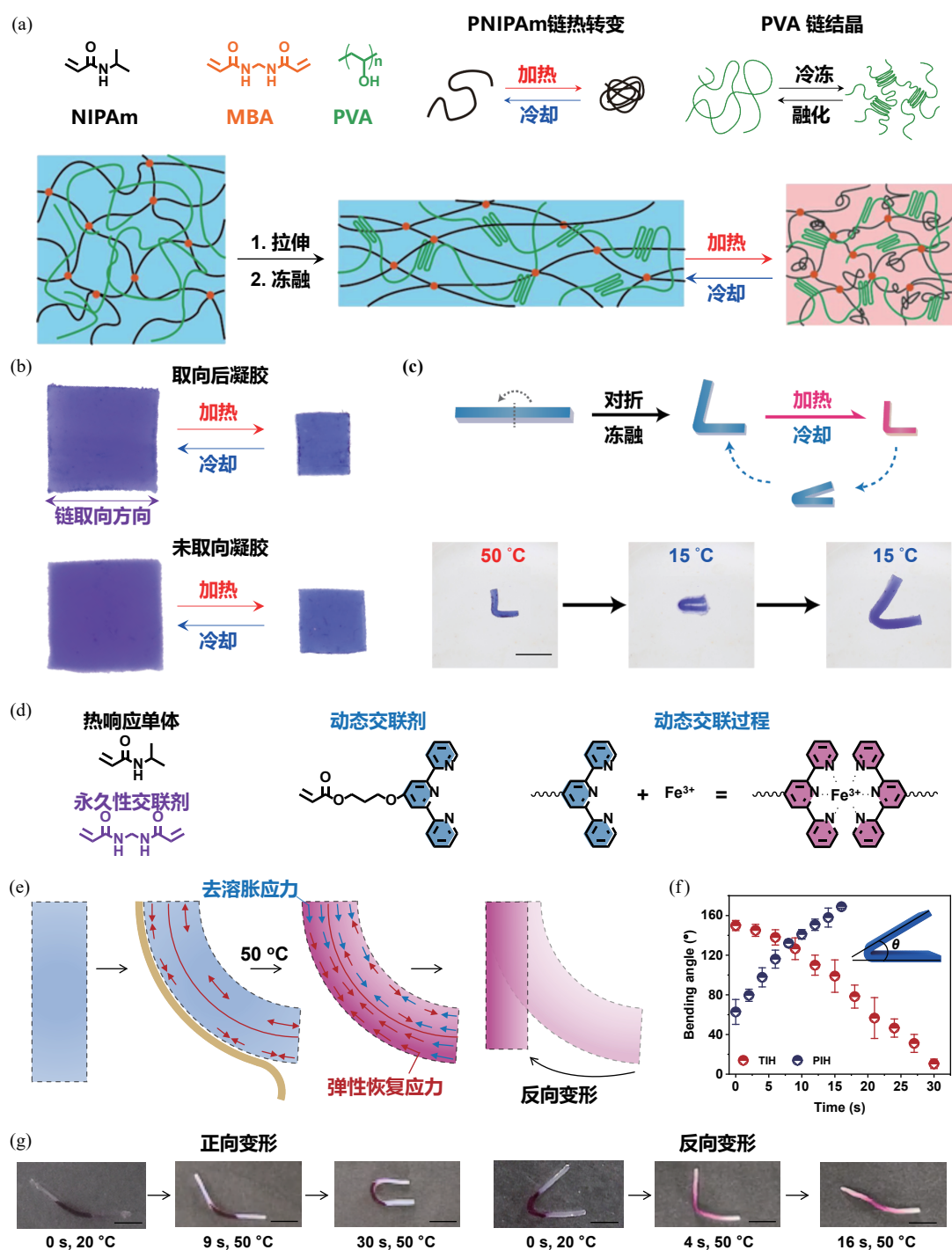


图 6 链段取向结构对水凝胶形变的影响。(a)链段取向水凝胶的各向异性形变示意图<sup>[85]</sup>;(b)链段取向水凝胶的各向异性变形行为<sup>[85]</sup>;(c)链段取向结构诱导的水凝胶 FFE 变形行为<sup>[85]</sup> (2023 Springer Nature 版权许可);(d)水凝胶分子结构<sup>[86]</sup>;(e)去溶胀应力与链弹性恢复应力耦合示意图<sup>[86]</sup>;(f)水凝胶正向变形与反向变形动力学<sup>[86]</sup>;(g)水凝胶正向变形与反向变形过程<sup>[86]</sup> (2024 Springer Nature 版权许可)

**Figure 6** Impact of chain oriented structures on shape-morphing. (a) Anisotropic shape-morphing of structurally oriented hydrogels; (b) The anisotropic shape-morphing of chain oriented hydrogels; (c) The shape-morphing mechanism of structurally oriented hydrogels (Reprinted with permission from Ref. [85]; Copyright 2023 Springer Nature); (d) FFE based shape-shifting kinetics; (d) Monomer precursors; (e) The stress-coupling state between deswelling stress and elastic recovery stress; (f) Shape-morphing kinetics; (g) Shape-morphing processes of positive and negative shape-morphing (Reprinted with permission from Ref. [86]; Copyright 2024 Springer Nature)

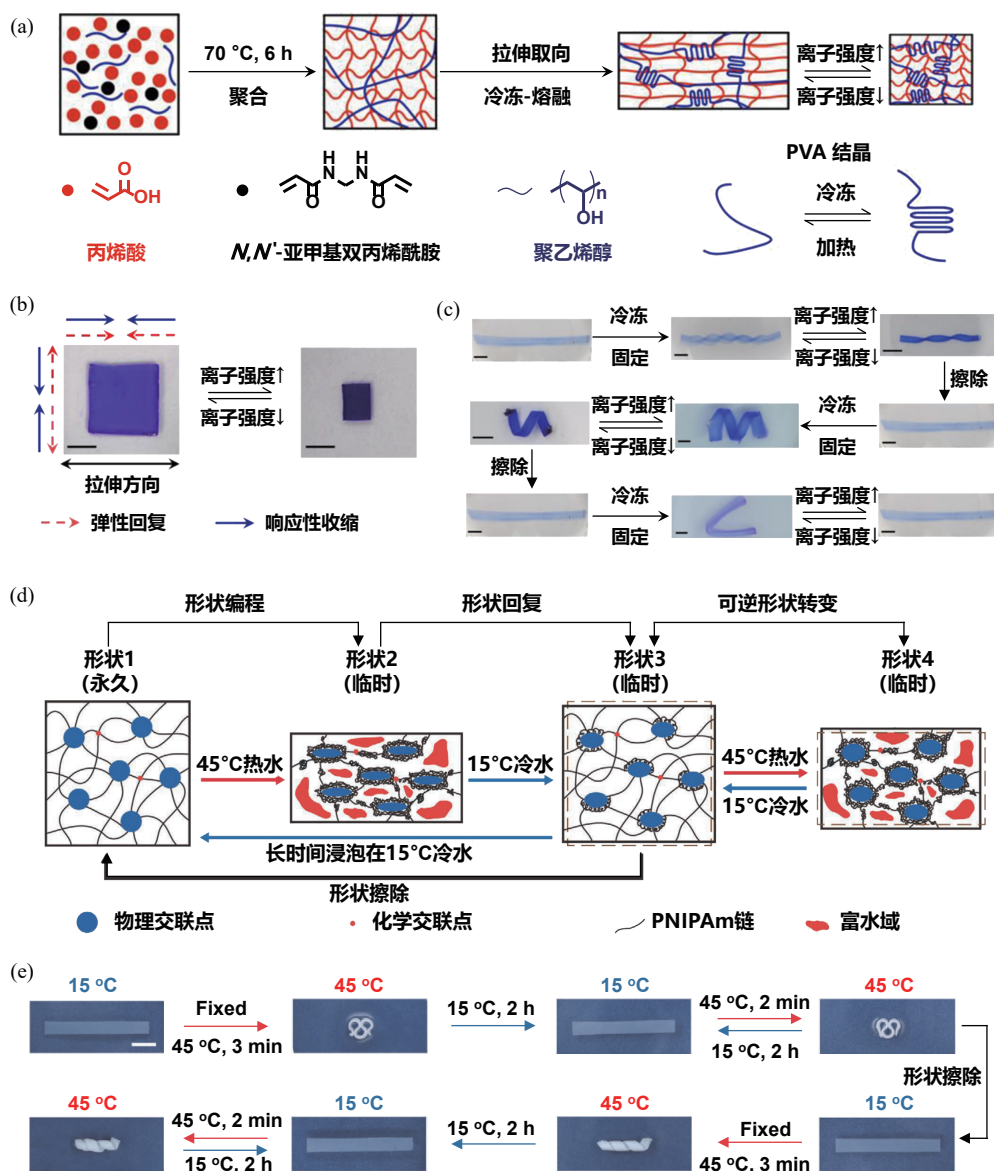


图7 取向水凝胶的可重复编程变形。(a)离子响应的链段取向水凝胶的制备过程<sup>[87]</sup>；(b)离子响应水凝胶的各向异性变形<sup>[87]</sup>；(c)离子响应水凝胶的可重构变形<sup>[87]</sup> (2022 American Chemistry Society 版权许可)；(d)温度响应的链段取向水凝胶的编程机理<sup>[88]</sup>；(e)温度响应链段取向水凝胶的可重构变形<sup>[88]</sup> (2020 Wiley-VCH 版权许可)

**Figure 7** Re-programmable shape-morphing of chain oriented hydrogel. (a) Fabrication of chain oriented hydrogel with ion-responsiveness; (b) Anisotropic shape-morphing of ion-responsive hydrogels; (c) Re-programmable shape-morphing of ion-responsive hydrogels (Reprinted with permission from Ref. [87]; Copyright 2022 American Chemistry Society); (d) Programming mechanism of chain oriented hydrogel with thermo-responsiveness; (e) Re-programmable shape-morphing of thermo-responsive hydrogel (Reprinted with permission from Ref. [88]; Copyright 2020 Wiley-VCH)

凝胶从紧密螺旋形态变为松散螺旋。该研究利用PVA结晶的动态性,在凝胶制备后多次编程其内部链段取向结构,实现了水凝胶可重构的变形能力。

如上所述,尽管通过PVA的可逆结晶实现了变形后的重构,但在变形的复杂性和编程性方面仍有提升的空间。针对这一问题,本课题组与浙

江大学Pan课题组合作,将温度响应的NIPAm单体与同样具有结晶特性的含长烷基链丙烯酸十八酯(stearyl acrylate, SA)单体,通过自由基聚合的方式融合在同一聚合物网络中<sup>[88]</sup>。在该体系中,PNIPAm共聚链段在高温下发生相变,分子构象由亲水的线性结构转变为疏水的线团状结构;而长烷基链的疏水团簇则在低温时形成结晶,高温

时融化。因此,当研究人员通过外力如拉伸、弯曲和折叠等手段对凝胶进行形状编辑后,将其浸入45 °C的热水中时,PNIPAm的疏水链段会包裹住疏水的长烷基链团簇。此时,将凝胶转移至冷水中,长烷基链团簇会因其链段的结晶而固定在热水时的链段取向状态,尽管此时凝胶的整体形状已经恢复至初始状态。有趣的是,在编程过程结束后的短时间内,若将凝胶再次置于热水中,凝胶会在链网络熵弹性的驱动下,自发地恢复至编程时的复杂形状(图7d)。但是,若将编程后的凝胶长时间浸泡在冷水中,伴随着PNIPAm团簇逐步从长烷基链表面解离,凝胶将完全恢复至初始状态。在此状态下,即使加热,凝胶也无法恢复至编程形状。此时,研究人员可对凝胶重新进行编程,赋予其一个全新的形状并且再次实现凝胶在初始形状与新编程形状之间实现双向变形(图7e)。该研究成功利用链段取向熵弹性,显著提高了水凝胶在初始形状与多个编程形状之间的双向变形能力,提升了凝胶变形的复杂性、可编程性和可重构性。

### 2.3 取向结构增强水凝胶变形速度

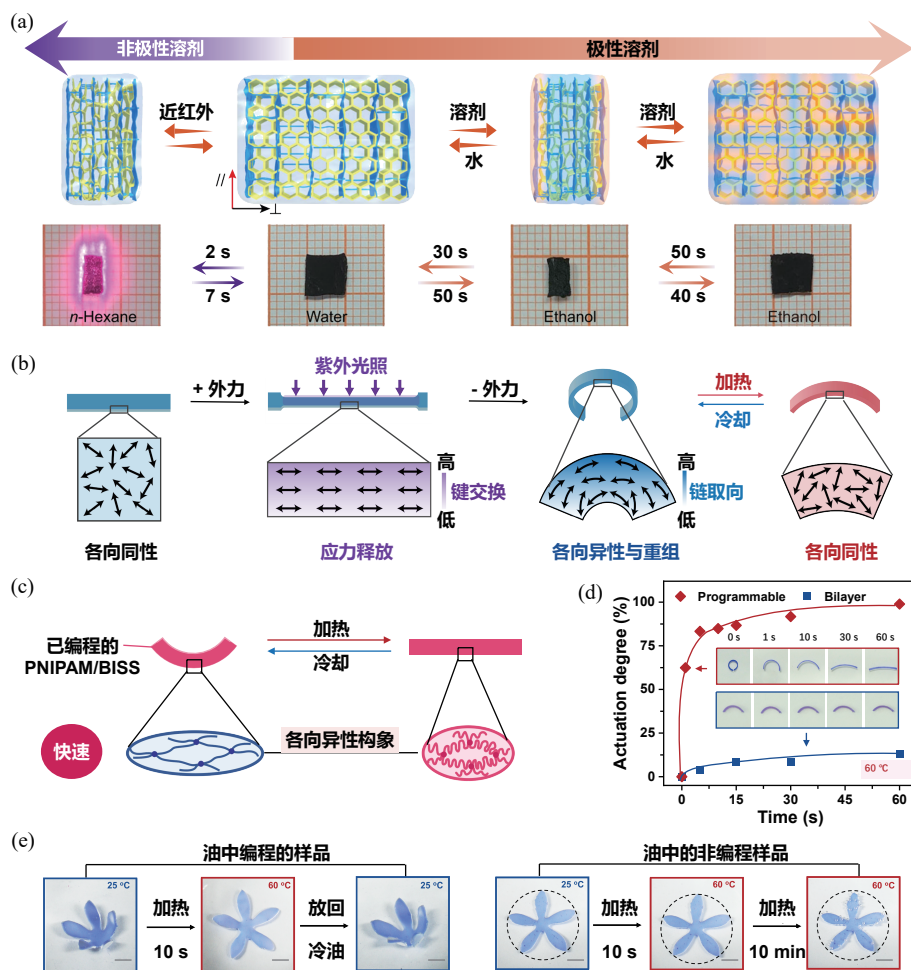
取向水凝胶独特的取向结构不仅能动态调控凝胶的变形形态与模式,还能进一步提升诸如变形速度、频率等变形性能。例如,中国科学技术大学Yu课题组采用两步定向冷冻策略,成功构筑了具有优异力学性能和快速变形能力的取向水凝胶<sup>[57]</sup>。该团队首先利用双向冷冻技术诱导溶液中的银纳米线与海藻酸钠定向排列与组装,并通过冷冻干燥得到取向的纳米柱。在此基础上,研究人员将这些纳米柱浸泡在水凝胶预聚液中,再次通过定向冷冻形成取向水凝胶。如前文所述,借助定向冷冻技术,水凝胶网络中会形成大量孔道结构,这些孔道结构在水凝胶变形过程中充当纳米水通道,加速物质的交换。因此,与传统的温敏水凝胶相比,这种水凝胶在温度刺激下展现出1.97 mm/s的各向异性变形速度(图8a)。并且,由于取向的银纳米框架,凝胶的机械性能得到较大提升,保障了凝胶在变形过程中形态的稳定性,使得这种快速的变形行为在循环超过100次后仍能保持稳定,显示出卓越的耐受性。

尽管通过构建定向孔道结构能够显著提升刺激响应水凝胶的变形速度,但与传统的刺激响应水凝胶相似,这种结构取向的水凝胶变形仍然依

赖于凝胶网络与外界水环境的物质交换。然而,物质交换始终是一个缓慢的过程,这一特性限制了凝胶变形速度的提升空间,并使凝胶的变形过程无法脱离水环境。因此,是否存在一种不依赖传统传质过程的凝胶变形新机制,是值得关注的科学问题。在探索取向水凝胶的过程中,本课题组提出,取向高分子网络在变形过程中可能表现出的熵弹性行为,或许能够促进凝胶的变形。在此思路下,本课题组通过NIPAm单体与二硫化物交联剂在含有PVA的水溶液中聚合,成功制备了具有动态网络的温敏水凝胶<sup>[81]</sup>。经过拉伸取向后,研究人员利用紫外光触发二硫键的动态交换反应,从而固定了链段取向结构。值得一提的是,由于紫外光在凝胶厚度方向上的光衰减,靠近光源的凝胶层会表现出更高的键交换效率,导致在凝胶的厚度方向上形成梯度结构,从而产生弯曲的初始形态(图8b)。当凝胶加热至相转变温度以上时,被取向的PNIPAm网络会在链弹性回复力下迅速实现可逆的构象转变,从而使凝胶发生从弯曲到直条的变形(图8c)。与依赖缓慢传质实现弯曲一直条可逆变形的双层水凝胶不同,这种变形基于传热控制而之前变形机制的传质控制。由于传热过程比传质过程快2~4个数量级,链段取向网络熵弹性变化的形态转变能表现出更快的变形速度,并对样品的尺寸不敏感,厚度大的材料同样可以实现快速变形(图8d)。此外,由于变形过程不再依赖传统的水分子的扩散,这种水凝胶还能够在无水环境下实现快速变形,这是传统基于传质变形的凝胶所无法实现的(图8e)。该研究提出了一种全新的水凝胶取向编程变形机制,为未来水凝胶在软体机器人领域的发展提供了基础。

### 2.4 取向结构增强水凝胶能量输出

取向结构在编程水凝胶变形行为的同时,其定向的纳米粒子排布、网络聚集结构以及链段取向都会极大地提升凝胶在取向方向上的力学性能,从而有助于增强其在变形过程中对外做功的能力。例如,南方科技大学Ren课题组通过真空浸渍的方式将海藻酸钠溶液(SA)填入具有定向泡孔结构的脱木质素的木材模板中,随后原位矿化形成羟基磷灰石(HAp)纳米晶体,构筑了具有取向结构的木基水凝胶(图9a)<sup>[89]</sup>。得益于木材模板中纤维素的取向结构,该凝胶在取向方向上具



**图 8** 取向结构对水凝胶变形速率的影响。(a)结构取向水凝胶的快速多刺激响应变形<sup>[57]</sup> (2024 Springer Nature 版权许可); (b)基于动态键交联的链段取向水凝胶的制备与变形机理<sup>[81]</sup>; (c)链段取向水凝胶的快速变形机理<sup>[81]</sup>; (d)链段取向水凝胶与普通水凝胶的驱动动力学差异<sup>[81]</sup>; (e)链段取向水凝胶与普通水凝胶在无水环境中可逆变形的差异<sup>[81]</sup> (2023 Springer Nature 版权许可)

**Figure 8** Impact of oriented structure on the actuating speed of hydrogels. (a) Ultrafast shape-morphing of structurally oriented hydrogels upon multi-stimulus (Reprinted with permission from Ref. [57]; Copyright 2024 Springer Nature); (b) Illustration showing the fabrication and shape-morphing mechanism of dynamic covalent bond-based chain-oriented hydrogels<sup>[81]</sup>; (c) Illustration showing the fast shape-morphing of chain-oriented hydrogels<sup>[81]</sup>; (d) Actuating kinetic comparison of chain-oriented hydrogels and typical bilayer hydrogels<sup>[81]</sup>; (e) Shape-morphing comparison of chain-oriented hydrogels and typical bilayer hydrogels under oil environment (Reprinted with permission from Ref. [81]; Copyright 2023 Springer Nature)

有高达 67.8 MPa 的拉伸强度，是常规化学交联水凝胶的 1000 倍，而在垂直取向方向仅有 13.2 MPa (图 9b)。

在水凝胶的变形过程中，若一端悬挂重物，水凝胶可通过自身收缩对其施加作用力。根据对外做功的公式，输出功率随施加力以及变形速率的增加而增大。因此，提升水凝胶的力学性能(增强输出力)与变形性能(提升速度)成为其在人工肌肉等应用中亟待解决的关键问题。基于此，北京航空航天大学 Liu 课题组通过拉伸，在 PNIPAm 水

凝胶中构筑取向结构，为进一步稳定链取向，该团队采用二次聚合策略，在取向的亲水 PNIPAm 网络外包覆一层疏水油网络<sup>[79]</sup>。通过调节油凝胶网络的比例，PNIPAm 油水凝胶的拉伸强度由 0.4 MPa 提升至 0.8 MPa，对外做功能力也显著优于未取向凝胶(图 9c)。此外，受益于取向 PNIPAm 链段的熵弹性变化，该凝胶的变形响应时间缩短至 3.2 s，而未取向凝胶则需约 60 s。依托这一性能，所制备的人工肌肉可在 6 s 内提起超过自身体重 85 倍的物体。该研究通过链段取向策略有效地平

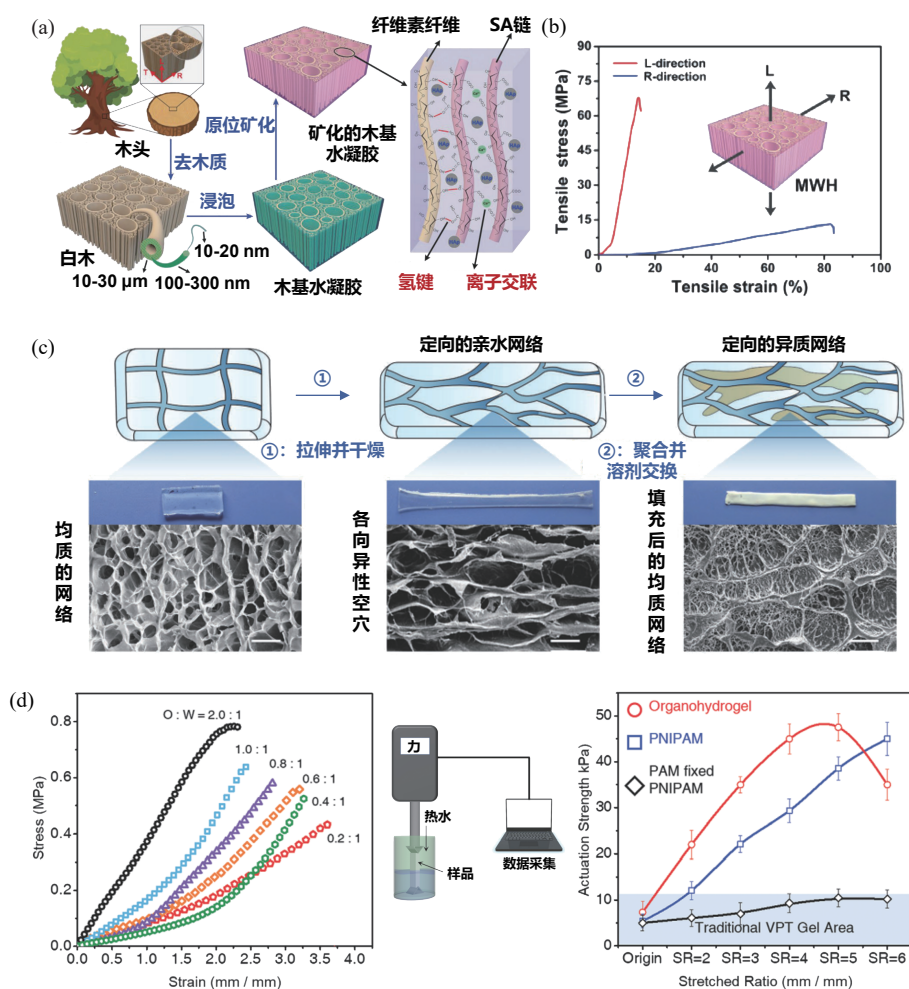


图9 取向结构对水凝胶能量输出的影响。(a)矿化的木基水凝胶的制备<sup>[89]</sup>；(b)矿化的木基水凝胶的拉伸应变曲线<sup>[89]</sup> (2021 Wiley-VCH 版权许可)；(c)油水凝胶体系中 PNIPAm 聚合物链取向过程<sup>[79]</sup>；(d)含有取向结构水凝胶拉伸应变曲线、等距模型测试装置示意图及取向结构水凝胶与其他凝胶拉伸范围对比<sup>[79]</sup> (2022 Wiley-VCH 版权许可)

**Figure 9** Effect of oriented structure on hydrogel energy output. (a) Preparation of mineralized wood-based hydrogel<sup>[89]</sup>; (b) Tensile strain curve of mineralized wood-based hydrogel (Reprinted with permission from Ref. [89]; Copyright 2021 Wiley-VCH); (c) Orientation process of PNIPAm polymer chains in oil-water gel system<sup>[79]</sup>; (d) Tensile strain curve of gel containing oriented structure, schematic of isometric model testing apparatus, and comparison of tensile ranges between oriented gel and other gels (Reprinted with permission from Ref. [79]; Copyright 2022 Wiley-VCH)

衡了变形材料中力学性能与变形性能的矛盾，为水凝胶在人工肌肉以及软体机器人领域的发展打下坚实的基础。

### 3 具有取向结构的水凝胶的应用

如上所述，取向水凝胶基于纳米复合结构、聚集结构以及链段取向的编程方式，已在变形形态、模式与速度方面表现出优异的性能，这些性能促使其在软体机器人领域得到广泛应用，以解决现有软体机器人驱动速度慢、难以实现高效机械输出的问题。除此之外，经过取向编程的水凝胶在机械性能、电化学性能等方面也都得到了极大的提升，

并且逐渐应用于生物传感领域。这些功能的拓展对于进一步推动取向水凝胶在智能变形与软体机器人领域的发展至关重要。因此，基于近年来取向水凝胶在这些方面取得的成就，本章将具体介绍其在软体机器人与生物传感方面的研究进展。

#### 3.1 软体机器人

相比于传统的机械机器人，采用智能材料，特别是智能软材料(如水凝胶、弹性体和形状记忆聚合物)制造的新一代软体机器人，无需外接电源和机械传动设备即可发生变形。因此，在器件微型化和轻量化方面，展现出了独特的潜力。然而，现有可应用于软体机器人的智能软材料依然存在

变形速度慢、变形模式单一的问题。针对这一挑战,研究人员近年来提出了多种创新策略,其中取向水凝胶作为一种突出解决方案,受到了广泛关注。

如前文所述,本课题组通过动态二硫键的键交换,在PNIPAm水凝胶制备后引入了程序可控的链段取向结构,并基于取向网络的熵弹变化,显著提高了水凝胶的变形速度<sup>[81]</sup>。在此基础上,研究人员利用脉冲激光触发水凝胶的振荡变形,凭借其快速的变形能力,水凝胶变形的振荡频率可达1.7 Hz。基于这种快速振动能力,研究人员通过对折并利用二硫键的键交换编程凝胶形状后,借助一侧凝胶的快速振动成功推动整个凝胶前进。

除此之外,得益于水凝胶网络的动态性,研究人员在一次折叠的基础上再次增加一个折叠位置,并通过二硫键的键交换固定网络结构,从而使水凝胶的运动方式从泳动转变为爬行(图10a)。更进一步地,在水凝胶的编程过程中引入螺旋结构后,水凝胶驱动器能够在外界近红外光的控制下实现定向旋转。该工作通过引入可逆共价键赋予聚合物网络动态重构能力,结合外力将均质材料按需变形至临时形状(如弯曲、扭转),并利用动态键交换形成了稳定的取向结构,从而最终完全改变了凝胶的变形与运动模式。这种“编程—响应”的循环实现了对材料变形行为的精准定制,并有利于可编程单元与传感/驱动组件的动态集成,共同构建全新的软体机器人系统。

除了上述挑战外,现有智能软体材料在变形过程中还普遍缺乏有效的负反馈机制,导致其仅能在环境条件交替变化时才能变形,难以在恒定外界场下持续变形并稳定输出机械力。针对这一挑战,浙江大学Wu课题组基于链段取向编程提出了独特的变形负反馈机制,实现了水凝胶在恒定环境下的持续变形。

该团队首先将二维氟锂蒙脱石纳米片和金纳米颗粒作为功能填料加入水凝胶预聚液中。其中,氟锂蒙脱石纳米片在受限的二维容器中挤出时可实现高效的取向组装,从而构建水凝胶的取向结构;而金纳米颗粒则具有优异的光热转化特性,赋予了水凝胶光响应能力<sup>[90]</sup>。在通过自由基聚合固定取向结构并制备光响应取向水凝胶后,研究人员将凝胶沿取向方向裁成长条并进行扭转编

程。随后,将凝胶的头尾相连,制备得到一个具有链段取向结构、莫比乌斯环外观的水凝胶驱动器。在激光的照射下,金纳米颗粒能够将光能迅速转化为热能,触发水凝胶沿中心轴方向发生各向异性变形。在这一过程中,莫比乌斯环的特殊结构使得凝胶在光照一侧发生向背光侧的扭转。这使得光源一侧的凝胶远离光源,而背光一侧的凝胶则暴露在激光照射下,并进一步触发凝胶变形。因此,在变形循环作用下,该驱动器可以在恒定激光照射下持续进行扭转变形,从宏观上看,驱动器会不断地发生同质心旋转(图10b)。

此外,通过调整激光照射在凝胶表面的初始角度,还可以动态调节水凝胶旋转驱动的速度(图10c)。基于这一独特的持续变形行为,该驱动器还可以在光照下在圆形横杆上定向运动,甚至能够提拉和搬运一定重量的物体(图10d)。这一工作巧妙地利用了取向水凝胶的链段取向编程变形行为与莫比乌斯环结构,成功地将单次变形行为转化为持续的运动过程,从而实现了对外界的高效机械输出。

### 3.2 生物传感器

高度的链段取向结构不仅赋予水凝胶可编程的变形能力,还带来了许多其他显著优势,如增强的机械性能和电化学性能<sup>[91,92]</sup>。这些性能虽然不直接影响凝胶的变形行为,但在凝胶的实际应用中却至关重要。例如,增强的机械性能一方面可以提高凝胶在使用过程中的耐用性,确保变形功能的稳定性;另一方面,较强的机械性能也有助于提升凝胶在变形过程中的机械能输出。此外,增强的电化学性能可以提高凝胶的传感能力,有助于构建驱动—传感一体化的变形系统,从而进一步提升对凝胶变形过程的精准调控。例如,清华大学Zhang课题组模仿生物组织(如肌腱、骨骼肌)的层级定向结构,通过构筑链段取向结构,成功制备了具有超强导电能力的水凝胶<sup>[93]</sup>。如图11(a)所示,研究人员以PVA和4-羧基苯硼酸(CPBA)为基体,通过动态硼酸形成的可逆交联网络制备得到初始水凝胶。随后,通过单轴拉伸和水分蒸发,诱导聚合物链沿应力方向形成高度的取向结构。最后,通过离子配位交联的方式固定链段取向,使得凝胶的拉伸强度提升到142.1 MPa(图11b),弹性模量增强了27900倍(图11c)。除此之外,高度取向的聚合物链促进了网络中导电组分聚(3,4-乙

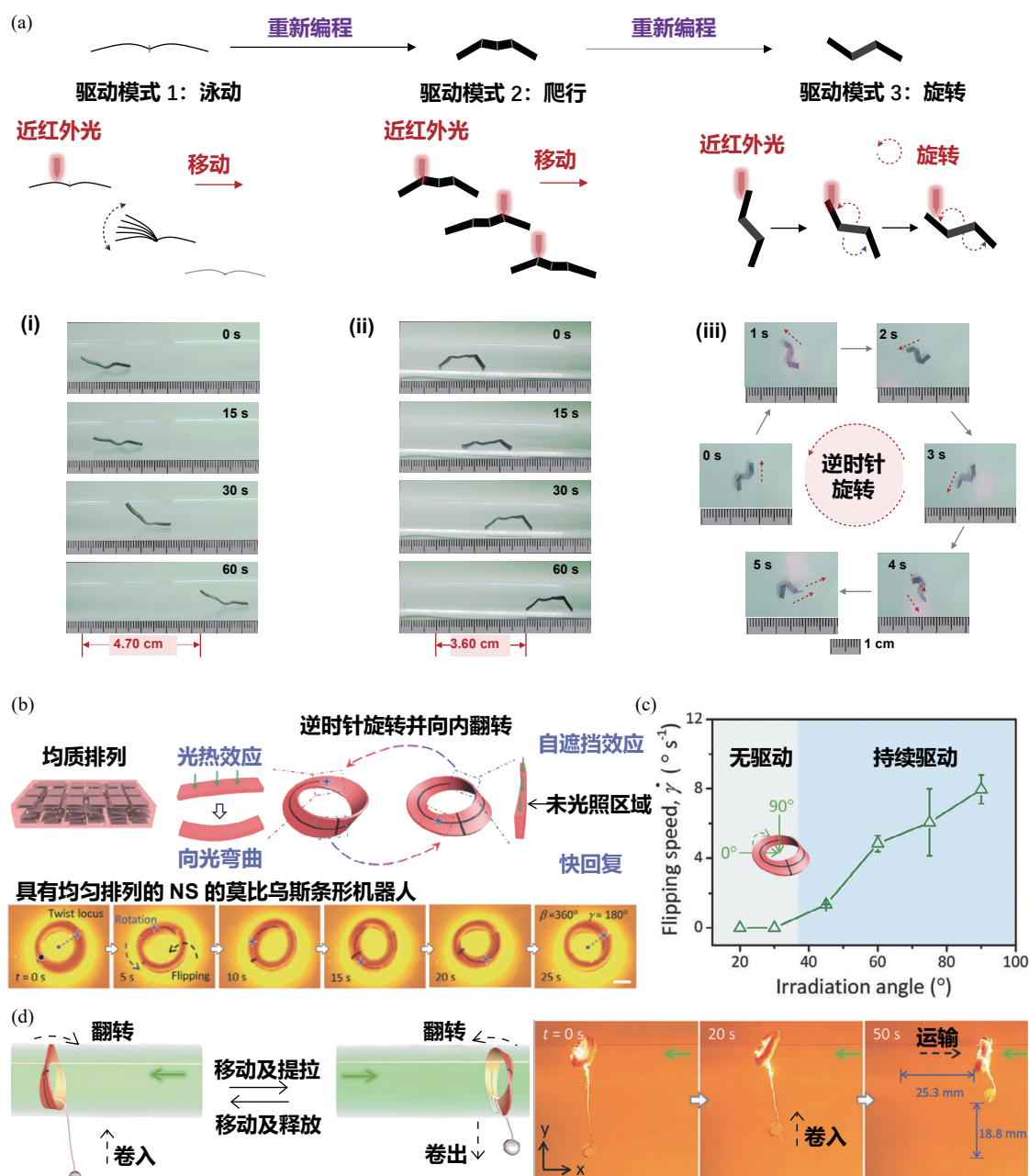


图 10 取向水凝胶在软体机器人领域的应用。(a)运动模式可重构的多模态水下软体机器人<sup>[81]</sup> (2023 Springer Nature 版权许可);(b)基于结构取向的莫比乌斯环状水凝胶机器人的制备与自持续变形<sup>[90]</sup>;(c)光照入射角度对机器人运动速度的影响<sup>[90]</sup>;(d)光驱动水凝胶软体机器人在物质转运方面的应用<sup>[90]</sup> (2024 Wiley-VCH 版权许可)

**Figure 10** Application of oriented hydrogels in soft robotics. (a) Reprogrammable multi-modal underwater robot (Reprinted with permission from Ref. [81]; Copyright 2023 Springer Nature); (b) Fabrication and self-sustained shape-morphing of Möbius strip robots via structural orientation; (c) Impact of light irradiation angle on flipping speed; (d) Application of light-driven robots in mass transportation (Reprinted with permission from Ref. [90]; Copyright 2024 Wiley-VCH)

烯二氧噻吩): 聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT: PSS) 的相互组装与连接, 这使得凝胶的导电性能提升了 3763 倍, 电导率达到了 30.1 S/m (图 11d)。

如前文所述, 福建农林大学 Huang 课题组利用单宁酸与 PVA 的多重氢键作用, 成功制备了具

有高度链段取向的导电水凝胶。该水凝胶不仅展现了出色的机械性能, 还具有明显的各向异性导电特性。在沿链段取向方向上, 水凝胶表现出极高的导电灵敏度, 而在垂直方向则几乎无导电响应。基于这一特性, 研究人员将两个取向水凝胶

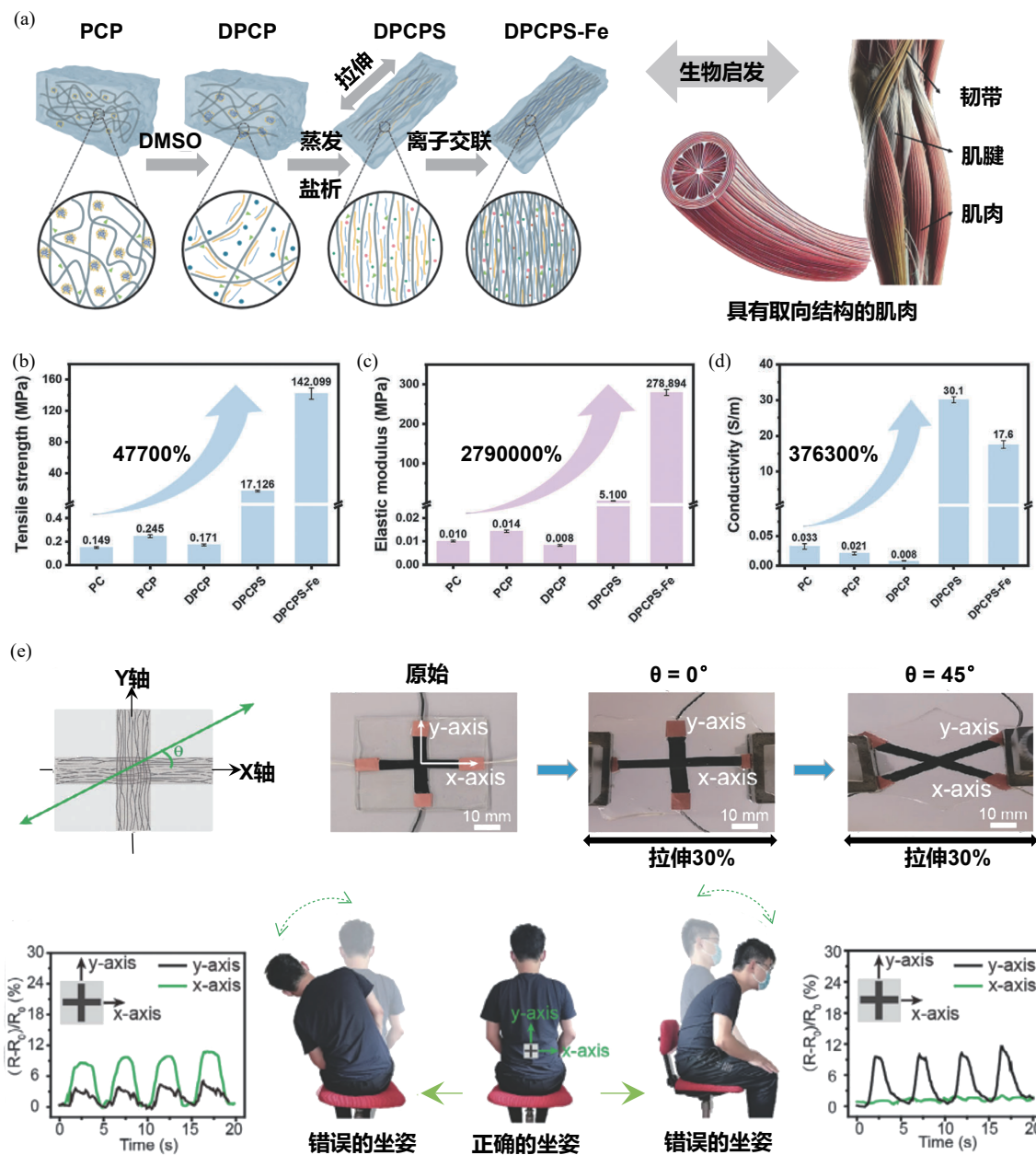


图 11 链段取向水凝胶在生物传感领域的应用。(a)生物肌肉启发的高取向导电水凝胶的制备<sup>[93]</sup>;(b)不同处理过程下水凝胶拉伸强度的变化<sup>[93]</sup>;(c)不同处理过程下水凝胶模量的变化<sup>[93]</sup>;(d)不同处理过程下水凝胶电导率的变化<sup>[93]</sup> (2025 Wiley-VCH 版权许可);(e)高取向导电水凝胶的多向应变传感器的制备及其在人体坐姿检测中的应用<sup>[58]</sup> (2025 Wiley-VCH 版权许可)

**Figure 11** Application of chain-oriented hydrogels in bioelectronics. (a) Muscle-inspired super-robust conductive hydrogel with highly oriented structures; (b) Regulation of tensile strength of hydrogels at various stages of treatment; (c) Regulation of elastic modulus of hydrogels at various stages of treatment; (d) Regulation of conductivity of hydrogels at various stages of treatment (Reprinted with permission from Ref. [93]; Copyright 2025 Wiley-VCH); (e) Fabrication of a multidirectional strain sensor with oriented conductive hydrogel and its application in monitoring sitting posture (Reprinted with permission from Ref. [58]; Copyright 2025 Wiley-VCH)

沿  $x$  轴和  $y$  轴垂直排列, 并利用它们在外力作用下电信号反应的差异, 成功判断外力的方向(图 11e)。进一步地, 这种十字形结构的水凝胶器件被应用

于人体脊柱部位, 通过实时反馈电信号, 能够准确监测坐姿是否正确, 从而实现及时调整。该研究充分发挥了取向水凝胶的各向异性导电特性,

成功开发了高灵敏度的生物传感器件，为取向水凝胶在器件传感应用的发展提供借鉴。

## 4 总结与展望

经过多年的发展，取向水凝胶从早期的结构取向发展到如今的链段取向。这一转变使得水凝胶不仅能够制备后根据需求动态地调整自身结构、编程变形行为，还能进一步提升变形性能、机械性能和电化学性能。因此，在合适的场景下，取向水凝胶已在软体机器人和生物传感等领域展现出显著的潜力和应用前景。然而，复杂多变的应用场景与需求，对新一代智能水凝胶在变形的操控性、材料的耐受性及功能的集成性等方面都提出了更高的要求。我们基于现有取向水凝胶在编程变形行为方面取得的成就，认为其未来发展应从以下几个方面进一步深化：

(1) 取向结构，尤其是链段取向结构，对于水凝胶变形性能的调控机制仍需深入研究。经过多年的发展，取向水凝胶作为典型的各向异性材料，在变形的编程策略和调控机理方面已取得显著进展。然而，在链段取向结构编程水凝胶变形性能的过程中，关于链网络熵弹性变化与刺激响应网络构象转变行为之间的耦合机制，尽管国内外研究团队提出了多种理论解释，但仍未有定论。例如，本课题组在使用温度响应的PNIPAm网络作为响应单元时，分别采用了亲水的PVA和疏水的SA聚合物通过物理结晶作用实现链段取向编程。经过相同的编程操作后，前者在外界温度的刺激下会表现出朝向加剧变形方向的正向变形，而后者却往往表现出朝向减弱变形方向的负向变形。这种截然相反的变形模式亟需全新的理论解释，以系统、全面地概括链段取向在水凝胶变形过程中的作用机制。

(2) 有机结合结构取向与链段取向2种策略，充分发挥二者在编程水凝胶变形中的优势，进一步拓展其变形能力，并探索新的变形模式。根据现有研究，结构取向通常在水凝胶制备过程中构建，而链段取向则多通过拉伸诱导在制备后实现。由于二者在制备策略上的差异，兼具结构取向与链段取向特性的水凝胶研究鲜有报道。此外，链段取向水凝胶通过链熵弹性的变化来调控变形，而结构取向水凝胶则依赖刺激响应网络与外界传质过程进行变形，二者的变形机理迥异。因此，

若能有效地融合这2种取向机制，将可能在同一凝胶体系中实现优势互补、动态调控，使水凝胶在可控条件下能更宽范围地调节变形能力，并衍生出前所未有的变形模式。

(3) 基于取向结构，构建驱动-传感一体化的变形体系，为新一代集成化智能器件的设计提供基础。随着材料科学的进步，下一代智能器件要求材料能够主动感知外界环境变化，并实时调整自身形态或变形模式。尽管一些前沿研究已尝试将传感功能与变形材料耦合，但由于缺乏有效的驱动-传感反馈机制，这一功能尚未得到充分实现。在此背景下，链段取向水凝胶通过一次编程，既能提升材料的变形能力和机械性能，又能增强其电化学性能，有助于降低变形与传感功能集成的难度，加速厘清驱动-传感的协同机制，实现器件的多功能集成。

## 参考文献

- 1 Jiao, D. J.; Zhu, Q. L.; Li, C. Y.; Zheng, Q.; Wu, Z. L. Programmable morphing hydrogels for soft actuators and robots: from structure designs to active functions. *Acc. Chem. Res.*, **2022**, 55(11), 1533–1545.
- 2 Wu, B. Y.; Lu, H. H.; Le, X. X.; Lu, W.; Zhang, J. W.; Théato, P.; Chen, T. Recent progress in the shape deformation of polymeric hydrogels from memory to actuation. *Chem. Sci.*, **2021**, 12(19), 6472–6487.
- 3 黄敏, 雒春辉. 形状记忆水凝胶研究进展. *高分子通报*, **2021**, (12), 13–21.
- 4 Ko, H.; Javey, A. Smart actuators and adhesives for reconfigurable matter. *Acc. Chem. Res.*, **2017**, 50(4), 691–702.
- 5 马森森, 岳英楠, 刘捷, 邱建华, 万纪强, 汤克勇, 张军, 郑学晶. 力学强度可调控的双醛微纤化纤维素/聚乙烯醇复合水凝胶的制备与性能研究. *高分子通报*, **2023**, 36(9), 1191–1199.
- 6 Bertsch, P.; Diba, M.; Mooney, D. J.; Leeuwenburgh, S. C. G. Self-healing injectable hydrogels for tissue regeneration. *Chem. Rev.*, **2023**, 123(2), 834–873.
- 7 Yuk, H.; Lu, B. Y.; Zhao, X. H. Hydrogel bioelectronics. *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48(6), 1642–1667.
- 8 Jia, J. P.; Lu, S.; Sun, S. R.; Jin, Y. J.; Qin, L. G.; Zhao, C. Z. Salt-welding strategy for the design of repairable impact-resistant and wear-resistant hydrogels. *Sci. Adv.*, **2025**, 11(4), eadr9834.
- 9 Zhang, C.; Wu, B. H.; Zhou, Y. S.; Zhou, F.; Liu, W. M.; Wang, Z. K. Mussel-inspired hydrogels: from design principles to promising applications. *Chem. Soc. Rev.*,

- 2020, 49(11), 3605–3637.
- 10 Zhao, Y. S.; Lo, C. Y.; Ruan, L. C.; Pi, C. H.; Kim, C.; Alsaied, Y.; Frenkel, I.; Rico, R.; Tsao, T. C.; He, X. M. Somatosensory actuator based on stretchable conductive photothermally responsive hydrogel. *Sci. Robot.*, **2021**, 6(53), eabd5483.
  - 11 Liu, X. Y.; Steiger, C.; Lin, S. T.; Parada, G. A.; Liu, J.; Chan, H. F.; Yuk, H.; Phan, N. V.; Collins, J.; Tamang, S.; Traverso, G.; Zhao, X. H. Ingestible hydrogel device. *Nat. Commun.*, **2019**, 10, 493.
  - 12 Li, C.; Lau, G. C.; Yuan, H.; Aggarwal, A.; Dominguez, V. L.; Liu, S. P.; Sai, H.; Palmer, L. C.; Sather, N. A.; Pearson, T. J.; Freedman, D. E.; Amiri, P. K.; de la Cruz, M. O.; Stupp, S. I. Fast and programmable locomotion of hydrogel-metal hybrids under light and magnetic fields. *Sci. Robot.*, **2020**, 5(49), eabb9822.
  - 13 Li, C.; Iscen, A.; Sai, H.; Sato, K.; Sather, N. A.; Chin, S. M.; Álvarez, Z.; Palmer, L. C.; Schatz, G. C.; Stupp, S. I. Supramolecular-covalent hybrid polymers for light-activated mechanical actuation. *Nat. Mater.*, **2020**, 19(8), 900–909.
  - 14 Shi, Z.; Peng, P.; Strohecker, D.; Liao, Y. Long-lived photoacid based upon a photochromic reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(37), 14699–14703.
  - 15 Wang, Z. J.; Zhu, C. N.; Hong, W.; Wu, Z. L.; Zheng, Q. Cooperative deformations of periodically patterned hydrogels. *Sci. Adv.*, **2017**, 3(9), e1700348.
  - 16 Le, X. X.; Lu, W.; Zhang, J. W.; Chen, T. Recent progress in biomimetic anisotropic hydrogel actuators. *Adv. Sci.*, **2019**, 6(5), 1801584.
  - 17 Lu, H. H.; Wu, B. Y.; Yang, X. X.; Zhang, J. W.; Jian, Y. K.; Yan, H. Z.; Zhang, D. C.; Xue, Q. J.; Chen, T. Actuating supramolecular shape memorized hydrogel toward programmable shape deformation. *Small*, **2020**, 16(48), 2005461.
  - 18 Zhang, D.; Tang, Y. J.; Zhang, K. H.; Xue, Y. T.; Zheng, S. Y.; Wu, B. Y.; Zheng, J. Multiscale bilayer hydrogels enabled by macrophase separation. *Matter*, **2023**, 6(5), 1484–1502.
  - 19 Tan, Y.; Wang, D.; Xu, H. X.; Yang, Y.; Wang, X. L.; Tian, F.; Xu, P. P.; An, W. L.; Zhao, X.; Xu, S. M. Rapid recovery hydrogel actuators in air with bionic large-ranged gradient structure. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(46), 40125–40131.
  - 20 Xue, P.; Bisoyi, H. K.; Chen, Y. H.; Zeng, H.; Yang, J. J.; Yang, X.; Lv, P. F.; Zhang, X. M.; Priimagi, A.; Wang, L.; Xu, X. H.; Li, Q. Near-infrared light-driven shape-morphing of programmable anisotropic hydrogels enabled by MXene nanosheets. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(7), 3390–3396.
  - 21 Ni, C. J.; Chen, D.; Yin, Y.; Wen, X.; Chen, X. L.; Yang, C.; Chen, G. C.; Sun, Z.; Wen, J. H.; Jiao, Y. R.; Wang, C. Y.; Wang, N.; Kong, X. X.; Deng, S. H.; Shen, Y. Q.; Xiao, R.; Jin, X. M.; Li, J.; Kong, X. Q.; Zhao, Q.; Xie, T. Shape memory polymer with programmable recovery onset. *Nature*, **2023**, 622(7984), 748–753.
  - 22 Nojoomi, A.; Jeon, J.; Yum, K. 2D material programming for 3D shaping. *Nat. Commun.*, **2021**, 12(1), 603.
  - 23 Ma, C. X.; Li, T. F.; Zhao, Q.; Yang, X. X.; Wu, J. J.; Luo, Y. W.; Xie, T. Supramolecular lego assembly towards three-dimensional multi-responsive hydrogels. *Adv. Mater.*, **2014**, 26(32), 5665–5669.
  - 24 Wang, R. J.; Zhang, Y.; Lu, W.; Wu, B. Y.; Wei, S. X.; Wu, S. S.; Wang, W. Q.; Chen, T. Bio-inspired structure-editing fluorescent hydrogel actuators for environment-interactive information encryption. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(23), e202300417.
  - 25 Yi, J. Q.; Zou, G. J.; Huang, J. P.; Ren, X. Y.; Tian, Q.; Yu, Q.; Wang, P.; Yuan, Y. H.; Tang, W. J.; Wang, C. X.; Liang, L. L.; Cao, Z. S.; Li, Y. H.; Yu, M.; Jiang, Y.; Zhang, F. L.; Yang, X.; Li, W. L.; Wang, X. S.; Luo, Y. F.; Loh, X. J.; Li, G. L.; Hu, B. H.; Liu, Z. Y.; Gao, H. J.; Chen, X. D. Water-responsive supercontractile polymer films for bioelectronic interfaces. *Nature*, **2023**, 624(7991), 295–302.
  - 26 Zhu, Q. L.; Dai, C. F.; Wagner, D.; Khoruzhenko, O.; Hong, W.; Breu, J.; Zheng, Q.; Wu, Z. L. Patterned electrode assisted one-step fabrication of biomimetic morphing hydrogels with sophisticated anisotropic structures. *Adv. Sci.*, **2021**, 8(24), 2102353.
  - 27 Dai, C. F.; Zhu, Q. L.; Khoruzhenko, O.; Thelen, M.; Bai, H. Y.; Breu, J.; Du, M.; Zheng, Q.; Wu, Z. L. Reversible snapping of constrained anisotropic hydrogels upon light stimulations. *Adv. Sci.*, **2024**, 11(26), 2402824.
  - 28 Tang, P.; Yan, H.; Chen, L.; Wu, Q. S.; Zhao, T. Y.; Li, S. H.; Gao, H. N.; Liu, M. J. Anisotropic nanocomposite hydrogels with enhanced actuating performance through aligned polymer networks. *Sci. China Mater.*, **2020**, 63(5), 832–841.
  - 29 Ni, C. J.; Chen, D.; Zhang, Y.; Xie, T.; Zhao, Q. Autonomous shapeshifting hydrogels via temporal programming of photoswitchable dynamic network. *Chem. Mater.*, **2021**, 33(6), 2046–2053.
  - 30 Hu, X. B.; Zhou, J.; Vatankhah-Varnosfaderani, M.; Daniel, W. F. M.; Li, Q. X.; Zhushma, A. P.; Dobrynin, A. V.; Sheiko, S. S. Programming temporal shapeshifting. *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 12919.
  - 31 Sano, K.; Ishida, Y.; Aida, T. Synthesis of anisotropic hydrogels and their applications. *Angew. Chem. Int. Ed.*,

- 2018, 57(10), 2532–2543.
- 32 Wang, X.; Li, Z. H.; Wang, S. X.; Sano, K.; Sun, Z. F.; Shao, Z. H.; Takeishi, A.; Matsubara, S.; Okumura, D.; Sakai, N.; Sasaki, T.; Aida, T.; Ishida, Y. Mechanical nonreciprocity in a uniform composite material. *Science*, **2023**, 380(6641), 192–198.
- 33 Sun, X.; Mao, Y. M.; Yu, Z. Y.; Yang, P.; Jiang, F. A biomimetic “salting out-alignment-locking” tactic to design strong and tough hydrogel. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(25), 2400084.
- 34 Zhang, Y. F.; Zhou, X. R.; Liu, L. Y.; Wang, S.; Zhang, Y.; Wu, M. J.; Lu, Z. R.; Ming, Z. C.; Tao, J.; Xiong, J. Q. Highly-aligned all-fiber actuator with asymmetric photothermal-humidity response and autonomous perceptivity. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(33), 2404696.
- 35 Zhao, Z. G.; Fang, R. C.; Rong, Q. F.; Liu, M. J. Bioinspired nanocomposite hydrogels with highly ordered structures. *Adv. Mater.*, **2017**, 29(45), 1703045.
- 36 Sano, K.; Igarashi, N.; Ebina, Y.; Sasaki, T.; Hikima, T.; Aida, T.; Ishida, Y. A mechanically adaptive hydrogel with a reconfigurable network consisting entirely of inorganic nanosheets and water. *Nat. Commun.*, **2020**, 11(1), 6026.
- 37 Miao, S. S.; Wang, Y.; Lu, M. H.; Liu, X. D.; Chen, Y. P.; Zhao, Y. J. Freezing-derived functional materials. *Mater. Today*, **2024**, 74, 235–268.
- 38 Sun, Z. F.; Yamauchi, Y.; Araoka, F.; Kim, Y. S.; Bergueiro, J.; Ishida, Y.; Ebina, Y.; Sasaki, T.; Hikima, T.; Aida, T. An anisotropic hydrogel actuator enabling earthworm-like directed peristaltic crawling. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(48), 15772–15776.
- 39 Kim, Y. S.; Liu, M. J.; Ishida, Y.; Ebina, Y.; Osada, M.; Sasaki, T.; Hikima, T.; Takata, M.; Aida, T. Thermoresponsive actuation enabled by permittivity switching in an electrostatically anisotropic hydrogel. *Nat. Mater.*, **2015**, 14(10), 1002–1007.
- 40 Arslan, H.; Nojoomi, A.; Jeon, J.; Yum, K. 3D printing of anisotropic hydrogels with bioinspired motion. *Adv. Sci.*, **2019**, 6(2), 1800703.
- 41 Chen, L.; Zhang, K. H.; Ahn, J.; Wang, F.; Sun, Y.; Lee, J.; Cheong, J. Y.; Ma, C. X.; Zhao, H. L.; Duan, G. G.; Zhang, G. Y.; Yang, X. X.; Kim, I. D.; Jiang, S. H. Morph-genetic bamboo-reinforced hydrogel complex for bio-mimetic actuator. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 463, 142391.
- 42 Wei, X. S.; Xue, Y. T.; Sun, Y.; Chen, L.; Zhang, C. M.; Wu, Q. J.; Peng, S. Y.; Ma, C. X.; Liu, Z. Z.; Jiang, S. H.; Yang, X. X.; Agarwal, S.; Duan, G. G. A robust anisotropic light-responsive hydrogel for ultrafast and complex biomimetic actuation via poly(pyrrole)-coated electrospun nanofiber. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 452, 139373.
- 43 Xia, P. H.; Zhang, W. Q.; Peng, C. Y.; Yin, H. F.; Wang, D. M.; Yang, J.; Tuan, R. S.; Jiang, L.; Wang, J. F. A high-order double network hydrogel. *Macromolecules*, **2024**, 57(23), 11251–11265.
- 44 Yu, S.; Shen, X.; Kim, J. K. Beyond homogeneous dispersion: oriented conductive fillers for high nanocomposites. *Mater. Horiz.*, **2021**, 8(11), 3009–3042.
- 45 Zheng, G. J.; Xiong, W. J.; Xu, Y. T.; Zeng, B. R.; Yuan, C. H.; Dai, L. Z. Chain friction and lubrication balanced ultra-tough polyacrylates with wide-span switchable stiffness for strain-programmable deformation. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(44), 2405105.
- 46 Chen, S. Y.; Yang, L. L.; Leung, F. K.; Kajitani, T.; Stuart, M. C. A.; Fukushima, T.; van Rijn, P.; Feringa, B. L. Photoactuating artificial muscles of motor amphiphiles as an extracellular matrix mimetic scaffold for mesenchymal stem cells. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(8), 3543–3553.
- 47 Jiang, Z.; Seraji, S. M.; Tan, X.; Zhang, X. X.; Dinh, T.; Mollazade, M.; Rowan, A. E.; Whittaker, A. K.; Song, P. G.; Wang, H. Strong, ultrafast, reprogrammable hydrogel actuators with muscle-mimetic aligned fibrous structures. *Chem. Mater.*, **2021**, 33(19), 7818–7828.
- 48 Guo, X.; Dong, X. Y.; Zou, G. J.; Gao, H. J.; Zhai, W. Strong and tough fibrous hydrogels reinforced by multiscale hierarchical structures with multimechanisms. *Sci. Adv.*, **2023**, 9(2), eadf7075.
- 49 Li, Z. H.; Li, Z. W.; Zhou, S. H.; Zhang, J. M.; Zong, L. Biomimetic multiscale oriented PVA/NRL hydrogel enabled multistimulus responsive and smart shape memory actuator. *Small*, **2024**, 20(25), 2311240.
- 50 Ma, Y. F.; Hua, M. T.; Wu, S. W.; Du, Y. J.; Pei, X. W.; Zhu, X. Y.; Zhou, F.; He, X. M. Bioinspired high-power-density strong contractile hydrogel by programmable elastic recoil. *Sci. Adv.*, **2020**, 6(47), eabd2520.
- 51 徐思瑞, 杜淼, 郑强, 吴子良. 物理缔合增韧水凝胶及其黏弹行为研究进展. *高分子通报*, **2025**, 38(2), 354–369.
- 52 Geng, L. H.; Liu, W.; Fan, B. B.; Wu, J. M.; Shi, S.; Huang, A.; Hu, J. L.; Peng, X. F. Anisotropic double-network hydrogels integrated superior performance of strength, toughness and conductivity for flexible multifunctional sensors. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 462, 142226.
- 53 Zhao, Y. S.; Zhang, B. Z.; Yao, B. W.; Qiu, Y.; Peng, Z. H.; Zhang, Y. C.; Alsaid, Y.; Frenkel, I.; Youssef, K.; Pei, Q. B.; He, X. M. Hierarchically structured stretchable conductive hydrogels for high-performance wearable strain sensors and supercapacitors. *Matter*, **2020**, 3(4), 1196–1210.

- 54 Liu, Y.; Wang, C.; Liu, Z.; Qu, X. C.; Gai, Y. S.; Xue, J. T.; Chao, S. Y.; Huang, J.; Wu, Y. X.; Li, Y. S.; Luo, D.; Li, Z. Self-encapsulated ionic fibers based on stress-induced adaptive phase transition for non-contact depth-of-field camouflage sensing. *Nat. Commun.*, **2024**, 15(1), 663.
- 55 Qin, H. L.; Zhang, T.; Li, N.; Cong, H. P.; Yu, S. H. Anisotropic and self-healing hydrogels with multi-responsive actuating capability. *Nat. Commun.*, **2019**, 10(1), 2202.
- 56 Liu, M. J.; Ishida, Y.; Ebina, Y.; Sasaki, T.; Hikima, T.; Takata, M.; Aida, T. An anisotropic hydrogel with electrostatic repulsion between cofacially aligned nanosheets. *Nature*, **2015**, 517(7532), 68–72.
- 57 Yao, X.; Chen, H.; Qin, H. L.; Wu, Q. H.; Cong, H. P.; Yu, S. H. Solvent-adaptive hydrogels with lamellar confinement cellular structure for programmable multimodal locomotion. *Nat. Commun.*, **2024**, 15, 9254.
- 58 Lin, F. C.; Yang, W. S.; Lu, B. L.; Xu, Y. L.; Chen, J. P.; Zheng, X. X.; Liu, S. Y.; Lin, C. S.; Zeng, H. B.; Huang, B. Muscle-inspired robust anisotropic cellulose conductive hydrogel for multidirectional strain sensors and implantable bioelectronics. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(10), 2416419.
- 59 Zhu, Q. L.; Du, C.; Dai, Y. H.; Daab, M.; Matejdes, M.; Breu, J.; Hong, W.; Zheng, Q.; Wu, Z. L. Light-steered locomotion of muscle-like hydrogel by self-coordinated shape change and friction modulation. *Nat. Commun.*, **2020**, 11(1), 5166.
- 60 Shi, W.; Huang, J.; Fang, R. C.; Liu, M. J. Imparting functionality to the hydrogel by magnetic-field-induced nano-assembly and macro-response. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(5), 5177–5194.
- 61 Zhang, Y. X.; Jing, X.; Zou, J.; Feng, P. Y.; Wang, G. R.; Zeng, J. Z.; Lin, L. Y.; Liu, Y. J.; Mi, H. Y.; Nie, S. S. Mechanically robust and anti-swelling anisotropic conductive hydrogel with fluorescence for multifunctional sensing. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(52), 2410698.
- 62 Yang, Y.; Tan, Y.; Wang, X. L.; An, W. L.; Xu, S. M.; Liao, W.; Wang, Y. Z. Photothermal nanocomposite hydrogel actuator with electric-field-induced gradient and oriented structure. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(9), 7688–7692.
- 63 Zhao, C. Q.; Zhang, P. C.; Zhou, J. J.; Qi, S. H.; Yamauchi, Y.; Shi, R. R.; Fang, R. C.; Ishida, Y.; Wang, S. T.; Tomsia, A. P.; Liu, M. J.; Jiang, L. Layered nanocomposites by shear-flow-induced alignment of nanosheets. *Nature*, **2020**, 580(7802), 210–215.
- 64 Zhou, C.; Zhao, C. Q.; Nie, Z. D.; Zhou, T. X.; Kong, S. W.; Sun, Y. Z.; Qian, C.; Zhao, T. Y.; Liu, M. J. Large-area layered membranes with precisely controlled nano-confined channels. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(40), e202410441.
- 65 Sydney Gladman, A.; Matsumoto, E. A.; Nuzzo, R. G.; Mahadevan, L.; Lewis, J. A. Biomimetic 4D printing. *Nat. Mater.*, **2016**, 15(4), 413–418.
- 66 Zhu, Q. L.; Liu, W. X.; Khoruzhenko, O.; Breu, J.; Hong, W.; Zheng, Q.; Wu, Z. L. Animating hydrogel knotbots with topology-invoked self-regulation. *Nat. Commun.*, **2024**, 15(1), 300.
- 67 Wu, J. J.; Zhao, Q.; Sun, J. Z.; Zhou, Q. Y. Preparation of poly(ethylene glycol) aligned porous cryogels using a unidirectional freezing technique. *Soft Matter*, **2012**, 8(13), 3620–3626.
- 68 Yang, M.; Wu, J. J.; Bai, H.; Xie, T.; Zhao, Q.; Wong, T. W. Controlling three-dimensional ice template via two-dimensional surface wetting. *AIChE J.*, **2016**, 62(12), 4186–4192.
- 69 Chen, D.; Yang, B. R.; Yang, C.; Wu, J. J.; Zhao, Q. Macroporous hydrogels prepared by ice templating: developments and challenges. *Chin. J. Chem.*, **2023**, 41(22), 3082–3096.
- 70 Zhao, Q.; Yang, X. X.; Ma, C. X.; Chen, D.; Bai, H.; Li, T. F.; Yang, W.; Xie, T. A bioinspired reversible snapping hydrogel assembly. *Mater. Horiz.*, **2016**, 3(5), 422–428.
- 71 Wu, J. J.; Lin, Y. T.; Sun, J. Z. Anisotropic volume change of poly(*N*-isopropylacrylamide)-based hydrogels with an aligned dual-network microstructure. *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22(34), 17449.
- 72 Zhang, L.; Zhao, J.; Zhu, J. T.; He, C. C.; Wang, H. L. Anisotropic tough poly(vinyl alcohol) hydrogels. *Soft Matter*, **2012**, 8(40), 10439–10447.
- 73 Hua, M. T.; Wu, S. W.; Ma, Y. F.; Zhao, Y. S.; Chen, Z. L.; Frenkel, I.; Strzalka, J.; Zhou, H.; Zhu, X. Y.; He, X. M. Strong tough hydrogels via the synergy of freeze-casting and salting out. *Nature*, **2021**, 590(7847), 594–599.
- 74 Zhao, L. Y.; Xu, T.; Wang, B. J.; Mao, Z. P.; Sui, X. F.; Feng, X. L. Continuous fabrication of robust ionogel fibers for ultrastable sensors via dynamic reactive spinning. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 455, 140796.
- 75 Choi, S.; Choi, Y.; Kim, J. Anisotropic hybrid hydrogels with superior mechanical properties reminiscent of tendons or ligaments. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, 29(38), 1904342.
- 76 Lin, X. H.; Xing, X.; Li, S. S.; Wu, X. Y.; Jia, Q. Q.; Tu, H.; Bian, H. L.; Lu, A.; Zhang, L. N.; Yang, H. Y.; Duan, B. Anisotropic hybrid hydrogels constructed via the noncovalent assembly for biomimetic tissue scaffold. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32(21), 2112685.
- 77 Xia, Y. L.; Zhou, X. Z.; Wang, Z. Z.; Zhang, L. Z.;

- Xiong, X. H.; Cui, Y. B.; Zhang, R. Z.; Zhang, J.; Luo, G. Q.; Shen, Q.; Cui, J. X. Muscle-inspired self-growing anisotropic hydrogels with mechanical training-promoting mechanical properties. *Adv. Mater.*, **2025**, 37(17), 2416744.
- 78 Matsuda, T.; Kawakami, R.; Namba, R.; Nakajima, T.; Gong, J. P. Mechanoresponsive self-growing hydrogels inspired by muscle training. *Science*, **2019**, 363(6426), 504–508.
- 79 Zhang, L. H.; Yan, H.; Zhou, J. J.; Zhao, Z. G.; Huang, J.; Chen, L.; Ru, Y. F.; Liu, M. J. High-performance organohydrogel artificial muscle with compartmentalized anisotropic actuation under microdomain confinement. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(9), 2202193.
- 80 Xu, C. G.; Xie, A.; Hu, H. Y.; Wang, Z. D.; Feng, Y. G.; Wang, D. A.; Liu, W. M. Ultrastrong eutectogels engineered *via* integrated mechanical training in molecular and structural engineering. *Nat. Commun.*, **2025**, 16(1), 2589.
- 81 Ni, C. J.; Chen, D.; Wen, X.; Jin, B. J.; He, Y.; Xie, T.; Zhao, Q. High speed underwater hydrogel robots with programmable motions powered by light. *Nat. Commun.*, **2023**, 14(1), 7672.
- 82 Guo, G.; Wu, Q.; Liu, F. R.; Yin, J.; Wu, Z. L.; Zheng, Q.; Qian, J. Solvent-cast-assisted printing of biomimetic morphing hydrogel structures with solvent evaporation-induced swelling mismatch. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32(2), 2108548.
- 83 Benselfelt, T.; Rothmund, P.; Lee, P. S. Ultrafast, high-strain, and strong uniaxial hydrogel actuators from recyclable nanofibril networks. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(22), 2300487.
- 84 Zhu, Q. L.; Dai, C. F.; Wagner, D.; Daab, M.; Hong, W.; Breu, J.; Zheng, Q.; Wu, Z. L. Distributed electric field induces orientations of nanosheets to prepare hydrogels with elaborate ordered structures and programmed deformations. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(47), 2005567.
- 85 Zhang, Y.; Liu, K. K.; Liu, T.; Ni, C. J.; Chen, D.; Guo, J. M.; Liu, C.; Zhou, J.; Jia, Z.; Zhao, Q.; Pan, P. J.; Xie, T. Differential diffusion driven far-from-equilibrium shape-shifting of hydrogels. *Nat. Commun.*, **2021**, 12(1), 6155.
- 86 Wen, X.; Zhang, K. H.; Wu, B. Y.; Chen, G. C.; Zheng, N.; Wu, J. J.; Yang, X. X.; Xie, T.; Zhao, Q. Multi-mode geometrically gated encryption with 4D morphing hydrogel. *Nat. Commun.*, **2025**, 16(1), 2830.
- 87 Wen, X.; Zhang, Y.; Chen, D.; Zhao, Q. Reversible shape-shifting of an ionic strength responsive hydrogel enabled by programmable network anisotropy. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(35), 40344–40350.
- 88 Liu, K. K.; Zhang, Y.; Cao, H. Q.; Liu, H. N.; Geng, Y. H.; Yuan, W. H.; Zhou, J.; Wu, Z. L.; Shan, G. R.; Bao, Y. Z.; Zhao, Q.; Xie, T.; Pan, P. J. Programmable reversible shape transformation of hydrogels based on transient structural anisotropy. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(28), 2001693.
- 89 Wang, X. F.; Fang, J.; Zhu, W. W.; Zhong, C. X.; Ye, D. D.; Zhu, M. Y.; Lu, X.; Zhao, Y. S.; Ren, F. Z. Bioinspired highly anisotropic, ultrastrong and stiff, and osteoconductive mineralized wood hydrogel composites for bone repair. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(20), 2010068.
- 90 Zhu, Q. L.; Liu, W. X.; Khoruzhenko, O.; Breu, J.; Bai, H. Y.; Hong, W.; Zheng, Q.; Wu, Z. L. Closed twisted hydrogel ribbons with self-sustained motions under static light irradiation. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(28), 2314152.
- 91 Li, T. Z.; Liu, T. Y.; Yu, Q. L.; Li, Y. S.; Liang, R.; Sun, G. X. Stretching-orientation reinforced double network solvent-free eutectic gels for ultrarobust, flexible human-machine interaction devices. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, DOI: 10.1002/adfm.202508233: 202508233.
- 92 Li, S. N.; Yang, H. L.; Zhu, N. N.; Chen, G. Q.; Miao, Y. Y.; Zheng, J. X.; Cong, Y.; Chen, Y. S.; Gao, J. P.; Jian, X. G.; Fu, J. Biotissue-inspired anisotropic carbon fiber composite hydrogels for logic gates, integrated soft actuators, and sensors with ultra-high sensitivity. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(11), 2211189.
- 93 Xue, C.; Zhao, Y. R.; Liao, Y. T.; Zhang, H. Y. Bioinspired super-robust conductive hydrogels for machine learning-assisted tactile perception system. *Adv. Mater.*, **2025**, 37(10), 2416275.