·综述·

文章编号：1001-5493(2024)05-0376-18 DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2024050376

# 结构化水凝胶的构建及其应用*

钟伟婷，吕菲，张珍坤**

(南开大学化学学院高分子化学研究所，功能高分子材料教育部重点实验室，天津 300071)

**摘 要：**生物软物质材料的特殊性能往往来源于其内部规整的有序结构。受此启发，在原本无规的水凝胶内部引入规整的内在本征结构有望赋予水凝胶各种独特的性能，使其作为多重刺激响应性智能材料在可视化生物传感器、机械形变诱导显示技术、软体机器人等新兴领域有着广泛的应用潜能。因此，制备具有一定内在有序结构的水凝胶已经成为水凝胶研究领域的一个新方向。在此基础上，结构化水凝胶 (Structured hydrogel 或 Structural hydrogel) 的概念被提出并逐步完善。文章结合笔者在结构化水凝胶领域的前期工作积累，从结构化水凝胶的基本概念、制备方法、特性以及应用等几个方面对结构化水凝胶的研究进展进行初步总结。

**关键词：**水凝胶，结构化水凝胶，生物传感，致动器，软体机器人

**中图分类号：**O635 **文献标志码：**A

## 1 前 言

水凝胶是一类被水溶胀的交联聚合物网络结构凝胶，水含量通常超过90%[1]。自1960年Wichterle等[2]通过甲基丙烯酸羟乙酯(2-Hydroxyethyl methacrylate)与乙二醇二甲基丙烯酸酯(Ethylene glycol dimethacrylate)共聚制备了世界上第一种水凝胶以来，水凝胶因其液体和固体性质相结合的特性受到广泛关注。经过60多年的发展，水凝胶已经成为跨学科领域中研究最广泛的材料之一，并实现了从结构和性能调控的基础研究到涵盖不同领域实际应用的跨越[3]。过去数年中，随着制约传统水凝胶应用的一些问题得到解决，水凝胶又一次成为研究热点。例如，围绕水凝胶的网络骨架，基于配位络合、氢键、静电等各种相互作用，研究人员设计了从永久共价交联的常规聚合物网络，到互穿/半互穿网络、可滑动交联网络、纳米/微米纤维网络的各种非常规聚合物网络结构 (图1)[4]。此外，传统水凝胶较差的机械强度严重限制了其实际使用[5]。因此，如何改善水凝胶的力学性能始终是水凝胶领域的核心问题[6-7]。自从Gong等[8]首次提出双网络结构水凝胶的概念，水凝胶的力学强度得到显著提高，大大提升了其实际应用的潜力。在过去多年内，水凝胶的可拉伸性[5,9]、抗疲劳性[10-13]、自愈合性[14-15]、黏附性[16-18]等材料性能都得到了极大的提升。在这些工作的基础上，水凝胶的应用已经拓展到诸多领域，涵盖组织支架、伤口敷料、药物输送等生物医学应用[19-25]，以及可穿戴电子设备[26-28]、人机接口界面材料、软体机器人[29-31]、能量收集器[32-34]等。然而，随着水凝胶应用领域的拓展，水凝胶设计和性能也面临更复杂的挑战，单一性能的优势不足以满足水凝胶的实际应用的要求。为此，力学性能精确编程和集成化设计成为新的研究热点。例如，Cangialosi

* 收稿日期：2024-01-15
基金项目：国家自然科学基金面上项目 (基金号 21774064)
作者简介：钟伟婷 (1999—)，硕士研究生.
**通信作者：张珍坤，E-mail: zkzhang@nankai.edu.cn.
引用本文：钟伟婷, 吕菲, 张珍坤. 结构化水凝胶的构建及其应用 [J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(5): 376-393.
**Citation:** ZHONG Wei-ting, LV Fei, ZHANG Zhen-kun. Preparation and Applications of Structured Hydrogels [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(5): 376-393.

等[35]基于DNA分子特异性识别结合形状变化的水凝胶，设计了响应不同生化输入并自动执行化学程序控制的软设备；Wang等[6]通过pH依赖性反溶剂相分离过程控制单组分聚电解质大分子的构象，实现了对多态水凝胶纤维设备的力学编程。

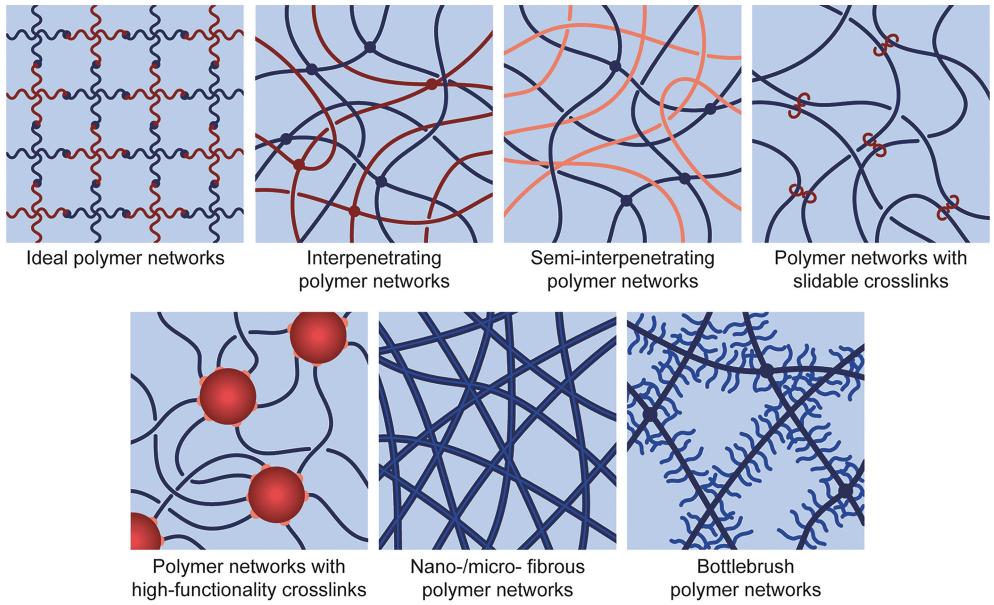



**图1**　具备新型聚合物网络结构的水凝胶示意图[4].

**Figure 1**　Schematic diagram of hydrogel with new polymer network structure[4].

上述关于水凝胶的前沿研究中，更多的是从水凝胶网络骨架的分子结构调控着手，较少涉及水凝胶的内部空间结构。传统高分子水凝胶以无规缠结的高分子链为骨架，其内部往往处于无定形状态，这也是由热力学和其高含水量的动态本质所决定的最稳定结构。随着水凝胶的应用向可视化化学/生物传感器、三维细胞培养载体、裸眼显示、软体机器人等新兴领域的扩展，水凝胶的内在或本征结构逐渐成为这些应用的一个关键参数[36-40]。在此背景下，文献报道了一类具有一定规整内部结构的水凝胶，打破了长期以来高分子水凝胶内部无规结构的传统观念。具备此特征的水凝胶在生物体内广泛存在，内在的规整结构赋予其多种特殊性能和功能。对于人工制备的具备内在规整结构的水凝胶，实验和理论系统研究则刚刚兴起[41-45]。在本综述中，结合笔者在结构化水凝胶领域的前期工作积累，从结构化水凝胶的基本概念、制备方法、特性以及应用等几个方面对结构化水凝胶进行总结。

## 2　结构化水凝胶

### 2.1　结构化水凝胶的定义

作为天然高分子软物质材料，生物水凝胶是动物身体的主要组成部分之一，典型代表有骨骼肌、关节软骨、心脏瓣膜等。由于具有与生物组织结构的相似性和优异的生物相容性，合成水凝胶是可应用于生物医学领域的理想材料。然而，就结构各向异性而言，大多数合成水凝胶与生物水凝胶存在本质上的不同[45]。合成水凝胶通常由无定形的三维聚合物网络组成，而生物水凝胶则由不同尺度的构筑单元通过一定的方式组装而成，往往具备内在的多层次各向异性结构。结构各向异性赋予了生物水凝胶许多独特的功能，使其在生物体内发挥无可取代的重要作用。例如，肌腱、软骨、韧带等人体的软组织具有优异的抗疲劳、黏附等特性。这类特性可部分归结为由定向胶原纳米纤维和羟基磷灰石纳米晶构成的有序结构[46]。此外，美国龙虾腹部的软膜也是一种生物水凝胶，具有超高的断裂韧性。研究表明，这一特性也是源于刚性的棒状甲壳素纤维规则排列组成的层状精细结构[47]。

受到生物水凝胶内部规整有序结构赋予其特殊性能的启发，合成具有一定内在有序结构的水凝胶逐步成为水凝胶研究领域的一个新方向。在此背景下，过去几年内文献中报道了多种具有内部有序结构的合成水凝胶，并开始采用

“Structured hydrogel”或“Structural hydrogel”(结构化水凝胶)、“Anisotropic hydrogel”(各向异性水凝胶)、“Liquid crystal hydrogel”(液晶水凝胶)等术语来描述这类特殊水凝胶材料[41-45]。后2种命名往往用来描述具有液晶特性的水凝胶，本文认为“Structured hydrogel”(结构化水凝胶)的命名更具有通用性。此外，在“Structured hydrogel”和“Structural hydrogel”2种表述中，“Structured”具有结构构建的含义，更能准确体现结构化水凝胶的内部结构是通过一定的外部手段引入水凝胶的本质。因此，在本文中主要采用“Structured hydrogel”(结构化水凝胶)这一术语。

综合起来，只要具有如下一种或几种特征的水凝胶即可归属于结构化水凝胶(图2)：构成水凝胶的聚合物骨架自身具有一定的周期性取向规整排列；水凝胶内部具有规整结构的三维孔道结构；水凝胶内部镶嵌有其他规整结构的周期性组装体[41-45]。值得一提的是，具有内部规整结构的水凝胶可以追溯到很早以前，但结构化水凝胶这一细分领域于近几年才兴起。大量的文献工作表明，有了内在结构化这一指导思想后，通过结构的微观精确设计可以实现水凝胶宏观性能的调控，从而为其在特定领域中的应用创造可能[41-45]。

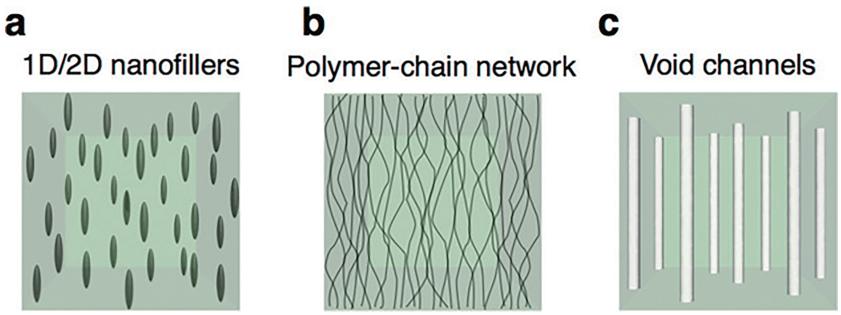



**图2** 各向异性结构化水凝胶的分类[43].

**Figure 2** Classification of anisotropic structured hydrogels[43].

### 2.2 结构化水凝胶的制备方法

在水凝胶内部导入各向异性的有序结构是制备结构化水凝胶的基础和关键，也是赋予结构化水凝胶特殊材料性能的前提。接下来简要总结当前文献中关于结构化水凝胶的主要制备方法。

#### 2.2.1 定向冷冻法

定向冷冻法是制备具有取向排列微纳结构的简单方法[46-48]。其基本原理是让诱导溶剂的冰晶沿着特定方向取向生长，在此过程中，水凝胶中的高分子网络会在取向冰晶的驱使下发生一定的取向。通过升华除去冰晶后，取向冰晶留下的取向空腔以及部分取向的水凝胶网络赋予整个水凝胶内部规整结构[46-49]。定向冷冻与聚合成胶相结合已成为近几年制备具有内部有序和优异力学性能水凝胶的通用方法。例如，Hua等[49]通过定向冷冻铸造辅助盐析处理得到了高度各向异性的聚乙烯醇水凝胶。如图3所示，在水凝胶微米级的蜂窝状孔壁中含有互相连接的纳米纤维网。该水凝胶表现出优于肌腱的力学性能，极限应力为(23.5±2.7) MPa，极限应变为(2900±450) %，韧性高达(210±13) mJ/m$^3$。Liang等[50]采用双向冷冻铸造和压缩退火处理制备具有分级结构的水凝胶。在分级排列的微/纳米结构和晶畴的协同作用下，该水凝胶具有阻止裂纹扩展的抗疲劳性，疲劳阈值增加100倍以上。Wu等[51]采用单向冷冻和冷冻聚合相结合的方式得到PEG-PNIPA双网络水凝胶，其中单向冷冻使聚乙二醇(PEG)单网络沿冷冻方向具有对齐的微管孔，再加入NIPA单体二次聚合得到双网络结构，具有排列的双网络微结构在实现各向异性收缩方面发挥着关键作用。

#### 2.2.2 拉伸取向法

拉伸取向法是通过外力作用拉伸水凝胶使其聚合物网络发生取向，然后在特定条件下稳定取向结构从而得到具有有序结构的水凝胶。Choi等[52]通过结合含有咪唑的聚天冬酰胺和能量耗散的藻酸盐-聚丙烯酰胺双网络，开发出模仿骨黏附肌腱的三重网络各向异性水凝胶(图4)。水凝胶网络线性拉伸后二次交联固化，表现出优异的拉伸模量和强度。此外，Liu等[53]将PEG链通过共价交联的羟丙基-α-环糊精环

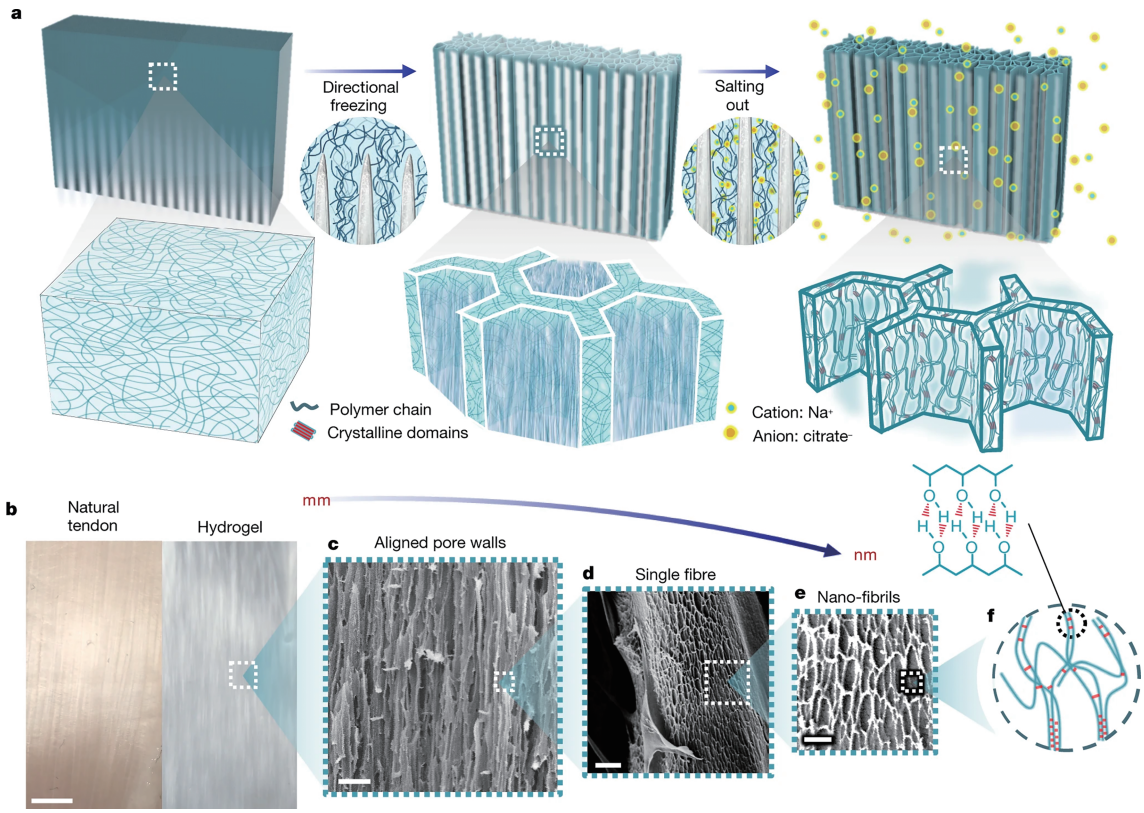



**图 3**　定向冷冻辅助盐析处理制备的分级结构水凝胶[49].

**Figure 3**　Hierarchical hydrogel prepared by directional freezing assisted salting out treatment [49].

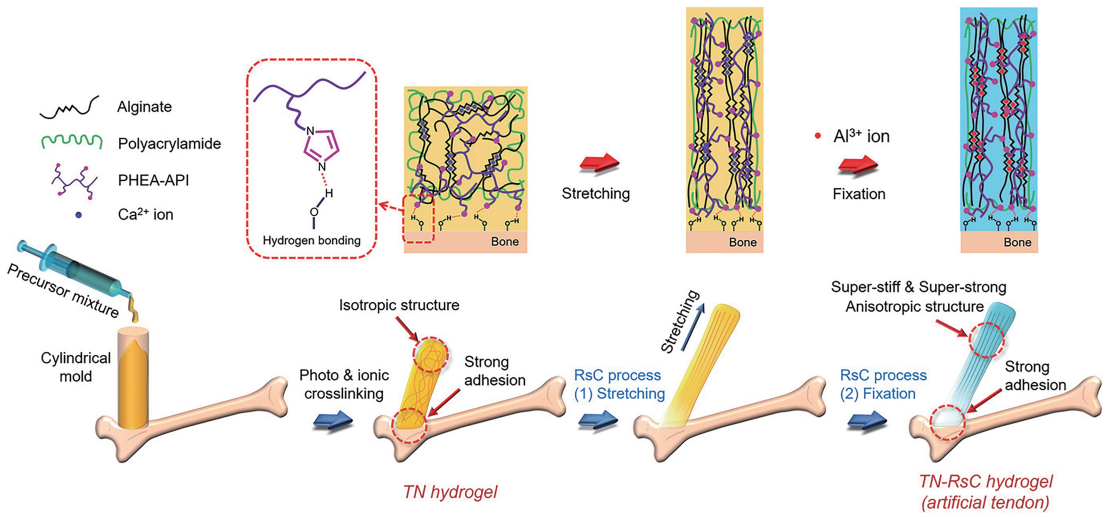



**图 4**　拉伸取向法制备的骨骼高黏附性水凝胶[52].

**Figure 4**　Bone high adhesion hydrogel prepared by tensile orientation method[52].

(CDs) 连接，制备了无损伤增强的滑环水凝胶。与传统水凝胶中聚合物链通过共价交联不同，这类滑环水凝胶的交联点可以在聚合物链上滑动，使得聚合物链在拉伸时能够平行取向，实现快速可逆的应变诱导结晶，从而提高了水凝胶的韧性[53]。Mredha 等[54]受肌腱和韧带中胶原原纤维结构的启发，将水凝胶在两端固定的受限条件下干燥，凝胶由于水分蒸发而收缩。在干燥过程中，长度方向上产生足够强的拉伸应力，导致聚合物链沿长度方向取向，聚合物通过超分子相互作用形成纳米纤维，进一步形成具有高度有序分级结构的各向异性水凝胶。Wu 等[55]通过应变诱导分子重新定向得到具有各向异性的双网络水凝胶，初始垂直排列的半刚性

大分子被应变诱导重新定向为平行排列，发生双折射反转。

除了构成水凝胶骨架的聚合物链拉伸取向法外，还可以让掺杂在聚合物网络中的非球形颗粒填料发生取向，以实现水凝胶的结构各向异性。Zheng等[56]首先制备了壳聚糖和海鞘纳米纤维素的复合水凝胶，然后通过拉升让海鞘纳米纤维素取向排列，从而制备了具有优异力学性能和双折射干涉效应的结构化水凝胶 (图5)。Yang等[57]通过机械拉伸和空气干燥工艺制备了中空水凝胶，水凝胶中的纤维素纳米晶在拉伸作用下平行取向排列，赋予了水凝胶光学双折射并起到增强力学性能的作用。进一步研究发现，纤维素纳米晶的取向排列和水凝胶的几何形状都会影响其力学性能，改变初始水凝胶的形态和机械拉伸比可以调节其力学性能。

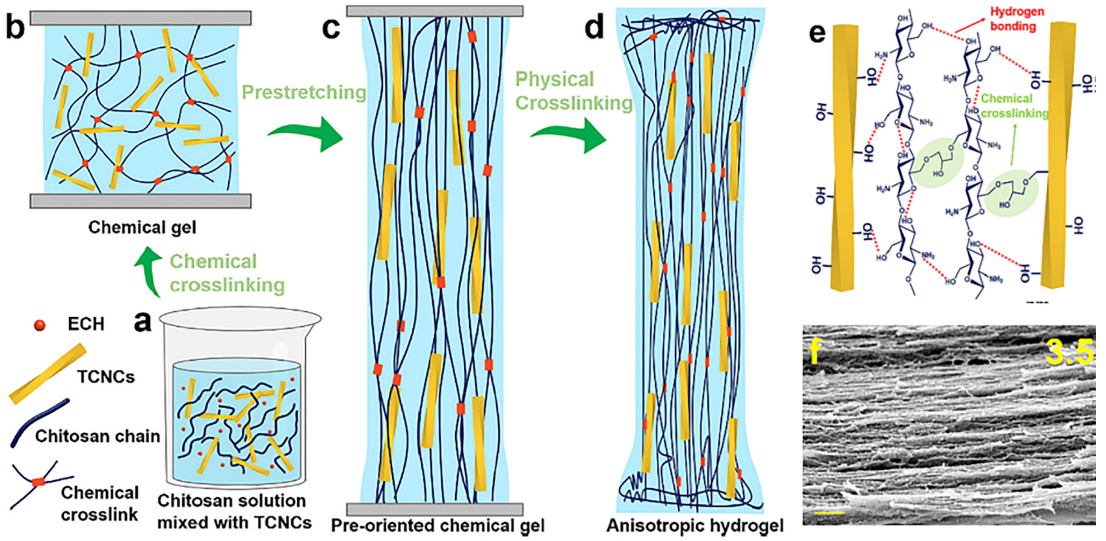



**图5** 拉升取向法制备非球形颗粒掺杂的结构化水凝胶[56]: (a) 和 (b) 通过化学交联制备壳聚糖和海鞘纳米纤维素的复合水凝胶; (c) 和 (d) 拉升让海鞘纳米纤维素取向排列后通过物理交联固化取向排列结构; (e) 凝胶中各种相互作用示意图; (f) 复合水凝胶内部结构的SEM表征.

**Figure 5** Preparation of structured hydrogel doped with non spherical particles by pull-up orientation method[56]: (a) and (b) preparation of composite hydrogel of chitosan and ascidian nano cellulose by chemical crosslinking; (c) and (d) pulling to align the sea squirt nanocellulose and solidifying the aligned structure through physical crosslinking; (e) Schematic diagram of various interactions in gel; (f) SEM characterization of the internal structure of the composite hydrogel.

### 2.2.3 溶剂和离子定向扩散诱导取向法

溶剂诱导取向法是指通过溶剂扩散诱导水凝胶聚合物网络中的聚合链在动力学不平衡状态下发生取向，从而产生结构各向异性。基于这种策略，Ladet等[58]利用交替溶剂扩散-阻断等手段构建了具有洋葱结构的层状水凝胶 (图6(A))。此外，Wu等[59-62]利用多价离子定向扩散物理交联聚2,2'-二磺酰基-4,4'-联苯胺对苯二甲酰胺 (PBDT) 等手段构建了具有内部规整结构的水凝胶。PBDT是一种半刚性聚阴离子，能与多价金属离子螯合。Wu等[60]利用二价阳离子$Ca^{2+}$的定向扩散，诱导矩形反应池中的原本无序取向的PBDT垂直于$Ca^{2+}$扩散方向取向，得到厘米级的各向异性水凝胶 (图6(B))。通过原位观察水凝胶化过程，作者进一步发现水凝胶相收缩产生的内应力是离子扩散引起PBDT取向的原因。在此基础上，作者进一步发展了通过多价金属离子扩散到高浓度带负电的刚性大分子水溶液中制备宏观各向异性水凝胶的有效策略[61]。此外，Wu等[59]还通过阳离子单体在非均相聚合过程中的扩散来诱导PBDT垂直于单体扩散方向取向，得到了毫米级有序结构的圆柱形水凝胶。在水凝胶外部，PBDT径向取向保持能量最低状态，而在水凝胶内部，单体扩散诱导PBDT产生垂直于轴向取向，因此所得水凝胶是一种内部结构杂化的结构化水凝胶[59]。

### 2.2.4 外场诱导胶内掺杂非球形粒子的取向法

将微米或纳米级颗粒掺杂到水凝胶内部制备力学性能增强或者具备光、电磁响应的复合水凝胶是广泛使用的水凝胶制备策略。在水凝

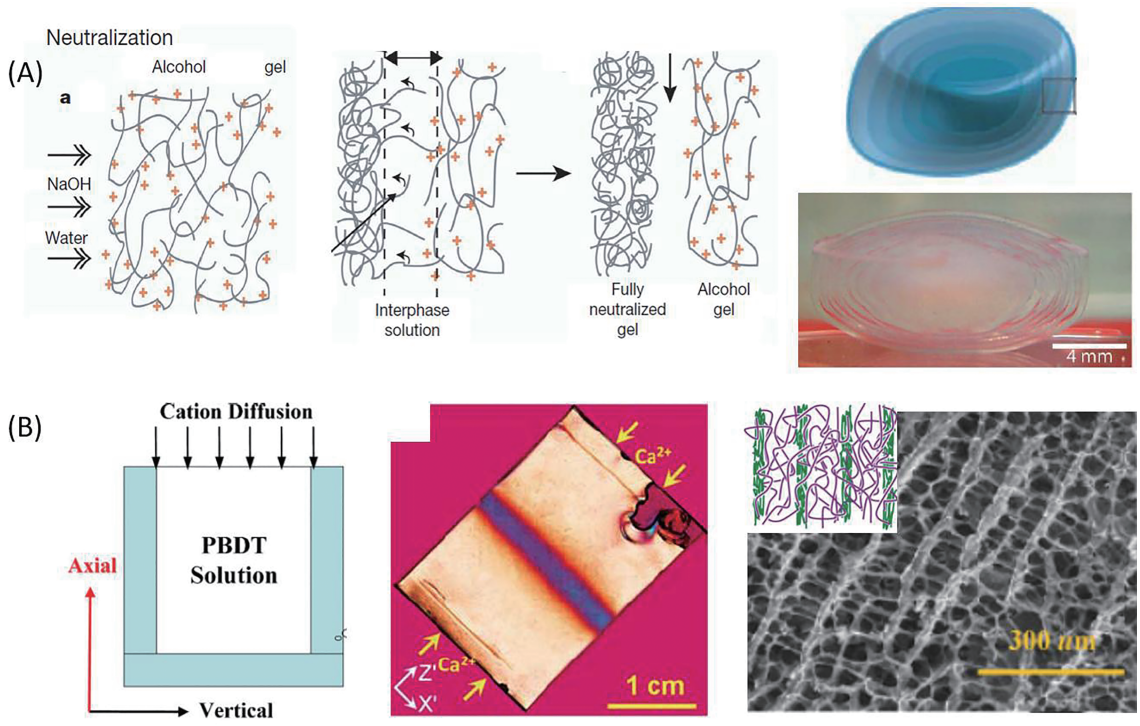



**图 6**　通过溶剂或离子定向扩散诱导取向制备结构化水凝胶: (A) 交替溶剂扩散-阻断等手段构建的具有洋葱结构的层状水凝胶[58]; (B) $Ca^{2+}$扩散驱动 PBDT 取向形成各向异性水凝胶的过程示意图[60].

**Figure 6**　Preparation of structured hydrogel by directional diffusion induced orientation of solvent or ion: (A) Layered hydrogel with onion structure constructed by alternate solvent diffusion blocking and other means[58]; (B) Schematic diagram of the process of formation of anisotropic hydrogel by PBDT orientation driven by $Ca^{2+}$ diffusion[60].

胶前体溶液中引入一维或二维的微米或纳米级颗粒，通过电场、磁场诱导或剪切流场等方式让颗粒发生有序取向后进行原位聚合凝胶化，也可以赋予水凝胶各向异性的结构特性[63-66]。基于这一思路，Takuzo 等构建了含有规整排列的二维矿物纳米片的结构化水凝胶 (图 7(A))。在强磁场作用下，表面带负电荷的单层二维纳米片会发生平行排列，导致纳米片之间产生较强的静电排斥力作用，驱使单层纳米片以等面间距的方式取向排列成规整结构。这种瞬态磁场诱导的规整结构通过光引发原位聚合被固化于水凝胶中[36,67-69]。该水凝胶的结构各向异性使其具有各向异性的力学性能，以及角度依赖性的透光性能[36,69]。此外，通过让片状氧化石墨烯 (GO) 倾斜对齐取向，他们还制备了基于 GO 的结构化水凝胶[70]，其在不同剪切方向的剪切模量存在显著差异。正如在后面讨论的，这类内部规整结构的力学各向异性在很多领域有着潜在的应用。

棒状颗粒在剪切流场下表现出取向排列的特性。Stupp 课题组在制备纳米纤维构成的水凝胶过程中，通过简单的挤出流场取向，获得了纳米纤维规整取向排列的大尺度单域水凝胶，这种水凝胶具有双折射等光学性质。Wang 等[71]将纤维素纤维取向排列后原位聚合成胶，制备了具有内部规整取向结构的水凝胶。基于流场诱导纤维素等生物来源棒状颗粒的取向以制备结构化水凝胶也成为过去几年较为流行的方法[72-73]。棒状纤维素颗粒不但增强了水凝胶的力学强度，还作为结构成分赋予了这类水凝胶各向异性的力学性能、溶胀性能以及结构色等。此外，利用这一特性，结合仿生 4D 打印策略，Gladman 等[74]进一步构建了具有复杂形貌的结构化水凝胶 (图 7(B))。

2.2.5　模板法

以无机或有机颗粒自组装构建的周期性规整结构为模板，引入水凝胶前体液原位聚合成胶，将这类结构固化到水凝胶三维网络内部，即可得到结构化复合水凝胶[75]。这方面的开创性工作于 1997 年由 Holtz 等[76]率先报道 (图 8(A))。他们在胶体颗粒组装获得的三维光子晶体中引入水凝胶前体，聚合成胶后获得了镶嵌有胶体光

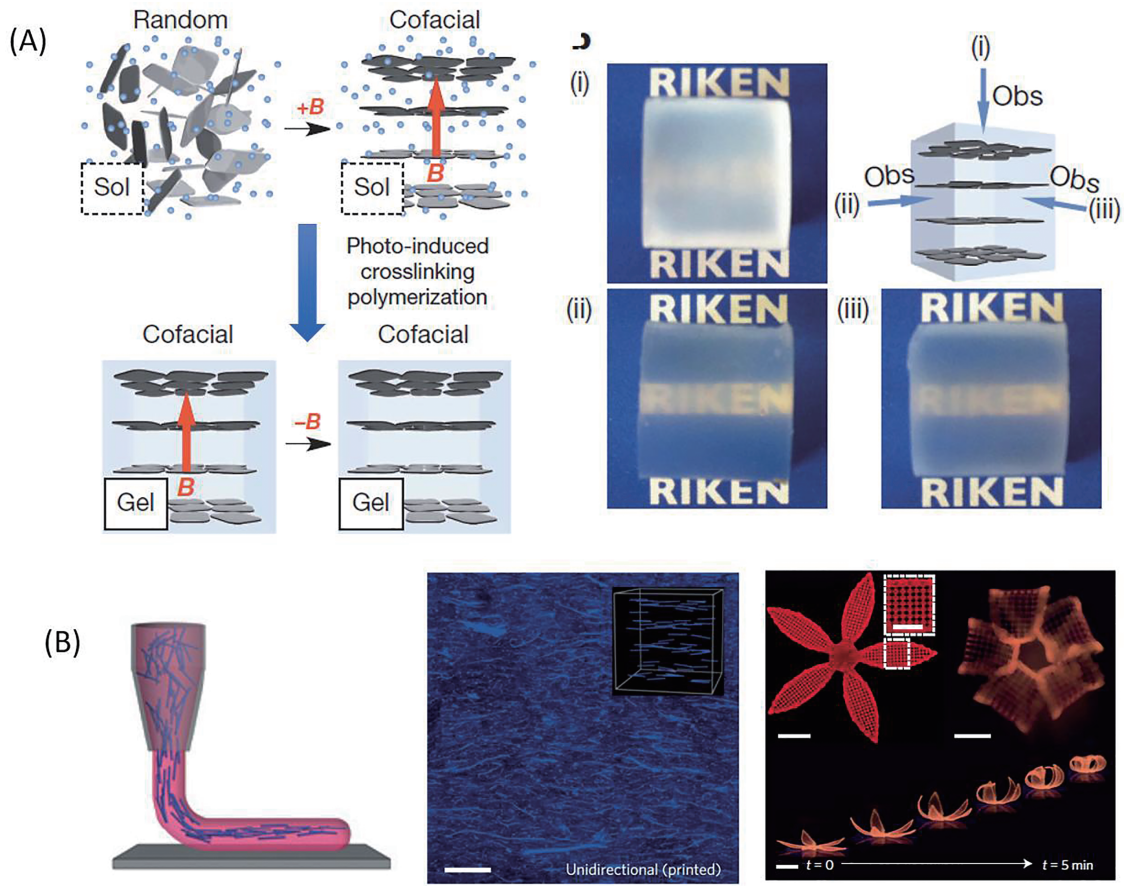



**图7** 电场、磁场或剪切流场诱导等让颗粒发生有序取向后进行原位聚合凝胶化制备结构化水凝胶: (A) 含有规整排列的二维矿物纳米片的结构化水凝胶; (B) 剪切流场诱导棒状纤维素颗粒取向结合仿生4D打印构建具有复杂形貌的结构化水凝胶[74].

**Figure 7** The electric field, magnetic field or shear flow field induce the particles to take out in order and conduct in-situ polymerization gel to prepare structured hydrogels: (A) Structured hydrogels containing regularly arranged two-dimensional mineral nanoparticles; (B) Shear flow field induced rod like cellulose particle orientation combined with bionic 4D printing to construct structured hydrogels with complex morphology[74].

子晶体的水凝胶。过去几年，Fu等[77]拓展了该方法，结合多种成胶手段，制备了各种具备仿生功能的光子结构化水凝胶。

除了球形颗粒组装的晶体结构外，其他非球形颗粒 (如棒状纳米粒子、片状颗粒等) 形成的液晶相也被用来制备结构化水凝胶。早在1996年，Warriner等[78]发现由脂质体和PEG表面活性剂构建的薄膜层状溶致液晶相可在一定条件下形成双折射的水凝胶，并称其为层状生物水凝胶。此外，含有可聚合双键的表面活性剂十二烷基衣康酸甘油酯 (DGI) 可通过疏水缔合自组装为类脂质膜双层结构的溶致液晶。Haque等[79-84]将DGI自组装为类脂质双层结构并掺入聚合物网络中，制备了具有周期性双层结构的聚丙烯酰胺水凝胶 (图8(B))。一方面，层状双层结构可以作为可逆牺牲键来显著增强水凝胶抵抗裂纹扩展的能力。另一方面，其周期性与可见光波长相当，可以通过与光发生干涉衍射而显示鲜艳的结构色。由于基于胶体或纳米颗粒自下而上地组装制备结构丰富的组装结构已经非常成熟，基于预组装模板构建结构化水凝胶的方法具备更多的自由度和选择性，成为当前研究的重点。

### 2.2.6 手性结构化水凝胶

通过上述策略所获得的结构化水凝胶的内在结构通常只有单一的取向性和周期性，缺乏生物水凝胶的结构多样性。例如，由棒状纤维颗粒按手性螺旋方式堆叠而成的“Bouligand”结构组织广泛存在于天然生物材料中[85]。雀尾螳螂虾的前螯和巨骨舌鱼的鳞片就是由具有

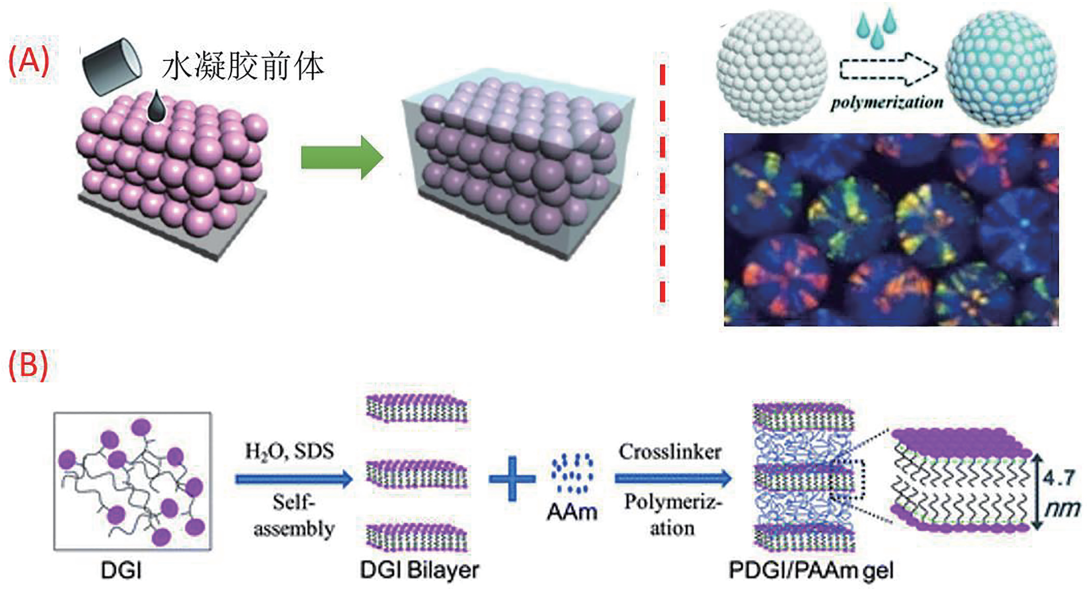



**图8** 无机或有机颗粒自组装周期性规整结构为模板构建结构化水凝胶: (A) 基于胶体光子晶体制备光子水凝胶的流程示意图; (B) 基于DGI自组装为类脂质双层结构构建的结构化水凝胶[79~84].

**Figure 8** Inorganic or organic particles self-assemble periodically to form structured hydrogels as templates: (A) Flow diagram of preparing photonic hydrogels based on colloidal photonic crystals; (B) Structured hydrogel based on DGI self-assembly for lipid like bilayer structure[79~84].

“Bouligand”结构的材料构成，赋予了这类材料卓越的性能。例如，雀尾螳螂虾的前螯具有优异的力学性能，能在确保自身不受损伤的前提下发起高速、高温、高能撞击行为[86-87]。除了优异的力学性能外，这类“Bouligand”手性结构材料还是一类特殊的手性光学材料，能产生永不褪色的结构色[88]。此外，与这类含有固化手性结构的硬材料不同的是，龙虾腹部是一类具有“Bouligand”结构的生物水凝胶，同样具有优异的力学性能[89]。

受自然界这类特殊材料的启发，在水凝胶内部引入手性结构成为结构化水凝胶构建及应用的新兴研究领域[47,90-92]，例如，模仿龙虾腹部生物水凝胶的“Bouligand”结构。Ni等[47]利用静电纺丝技术，结合多层取向组装，构建了螺旋叠加的纤维材料，设计出了一种强韧抗疲劳的纳米纤维水凝胶，该水凝胶具备高达8.4 MPa的强度和770 J/m$^2$的疲劳阈值。此外，一类源于自然的棒状生物颗粒分散在某一连续介质 (如水等) 溶剂中形成稳定的胶体分散体系后，在一定的颗粒浓度下，这类棒状颗粒会在三维空间自发以手性方式取向排列，形成手性向列型液晶相[93-96]。具备这一特殊液晶性质的棒状颗粒包括以fd和M13噬菌体为代表的棒状病毒、纤维素纳米晶 (CNC)、甲壳素 (Chitin) 纤维状颗粒以及淀粉样蛋白的棒状聚集体等[93-96]。本课题组成功将棒状病毒的三维手性液晶结构固化在聚合物水凝胶内部，构建了具有内在条带状指纹结构和优异力学性能的结构化水凝胶，并提出了手性结构化水凝胶的概念[97]。主要思路是在这类棒状生物颗粒的分散体系中引入水凝胶的前体，然后将其置于玻璃毛细管等受限空间中发生液晶相转变以形成具有规整内在手性结构的手性液晶相，最后通过紫外光引发聚合成胶，即可获得镶嵌棒状生物颗粒手性液晶的手性结构化水凝胶[97]。在此基础上，本课题组进一步发展策略，构建了嵌段式的手性结构化水凝胶，每一段分别含有fd/M13噬菌体和CNC的手性液晶相 (图9(A))[98]。近年来，以CNC或甲壳素棒状颗粒形成的手性液晶为模板，其他课题组也报道了基于CNC的手性结构化水凝胶[99-101]。例如，基于CNC的反顺磁性，Cao等[100]利用磁场诱导CNC的手性向列型液晶相进一步取向后，通过引发液晶相中的含有水凝胶前体进行聚合成胶，制备了薄膜状、大尺度、低缺陷的手性结构化水凝胶 (图9(B))。

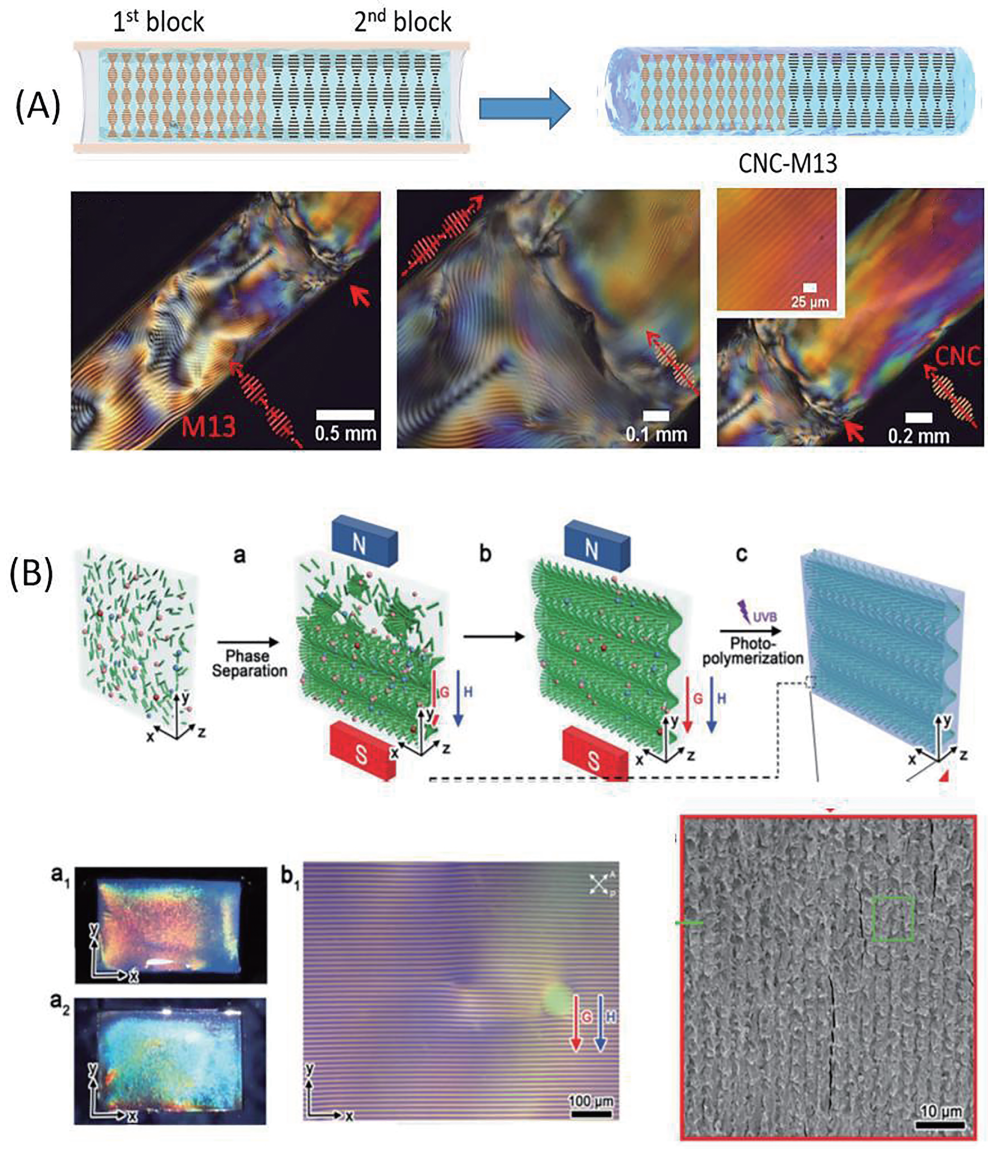



**图9** 手性结构化水凝胶: (A) 含有M13噬菌体和CNC的手性液晶相的嵌段式手性结构化水凝胶[98]; (B) 磁场调控CNC手性液晶相的取向构建规整的手性结构化水凝胶[100].

**Figure 9** Chiral structured hydrogel: (A) Block type chiral structured hydrogel containing M13 bacteriophage and chiral liquid crystal phase of cellulose nanocrystals (CNC)[98]; (B) The magnetic field controls the orientation of CNC chiral liquid crystal phase to construct regular chiral structured hydrogel[100].

## 3 结构化水凝胶的特性及其应用

结构化水凝胶除了具备传统水凝胶的特性外，其内部规整结构赋予了这类水凝胶一些传统水凝胶不具备的独特理化性质，从而衍生出许多新型的应用。接下来简单讨论结构化水凝胶的几种典型性能及其应用。

### 3.1 具有结构色的智能水凝胶

传统的智能水凝胶在外界环境刺激下往往仅能发生体积或者形貌的变化。对于结构化水凝胶，如果其内部规整结构的周期性与可见光波长相当，可以赋予结构化水凝胶结构色。例如，Lee等[102]首先将三维胶体光子晶体引入水凝胶中，赋予水凝胶可视化的结构色；集合水凝胶网络的多重刺激响应性，制备了一类能在pH和生物分子刺激下改变颜色的光子晶体水凝胶，其可作为隐形眼镜并用于泪腺成分的监测。在具有结构色的结构化水凝胶方面，Fu等[77]开创了结构化颜色水凝胶 (Structural color hydrogels) 的研究方向，他们以胶体光子晶体为模板，采用原位成胶和刻蚀模板的方法，在水

凝胶内部引入规整的周期性结构，制备了结构化颜色水凝胶并赋予水凝胶多种仿生功能。同时，Haque等[103-104]围绕具有结构色的结构化水凝胶也做了一系列工作，开发了多种机械形变驱动的超快颜色响应和宽可调谐颜色的新型光子水凝胶，将水凝胶的应用扩大到显示器和应力传感器。例如，将表面活性剂自组装而成的多层结构引入水凝胶内部，构建了一类具备形变诱导变色的高强度水凝胶[103-104]。这类水凝胶在受到挤压或外力冲击时能做出及时的颜色变化响应，在力学和应变传感器、裸眼显示器等方面有着潜在的应用[104]。

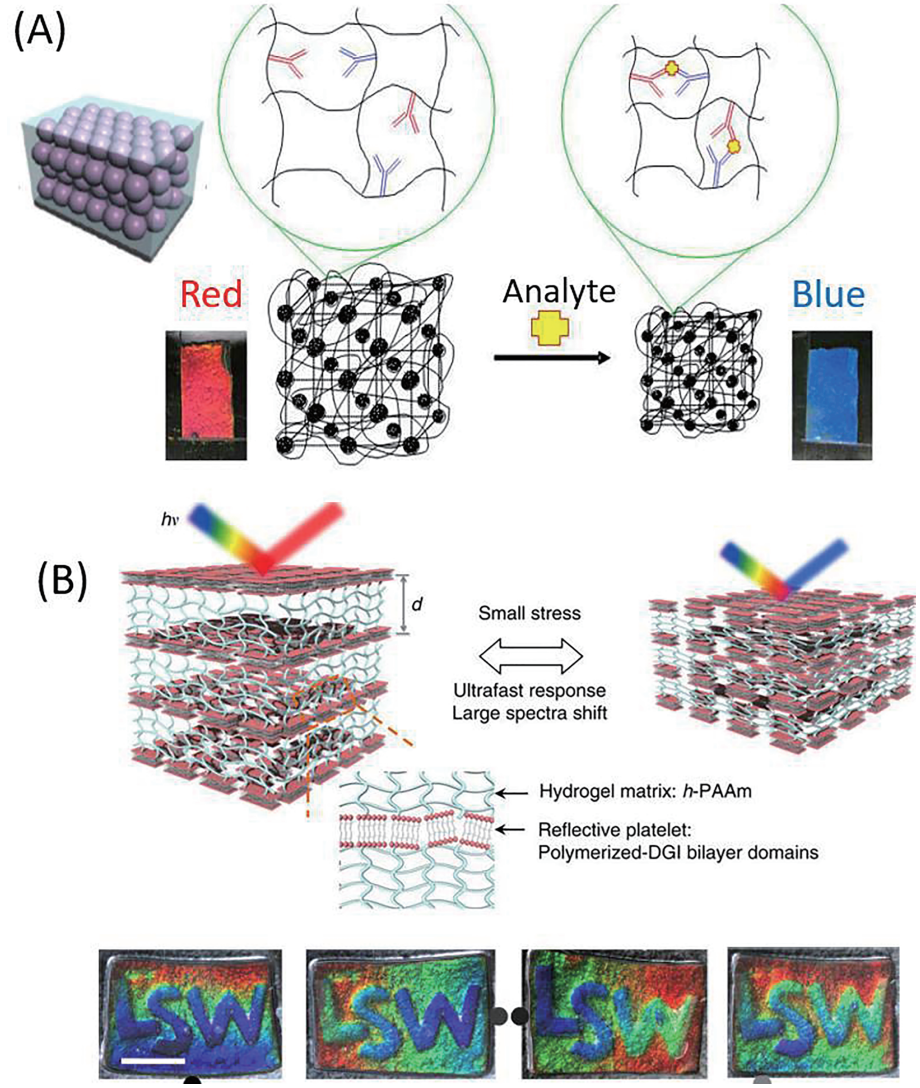



**图10** 结构化水凝胶的光子晶体性质及其应用: (A) 镶嵌有胶体晶体和光子晶体的结构化水凝胶可用于可视化的生物传感监测[102]; (B) 含有二维结构层状周期性结构的水凝胶用于可视化应变诱导的显示[104].

**Figure 10** Photonic crystal properties of structured hydrogels and their applications: (A) Structured hydrogels embedded with colloidal crystal photonic crystals can be used for visual biosensor monitoring[102]; (B) Hydrogels containing two-dimensional layered periodic structures were used to visualize the strain induced display[104].

除了上述具备可视化的结构色水凝胶外，研究人员基于棒状生物颗粒的手性液晶制备了手性结构化水凝胶，由于其内在周期性手性螺旋结构的存在，这类水凝胶具有双折射干涉效应产生的颜色[90-92, 97]。通过外界刺激 (如拉升、溶胀等) 引起手性结构周期性变化，也能观测到颜色的变化[90-92]。此外，由于其内在手性结构会与特定偏振方向的偏振光产生一定的相互作用，在手性光学传导和传感等领域预期有一定的应用。值得指出的是，这类手性结构化水

凝胶特有的条带状指纹结构及其定量参数螺距，赋予了这类凝胶另外一个独特的内在材料参数，可以用来定量表征其溶胀和拉升形变等特性[97]。

### 3.2 各向异性的力学性能

首先，在水凝胶内部引入的规整结构可以作为应力耗散的位点，从而增强传统水凝胶的力学性能，一定程度上解决传统水凝胶力学强度差的难题。例如，Xia等[105]通过向水凝胶内部引入规整的纳米或胶体微球结构作为交联位点，获得了力学性能优异的水凝胶。

其次，由于内在结构的取向性，结构化水凝胶往往在力学性能方面展现出各向异性[36]。在经典的应变-应力测试中，在平行于内部规整结构取向方向上，水凝胶的断裂伸长比、模量等力学参数往往要高于垂直于规整取向方向。这种机械力学性能的各向异性特点，可以用来构建致动器和软体机器人[36]。例如，Liu等[36]构建的含有规整取向排列二维矿物纳米片的结构化水凝胶具有各向异性的力学性能，在垂直于纳米片平面方向的弹性模量要显著高于平行于纳米片平面方向 (图11)。因此，以这类水凝胶构建的支撑在平行于纳米片平面方向左右晃动时，可以保持支撑平面的稳定性 (图11(B))。

最后，含有倾斜对齐取向GO的结构化水凝胶在不同剪切方向的剪切模量存在显著差异，利用这一特性可以将对称性振动转化为适用于质量传输和能量获取的不对称振动[70]。当受到局部相互作用时，这类凝胶表现出不对称变形，从而引起各种物体的定向运动。这种水凝胶可以促进非互易性系统的发展，用于能量转换和生物操纵等实际应用[70]。

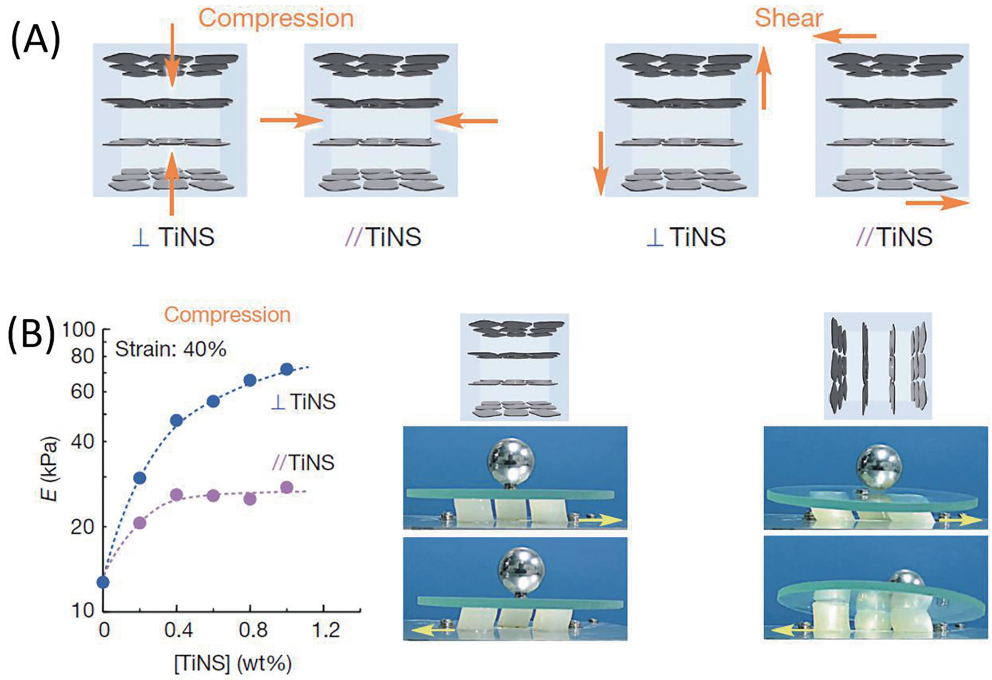



**图11** 含有规整取向排列二维矿物纳米片的结构化水凝胶的力学性能各向异性: (A) 和 (B) 在不同方向上,结构化水凝胶表现出对压缩和剪切的不同响应性[36].

**Figure 11** Anisotropy of mechanical properties of structured hydrogels containing 2D mineral nanosheets with regular orientation: (A) and (B) in different directions, structured hydrogels show different responses to compression and shear[36].

### 3.3 各向异性的刺激响应性溶胀性能

除了各向异性的力学性能外，具备内部规整结构的水凝胶在响应环境刺激方面也存在一定的各向异性，即在相对于内部规整结构的不同方向具有不同的响应程度或灵敏度[42,67]。例如，Gladman等[74]在研究含有取向排列的纤维素纤维柱状水凝胶时，发现了溶胀行为的各向异性，其径向溶胀比例要高于轴向。这一特性被用来驱使具有复杂形貌的结构化水凝胶发生各种定制化的形貌变化 (图12)。在此基础上，通过相对于内在结构取向的不同方向上进行裁剪获得的水凝胶，可以进一步精准控制环境刺激

响应诱导的形变行为[106-107]。此外，内部规整结构可以赋予水凝胶形状记忆功能，同时实现同一水凝胶不同部位特异性形变。Yuk等[108]构建了具有内部规整空腔的水凝胶，各空腔结构对水压具有不同的响应性，在此基础上成功制备了可以在水中直接抓鱼的水凝胶软体机器手。这类特性可用于构建致动器和软体机器人[42,67]。

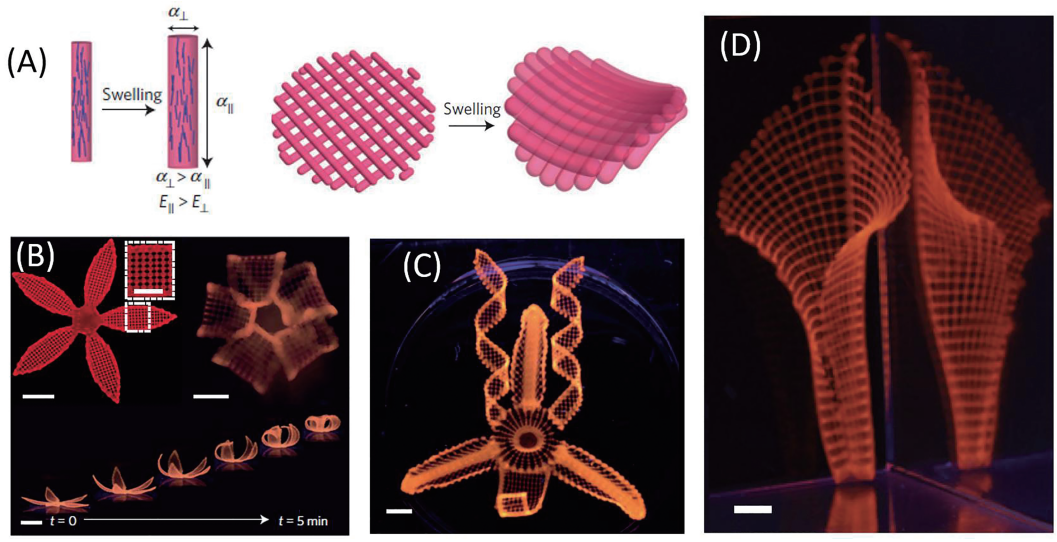



**图12** 结构化水凝胶的溶胀各向异性结合仿生4D打印用于构建具有复杂形变行为的水凝胶材料[74].

**Figure 12** The swelling anisotropy of structured hydrogels combined with bionic 4D printing is used to construct hydrogel materials with complex deformation behavior[74].

### 3.4 结构化水凝胶在生物医用材料领域的应用

由于与生物组织具有诸多相似性，合成水凝胶一般具有较好的生物相容性，是一种可应用于生物医学领域的理想材料。然而，常规的合成水凝胶缺乏生物水凝胶具有的内部规整结构各向异性，而结构化水凝胶正好在一定程度上弥补了这一缺陷[43]。因此，文献报道了基于结构化水凝胶的人工肌肉、组织工程、器官修复等诸多应用[109-110]。例如，当用作细胞培养基质时，结构化水凝胶的内部规整结构有利于诱导细胞取向生长粘连形成高级结构，如组织器官等。Zhang等[39]将具有内部取向的纳米纤维水凝胶作为3D细胞培养介质，成功诱导了hMSCs细胞的取向生长和迁移。

## 4 总结与展望

综上所述，具备内部规整结构的水凝胶已经成为水凝胶领域的一个细分研究热点，文献报道了多种制备结构化水凝胶的方法。相对于传统无规水凝胶，内部规整结构赋予了水凝胶诸多特性，如光学性质、力学和环境刺激响应的各向异性、可控形变等，其在可视化生物传感器、裸眼显示器、致动器以及软体机器人等多个领域的潜在应用也得到了深入的探索。

相对于生物界广泛存在的结构化软物质材料，当前人工合成的结构化水凝胶仍存在较大差距。首先，内部规整结构较为单一。目前只有高分子网络的简单取向、三维胶体晶体结构、片状颗粒或棒状颗粒平行取向结构等，已有报道中的手性结构化水凝胶是内在结构调控方面的有益尝试。其次，基于模板的结构化水凝胶中，模板往往作为惰性结构成分，本身不参与水凝胶的其他物理化学性质，二者之间没有实现有效的功能融合。最后，受制于现有的制备技术，很难实现规整结构在整个水凝胶内部的均匀分布，最显著的就是具有结构色的水凝胶的颜色往往不单一。此外，现有的模板尺寸较小，文献报道的结构化水凝胶往往在毫米或厘米级别，不利于应用。因此，结构化水凝胶未来的核心挑战是如何构建大尺度、低缺陷和结构及功能丰富的结构化水凝胶。

## 参考文献


1 Wu J J, Guo J, Linghu C H, Song J Z, Xie T, Zhao Q. Rapid digital light 3D printing enabled by a soft and deformable hydrogel separation interface [J]. *Nature Communications*, **2021**, 12: 6070.

2 Wichterle O, Lim D. Hydrophilic gels for biological use [J]. *Nature*, **1960**, 185: 117-118.

3 Fan H L, Gong J P. Fabrication of bioinspired hydrogels: challenges and opportunities [J]. *Macromolecules*, **2020**, 53(8): 2769-2782.

4 Zhao X H, Yuk H W, Lin S T, Liu X Y, Parada G. Soft materials by design: unconventional polymer networks give extreme properties [J]. *Chemical Reviews*, **2021**, 121(8): 4309-4372.

5 Sun J Y, Zhao X, Illeperuma W, Chaudhuri O, Oh K H, Mooney D J, Vlassak J J, Suo Z G. Highly stretchable and tough hydrogels [J]. *Nature*, **2012**, 489: 133-136.

6 Wang X Q, Chan K H, Lu W H, Ding T P, Ng S W L, Cheng Y, Li T T, Hong M H, Tee B C K, Ho G W. Macromolecule conformational shaping for extreme mechanical programming of polymorphic hydrogel fibers [J]. *Nature Communications*, **2022**, 13: 3369.

7 Dragan E S. Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2014**, 243: 572-590.

8 Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, Osada Y. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength [J]. *Advanced Materials*, **2003**, 15: 1155-1158.

9 Ding H J, Wu Z X, Wang H, Zhou Z J, Wei Y M, Tao K, Xie X, Wu J. An ultrastretchable, high-performance, and crosstalk-free proximity and pressure bimodal sensor based on ionic hydrogel fibers for human-machine interfaces [J]. *Materials Horizons*, **2022**, 9: 1935-1946.

10 Liu J, Lin S T, Liu X Y, Qin Z, Yang Y Y, Zang J F, Zhao Z H. Fatigue-resistant adhesion of hydrogels [J]. *Nature Communications*, **2020**, 11: 1071.

11 Lei H, Dong L, Li Y, Zhang J S, Chen H Y, Wu J H, Zhang Y, Fan Q Y, Xue B, Qin M, Chen B, Cao Y, Wang W. Stretchable hydrogels with low hysteresis and anti-fatigue fracture based on polyprotein cross-linkers [J]. *Nature Communications*, **2020**, 11: 4032.

12 Liu C, Morimoto N, Jiang L, Sohei K, Takako N, Hideaki Y, Koichi M, Kohzo I. Tough hydrogels with rapid self-reinforcement [J]. *Science*, **2021**, 372: 1078-1081.

13 He X, Li Z K, Li J, Mishra D, Ren Y X,Gates I, Lu Q Y. Ultrastretchable, adhesive, and antibacterial hydrogel with robust spinnability for manufacturing strong hydrogel micro/nanofibers [J]. *Small*, **2021**, 17 (49): 2103521.

14 Li X F, Kurokawa T, Takahashi R, Haque A, Yue Y F, Nakajima T, Gong J P. Polymer adsorbed bilayer membranes form self-healing hydrogels with tunable superstructure [J]. *Macromolecules*, **2015**, 48 (7): 2277-2282.

15 Li H L, Lv T, Sun H H, Qian G J, Li N, Yao Y, Chen T. Ultrastretchable and superior healable supercapacitors based on a double cross-linked hydrogel electrolyte [J]. *Nature Communications*, **2019**, 10: 536.

16 Roy C K, Guo H L, Sun T L, Ihsan A B, Kurokawa T, Takahata M, Nonoyama T, Nakajima T, Gong J P. Self-adjustable adhesion of polyampholyte hydrogels [J]. *Advanced Materials*, **2015**, 27: 7344-7348.

17 Han L, Yan L W, Wang K F, Fang L M, Zhang H P, Tang Y H, Ding Y H, Weng L T, Xu J L, Weng Jie, Liu Y J, Ren F Z, Lu X. Tough, self-healable and tissue-adhesive hydrogel with tunable multifunctionality [J]. *NPG Asia Materials*, **2017**, 9: e372.

18 Du L L, Liao R X, Zhang H J, Qu X W, Hu X L. Redox-activity of polydopamine for ultrafast preparation of self-healing and adhesive hydrogels [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2022**, 214: 112469.

19 Xiao W Y, Liu X, Wang W B, Zhang X B, Wang Y Z, Lan J Z, Fan B S, Shi L X, Wan X Z, Wang S T. Self-pumping janus hydrogel with aligned channels for accelerating diabetic wound healing [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, **2022**, 44 (7): 2200814.

20 Zhang J, Liu B R, Liu X L. Laser ablated janus hydrogel composite membrane for draining excessive blood and biofluid around wounds [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, **2022**, 307 (8): 2200026.

21 Cui C Y, Wu T L, Chen X Y, Liu Y, Li Y, Xu Z Y, Fan C C, Liu W G. A janus hydrogel wet adhesive for internal tissue repair and anti-postoperative adhesion [J]. *Advanced Functional Materials*, **2020**, 30 (49): 2005689.

22 Liu D S, Jiang P, Wang Y X, Lu Y Z, Wu J Y, Xu X, Ji Z Y, Sun C F, Wang Z L, Liu W M. Engineering tridimensional hydrogel tissue and organ phantoms with tunable springiness [J]. *Advanced Functional Materials*,

**2023**, 33 (17): 2214885.

23 Tang L, Yang S N, Liang F X, Wang Q, Qu X Z, Wang Z Z. Janus nanocage toward platelet delivery [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2016**, 8(19): 12056-12062.

24 Liu W S, Gao R, Yang C F, Feng Z J, Ouyang W B, Pan X B, Huang P S, Zhang C N, Kong D L, Wang W W. ECM-mimetic immunomodulatory hydrogel for methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*-infected chronic skin wound healing [J]. *Science Advances*, **2022**, 8(27): 7006.

25 Yao M M, Wei Z J, Li J J, Guo Z C, Yan Z J, Sun X, Yu Q Y, Wu X J, Yu C J, Yao F L, Feng S Q, Zhang H, Li J J. Microgel reinforced zwitterionic hydrogel coating for blood-contacting biomedical devices [J]. *Nature Communications*, **2022**, 13: 5339.

26 Han Q Q, Zhang C, Guo T M, Tian Y J, Song W, Lei J X, Li Q, Wang A H, Zhang M L, Bai S, Yan X H. Hydrogel nanoarchitectonics of a flexible and self-adhesive electrode for long-term wireless electroencephalogram recording and high-accuracy sustained attention evaluation [J]. *Advanced Materials*, **2023**, 35(12): 2209606.

27 Hui Y, Yao Y, Qian Q L, Luo J H, Chen H H, Qiao Z, Yu Y T, Tao L, Zhou N J. Three-dimensional printing of soft hydrogel electronics [J]. *Nature Electronics*, **2022**, 5: 893-903.

28 Won D, Kim J, Choi J, Kim H J, Han S, Ha I, Bang J, Kim K K, Lee Y, Kim T S, Park J H, Kim X Y, Hwan K S H. Digital selective transformation and patterning of highly conductive hydrogel bioelectronics by laser-induced phase separation [J]. *Science Advances*, **2022**, 8(23): 3209.

29 Na H, Kang Y W, Park C S, Jung S, Kim H Y, Sun J Y. Hydrogel-based strong and fast actuators by electroosmotic turgor pressure [J]. *Science*, **2022**, 376: 301-307.

30 Jiang Z, Song P G. Strong and fast hydrogel actuators [J]. *Science*, **2022**, 376: 245.

31 Shang J J, Le X X, Zhang J W, Chen T, Patrick T. Trends in polymeric shape memory hydrogels and hydrogel actuators [J]. *Polymer Chemistry*, **2019**, 10: 1036-1055.

32 Pu X, Liu M M, Chen X Y, Sun J M, Du C H, Zhang Y, Zhai J Y, Hu W G, Wang Z L. Ultrastretchable, transparent triboelectric nanogenerator as electronic skin for biomechanical energy harvesting and tactile sensing[J]. *Science Advances*, **2017**, 3(5): e1700015.

33 Schroeder T B H, Guha A, Lamoureux A, Van Renterghem G, Sept D, Shtein M, Yang J, Mayer M. An electric-eel-inspired soft power source from stacked hydrogels [J]. *Nature*, **2017**, 552: 214-218.

34 Wang H Y, Sun Y L, He T C, Huang Y X, Cheng H H, Li C, Xie D, Yang P F, Zhang Y F, Qu L T. Bilayer of polyelectrolyte films for spontaneous power generation in air up to an integrated 1000 V output [J]. *Nature Nanotechnology*, **2021**, 16: 811-819.

35 Cangialosi A, Yoon C K, Liu J Y, Huang Q, Guo J K, Nguyen T D, Gracias D H, Schulman R. DNA sequence-directed shape change of photopatterned hydrogels via high-degree swelling [J]. *Science*, **2017**, 357: 1126-1130.

36 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 [J]. *Nature*, **2015**, 517: 68-72.

37 Chin S Y, Poh C, Kohler A, Compton J T, Hsu L L, Lau K M, Kim S, Lee B W, Lee F Y, Sia S K. Additive manufacturing of hydrogel-based materials for next-generation implantable medical devices [J]. *Science Robotics*, **2017**, 2: eaah6451.

38 Kim J W, Hanna J A, Byun M, Santangelo C D, Hayward R C. Designing responsive buckled surfaces by halftone gel lithography [J]. *Science*, **2012**, 335: 1201-1205.

39 Zhang S M, Greenfield M A, Mata A, Palmer L C, Bitton R, Mantei J R, Aparicio C, de la Cruz M O, Stupp S I. A self-assembly pathway to aligned monodomain gels [J]. *Nature Materials*, **2010**, 9: 594-601.

40 Li H B, Xiao J P, Fu Q, Bao X H. Confined catalysis under two-dimensional materials [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2017**, 114(23):5900-5934.

41 Wu Z L, Gong J P. Hydrogels with self-assembling ordered structures and their functions [J]. *NPG Asia Materials*, **2011**, 3: 57-64.

42 Ma S H, Yu B, Pei X W, Zhou F. Structural hydrogels [J]. *Polymer*, **2016**, 19(98): 516-535.

43 Sano K, Ishida Y, Aida T. Synthesis of anisotropic hydrogels and their applications [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2018**, 57(10): 2532-2543.

44 Le X X, Lu W, Zhang J W, Chen T. Recent progress in biomimetic anisotropic hydrogel actuators [J]. *Advanced*

*science*, **2019**, 6(5): 1801584.

45 Mredha M, Jeon I. Biomimetic anisotropic hydrogels: advanced fabrication strategies, extraordinary functionalities, and broad applications [J]. *Progress in Materials Science*, **2022**, 124: 100870.

46 Zhang H F, Hussain I, Brust M, Butler M F, Rannard S P, Cooper A I. Aligned two- and three-dimensional structures by directional freezing of polymers and nanoparticles [J]. *Nature Materials*, **2005**, 4: 787-793.

47 Ni J H, Lin S T, Qin Z, Veysset D, Liu X Y, Sun Y C, Hsieh A J, Radovitzky R, Nelson K A, Zhao X H. Strong fatigue-resistant nanofibrous hydrogels inspired by lobster underbelly [J]. *Matter*, **2021**, 4(6): 1919-1934.

48 Shahbazi M A, Ghalkhani M, Maleki H. Directional freeze-casting: a bioinspired method to assemble multifunctional aligned porous structures for advanced applications [J]. *Advanced Engineering Materials*, **2020**, 22(7): 2000033.

49 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 [J]. *Nature*, **2021**, 590: 594-599.

50 Liang X Y, Chen G D, Lei I M, Zhang P, Wang Z Y, Chen X M, Lu M Z, Zhang J J, Wang Z B, Sun T L, Lan Y, Liu J. Impact-resistant hydrogels by harnessing 2D hierarchical structures [J]. *Advanced Materials*, **2023**, 35(1): 2207587.

51 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]. *Materials Chemistry*, **2012**, 22: 17449.

52 Choi S J, Moon J R, Park N R, Im J, Kim Y E, Kim J H, Kim J Y. Bone-adhesive anisotropic tough hydrogel mimicking tendon enthesis [J]. *Advanced Materials*, **2023**, 35: 2206207.

53 Liu C, Morimoto N, Jiang L, Kawahara S, Noritomi T, Yokoyama H, Mayumi K, Ito K. Tough hydrogels with rapid self-reinforcement [J]. *Science*, **2021**, 372: 1078-1081.

54 Mredha T I, Guo Y Z, Nonoyama T, Nakajima T, Kurokawa T, Gong J P. A facile method to fabricate anisotropic hydrogels with perfectly aligned hierarchical fibrous structures [J]. *Advanced Materials*, **2018**, 30: 1704937.

55 Wu Z L, Sawada D, Kurokawa T, Kakugo A, Yang W, Furukawa H, Gong J P. Strain-induced molecular reorientation and birefringence reversion of a robust, anisotropic double-network hydrogel[J]. *Macromolecules*, **2011**, 44 (9): 3542-3547.

56 Zheng Y R, Zhang L N, Duan B. Anisotropic chitosan/tunicate cellulose nanocrystals hydrogel with tunable interference color and acid-responsiveness[J]. *Carbohydrate Polymers*, **2022**, 295: 119866.

57 Yang Y, Huang H Q, Xu D, Wang X J, Chen Y, Wang X H, Zhang K. 3D hollow xerogels with ordered cellulose nanocrystals for tailored mechanical properties [J]. *Small*, **2021**, 17: 2104702.

58 Ladet S, David L, Domard A. Multi-membrane hydrogels[J]. *Nature*, **2008**, 452: 76-79.

59 Wu Z L, Kurokawa T, Liang S M, Furukawa H, Gong J P. Hydrogels with cylindrically symmetric structure at macroscopic scale by self-assembly of semi-rigid polyion complex [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, 132 (29): 10064-10069.

60 Wu Z L, Kurokawa T, Sawada D, Hu J, Furukawa H, Gong J P. Anisotropic hydrogel from complexation-driven reorientation of semirigid polyanion at $Ca^{2+}$ diffusion flux front [J]. *Macromolecules*, **2011**, 44: 3535-3541.

61 Wu Z L, Takahashi R, Sawada D, Arifuzzaman, Nakajima T, Kurokawa T, Hu J, Gong J P. In situ observation of $Ca^{2+}$ diffusion-induced superstructure formation of a rigid polyanion [J]. *Macromolecules*, **2014**, 47: 7208-7214.

62 Qiao J S, Kong X H, Hu Z X, Yang F, Ji W. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus [J]. *Nature Communiications*, **2014**, 5: 4475.

63 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 [J]. *Advanced Materials*, **2020**, 32: 2005567.

64 Yan H, Tsujii K. Novel bimorph-structured hydrogel containing segregated polymer surfactant [J]. *Polymer Journal*, **2005**, 37: 858-861.

65 Dai C F, Khoruzhenko O, Zhang C Q, Zhu Q L, Jiao D J, Du M, Breu J, Zhao P, Zheng Q, Wu Z L. Magneto-orientation of magnetic double stacks for patterned anisotropic hydrogels with multiple responses and modulable motions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2022**, 61: e202207272.

66 Ding B F, Zeng P Y, Huang Z Y, Dai L X, Lan T S, Xu H, Pan Y K, Luo Y T, Yu Q M, Cheng H M, Liu B L. A 2D

material-based transparent hydrogel with engineerable interference colours [J]. *Nature Communications*, **2022**, 13: 1212.

67 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 [J]. *Nature Materials*, **2015**, 14: 1002-1007.

68 Uchida N, Ishida Y. Macroscopically oriented polymeric soft materials: synthesis and functions [J]. *Polymer Journal*, **2019**, 51: 709-719.

69 Sano K, Kim Y, Ishida Y, Ebina Y, Sasaki T, Hikima T, Aida T. Photonic water dynamically responsive to external stimuli [J]. *Nature Communications*, **2016**, 7: 12559.

70 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 [J]. *Science*, **2023**, 380: 192-198.

71 Wang J M, Cheng Q Y, Feng S Y, Zhang L N, Chang C Y. Shear-aligned tunicate-cellulose-nanocrystal-reinforced hydrogels with mechano-thermo-chromic properties [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, **2021**, 9: 6344-6350.

72 Nasseri R, Bouzari N, Huang, J T, Golzar H, Jankhani S, Tang X W, Mekonnen T H, Aghakhani A, Shahsavan H. Programmable nanocomposites of cellulose nanocrystals and zwitterionic hydrogels for soft robotics [J]. *Nature Communications*, **2023**, 14: 6108.

73 Hiratani T, Kose O, Hamad W Y, MacLachlan M J. Stable and sensitive stimuli-responsive anisotropic hydrogels for sensing ionic strength and pressure [J]. *Materials Horizons*, **2018**, 5: 1076-1081.

74 Gladman A S, Matsumoto E A, Nuzzo R G, Mahadevan L, Lewis J A. Biomimetic 4D printing [J]. *Nature Materials*, **2016**, 15: 413-418.

75 Haque A, Kamita G, Kurokawa T, Tsujii K, Gong J P. Unidirectional alignment of lamellar bilayer in hydrogel: one-dimensional swelling, anisotropic modulus, and stress/strain tunable structural color [J]. *Advanced Materials*, **2010**, 22: 5110-5114.

76 Holtz J H, Asher S A. Polymerized colloidal crystal hydrogel films as intelligent chemical sensing materials [J]. *Nature*, **1997**, 389: 829-832.

77 Fu F F, Shang L R, Chen Z Y, Yu Y R, Zhao Y J. Bioinspired living structural color hydrogels [J]. *Science Robotics*, **2018**, 3: eaar8580.

78 Warriner H E, Idziak S H J, Slack N, Davidson P, Safinya C R. Lamellar biogels: fluid-membrane-based hydrogels containing polymer lipids [J]. *Science*, **1996**, 271(5251): 969-973.

79 Haque A, Kurokawa T, Kamita G, Gong J P. lamellar bilayers as reversible sacrificial bonds to toughen hydrogel: hysteresis, self-recovery, fatigue resistance, and crack blunting [J]. *Macromolecules*, **2011**, 44: 8916-8924.

80 Mito K, Haque A, Nakajima T, Uchiumi M, Kurokawa T, Nonoyama T, Gong J P. Supramolecular hydrogels with multi-cylindrical lamellar bilayers: swelling-induced contraction and anisotropic molecular diffusion [J]. *Polymer*, **2017**, 128: 373-378.

81 Haque A, Mito K, Kurokawa T, Nakajima T, Nonoyama T, Ilyas M, Gong J P. Tough and variable-band-gap photonic hydrogel displaying programmable angle-dependent colors [J]. *ACS Omega*, **2018**, 3(1): 55-62.

82 Yue Y F, Kurokawa T, Haque A, Nakajima T, Nonoyama T, Li X F, Kajiwara I, Gong J P. Mechano-actuated ultrafast full-colour switching in layered photonic hydrogels [J]. *Nature Communications*, **2014**, 5: 4659.

83 Yue Y F, Haque A, Kurokawa T, Nakajima T, Cong J P. Lamellar hydrogels with high toughness and ternary tunable photonic stop-band [J]. *Advanced Materials*, **2013**, 25: 3106-3110.

84 Haque A, Kurokawa T, Kamita G, Yue Y F, Cong J P. Rapid and reversible tuning of structural color of a hydrogel over the entire visible spectrum by mechanical stimulation[J]. *Chemistry of Materials*, **2011**, 23(23):5200-5207.

85 Chen S M, Wu K J, Gao H L, Sun X H, Zhang S C, Li X Y, Zhang Z B, Wen S M, Zhu Y B, Wu H A, Ni Y, Yu S H. Biomimetic discontinuous Bouligand structural design enables high-performance nanocomposites [J]. *Matter*, **2022**, 5: 1563-1577.

86 Tanner K E. Small but extremely tough [J]. *Science*,**2012**, 336: 1237-1238.

87 Weaver J C, Milliron G W, Miserez A, Evans-Lutterodt K, Herrera S, Gallana I, Mershon W J, Swanson B, Zavattieri P, DiMasi E, Kisailus D. The stomatopod dactyl club: a formidable damage-tolerant biological hammer [J]. *Science*, **2012**, 336: 1275-1280.

88 Tadepalli S, Slocik J M, Gupta M K, Naik R R, Singamaneni S. Bio-optics and bio-inspired optical materials[J]. *Chemical Reviews*, **2017**, 117(20): 12705-12763.

89 Suksangpanya N, Yaraghi N A, Kisailus D, Zavattieri P. Twisting cracks in Bouligand structures [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **2017**, 76: 38-57.

90 Saha P, Davis V A. Photonic properties and applications of cellulose nanocrystal films with planar anchoring [J]. *ACS Applied Nano Materials*, **2018**, 1(5): 2175-2183.

91 Spengler M, Dong R Y, Michal C A, MacLachlan M J. Hydrogen-bonded liquid crystals in confined spaces—toward photonic hybrid materials [J]. *Advanced Functional Materials*, **2018**, 28 (26): 1800207.

92 Babaei-Ghazvini, Amin, and Bishnu Acharya. Mechanical responsive visible structural colors based on chiral-nematic cellulose nanocrystals photonic hydrogels [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 476: 146585.

93 Dogic Z, Fraden S. Cholesteric phase in virus suspensions [J]. *Langmuir*, **2000**, 16(20): 7820-7824.

94 Revol J F, Godbout L, Dong X M, Gray D G, Chanzy H, Maret G. Chiral nematic suspensions of cellulose crystallites; phase separation and magnetic field orientation [J]. *Liquid Crystals*, **1994**, 16(1): 127-134.

95 Revol J F, Marchessault R H. In vitro chiral nematic ordering of chitin crystallites [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, **1993**, 15: 329-335.

96 Bagnani M, Nyström M, de Michele C, Mezzenga R. Amyloid fibrils length controls shape and structure of nematic and cholesteric tactoids [J]. *ACS Nano*, **2019**, 13(1): 591-600.

97 Pei X D, Zan T T, Li H M, Chen Y J, Shi L Q, Zhang Z K. Pure anisotropic hydrogel with an inherent chiral internal structure based on the chiral nematic liquid crystal phase of rodlike viruses [J]. *ACS Macro Letters*, **2015**, 4(11):1215-1219.

98 Wang Y H, Zheng X N, Zhong W T, Ye Z H, Wang X Z, Dong Z Y, Zhang Z K. Multicomponent chiral hydrogel fibers with block configurations based on the chiral liquid crystals of cellulose nanocrystals and M13 bacteriophages [J]. *Polymer Chemistry*, **2022**, 13(36):5200-5211.

99 Kelly J A, Shukaliak A M, Cheung C C Y, Shopsowitz K E, Maclachlan M J. Responsive photonic hydrogels based on nanocrystalline cellulose [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, 52: 8912-8916.

100 Cao Y Y, Wang P X, D'Acierno F, Hamad W Y, Michal C A, Maclachlan M J. Tunable diffraction gratings from biosourced lyotropic liquid crystals [J]. *Advanced Materials*, **2020**, 32(19): e1907376.

101 Nguyen T D, Peres B U, Carvalho R M, Maclachlan M J. Photonic hydrogels from chiral nematic mesoporous chitosan nanofibril assemblies [J]. *Advanced Functional Materials*, **2016**, 26: 2875-2881.

102 Lee K T, Asher S A. Photonic crystal chemical sensors: pH and ionic strength [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, 122(39): 9534-9537.

103 Haque A, Kurokawa T, Gong J P. Anisotropic hydrogel based on bilayers: color, strength, toughness, and fatigue resistance [J]. *Soft Matter*, **2012**, 8: 8008-8016.

104 Yue Y F, Kurokawa T, Haque A, Nakajima T, Nonoyama T, Li X F, Kajiwara I, Gong J P. Mechano-actuated ultrafast full-colour switching in layered photonic hydrogels [J]. *Nature Communications*, **2014**, 5(1): 4659.

105 Xia L W, Xie R, Ju X J, Wang W, Chen Q M, Chu L Y. Nano-structured smart hydrogels with rapid response and high elasticity [J]. *Nature Communications*, **2013**, 4(1): 2226.

106 Wu Z L, Moshe M, Greener J, Therien-Aubin H, Nie Z H, Sharon E, Kumacheva E. Three-dimensional shape transformations of hydrogel sheets induced by small-scale modulation of internal stresses [J]. *Nature Communications*, **2013**, 4: 1586.

107 Palleau E, Morales D, Dickey M D, Velev O D. Reversible patterning and actuation of hydrogels by electrically assisted ionoprinting [J]. *Nature Communications*, **2013**, 4: 2257.

108 Yuk H W, Lin S T, Ma C, Takaffoli M, Fang N X, Zhao X H. Hydraulic hydrogel actuators and robots optically and sonically camouflaged in water [J]. *Nature Communications*, **2017**, 8: 14230.

109 Abalymov A, Pinchasik B E, Akasov R A, Lomova M, Parakhonskiy B V. Strategies for anisotropic fibrillar hydrogels: design, cell alignment, and applications in tissue engineering [J]. *Biomacromolecules*, **2023**, 24(11): 4532-4552.

110 Wang Q, Zhang Q, Wang G Y, Wang Y R, Ren X Y, Gao G H. Muscle-inspired anisotropic hydrogel strain sensors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2022**, 14(1): 1921-1928.

Review

# Preparation and Applications of Structured Hydrogels

ZHONG Wei-ting, LV Fei, ZHANG Zhen-kun*

(*Key Laboratory of Functional Polymer Materials of Ministry of Education, Institute of Polymer Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China*)

**Abstract** Inspired by the regular internal structures found in many biological soft materials, which exhibit with unique functional performances, conventional hydrogels are expected to have enhanced functions through the incorporation of regular internal structures into their random and irregular polymeric matrix. With such synthesized hydrogels, numerous potential applications emerge, including but not limited to visible sensing, strain-induced visible displays, actuators, and soft robotics. Over the past decades, previous works have reported various types of hydrogels with internal regular structures, and the subfields of structured or structural hydrogels have gradually matured. This review briefly summarizes recent progress in structured hydrogels, focusing on the basic concepts, preparation strategies, and the unique properties conferred by internal structures.

**Keywords** Hydrogels, Structured hydrogels, Biological sensing, Actuators, Soft robotics

* **Corresponding author:** ZHANG Zhen-kun, E-mail: zkzhang@nankai.edu.cn.