

· 综述 ·

水凝胶表面结构与性能的图案化调控及应用

井倩雯¹ 黄友佳² 杨晨¹ 许锋² 陈狄^{1,2*} 赵骞^{1,2*}

(¹浙江大学化学工程与生物工程学院 浙江省全省智能生物材料重点实验室 杭州 310027)

(²浙江大学宁波国际科创中心 宁波市烯炔聚合物分子设计与智能制造重点实验室 宁波 315100)

摘要 水凝胶因与生物组织相似的力学特征与丰富的刺激响应性,已在航空航天、生物医药以及柔性电子等方面展现出良好的应用前景,并在许多关键领域已有应用.其表面作为应用中与其他物体或装置产生相互作用的区域,同功能的实现息息相关.然而,传统水凝胶一般质地均匀,且表面无特殊微纳结构,难以满足复杂场景对材料表面特性的精细需求,制约了材料应用的拓展.对此,近期发展了一系列基于不同化学或物理过程的方法,实现了水凝胶表面性能的精准调控,包括浸润性、黏附性以及光学性能等,以满足不同场景的差异化需求.本文聚焦水凝胶表面性能的图案化调控,围绕特性-策略-应用3个维度,对近期相关领域的研究成果进行综述,并提出所面临的机遇与挑战.特别地,本文着重论述了基于光化学过程实现水凝胶表面性能调控的方法,为相关研究提供良好的借鉴.

关键词 水凝胶; 表面性质; 图案化; 刺激响应; 功能应用

引用: 井倩雯, 黄友佳, 杨晨, 许锋, 陈狄, 赵骞. 水凝胶表面结构与性能的图案化调控及应用. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26139.

Citation: Jing, Q. W.; Huang, Y. J.; Yang, C.; Xu, F.; Chen, D.; Zhao, Q. Surface patterning of hydrogels and their applications. *Acta Polymerica Sinica*, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26139.

水凝胶是一类具有三维网络结构,并能够溶胀大量水的高分子材料,其优异的生物相容性、可调节的力学性能以及丰富的刺激响应性使得它在组织工程、柔性传感器及软体机器人等领域展现出巨大潜力^[1-3].然而,无论是引导神经细胞定向生长^[4],还是在复杂表面实现稳定电信号采集^[5],抑或是利用非对称溶胀行为驱动软体机器人定向运动^[6],水凝胶的核心功能都并非仅由其本体性质决定,而是高度依赖于其表面性能及其图案化^[7].事实上,自然界中的一些现象已展示了表面性能的重要性:许多生物体实现功能的关键在于其特殊的表面性能与拓扑形貌,如荷叶依靠微米级乳突结构与纳米级蜡质晶体的协同作用

实现超疏水与自清洁^[8];壁虎脚底密布的分级刚毛通过范德华力达到可逆的黏附^[9];蝴蝶翅膀则借助周期性纳米光栅结构同时实现结构显色与疏水防污^[10].这些现象已启发了不同材料的功能设计.水凝胶亦是如此,其表面性能往往直接决定了其与外部环境、生物体或其他材料的相互作用结果,因此精确调控表面特性成为精准满足应用需求的关键^[11].

为此,学术界近年来对水凝胶表面性质的图案化方向进行了系列研究,通过化学结构的理性设计,结合有效的物理调控手段,精准调控了水凝胶表面的区域化结构及特性^[12,13],从而拓展了材料在组织工程、柔性电子、微流控、生物传感

仿生与智能高分子专题; 2026-04-26收稿, 2026-05-26录用,

网络出版.

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 22475189, 52525312), 中国科协青年人才托举工程(基金号 2023QNRC001)和浙江大学宁波国际科创中心科研创新专项(基金号 NBHG2024J0002).

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

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26139; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7647

和药物递送等领域的应用^[14,15]。典型地,表面图案化调控后的水凝胶可作为制备微电极阵列、传感单元或微流道的模板,提升器件的集成度与灵敏性^[16,17]。此外,非对称或梯度分布的表面结构还能够诱导水凝胶产生各向异性溶胀或定向形变,为软体机器人和智能驱动器提供物质基础^[18]。

目前,表面图案化调控的策略主要包括模板法、机械力诱导法、离子转印法及光化学方法等^[19]。依据不同的材料特点与应用场景,水凝胶可采用不同的方法来进行表面性质调控,展现出一定的设计灵活性。围绕水凝胶表面图案化性能调控的主题,本文从“性质-策略-应用”三个维度出发,综述了现有的控制方法以及效果,归纳并分析了理性设计下材料所能够呈现出来的独特性质。进一步,探讨了各种调控手段的技术特点和应用范围,并梳理了表面图案化控制所面临的机遇与挑战。

1 水凝胶表面特性

在实际应用中,水凝胶表面作为直接与外部环境发生相互作用的区域,其与材料功能的实现息息相关。通过对水凝胶高分子网络的化学分子设计与物理微纳结构构筑,可调节表面性能,从而丰富材料特性,灵活适配不同的应用场景。

1.1 浸润性

水凝胶表面浸润性是指其表面与液体(通常是水或生物流体)接触时,液体在其上铺展或成珠的能力,通常通过液体接触角来量化。水凝胶通常表现出强亲水性,但其实际浸润行为受多种因素调控,具有高度的可设计性。通过构建具有特定表面浸润性的功能性水凝胶,可应用于隐形眼镜、组织工程、液体传输以及传感器等领域^[20]。

水凝胶表面浸润性的调控策略可分为三维网络修饰与二维界面结构设计两大类。其中,降低水凝胶表面水接触角的方法主要包括:水凝胶表面接枝高亲水性聚合物,或在网络中引入带电基团(如 $-\text{NH}_3^+$ 、 $-\text{COO}^-$),通过形成致密水合层,增强表面亲水性。相反的,提高接触角,即增加表面疏水性的方法主要通过表面化学接枝长链烷烃、含氟化合物或共聚疏水性单体等来实现。此外,亦可通过表面吸附疏水性微纳米颗粒来实现

表面疏水。另一方面,水凝胶表面可通过构建微纳图案来直接调控浸润性,无需依赖其他试剂,展现出显著优势^[21]。

通过对水凝胶表面浸润性的调控可赋予其多种功能。传统水凝胶在空气中会由于水分蒸发而失效。针对这一问题,Zhu等^[22]引入了由疏水聚合物和疏水溶剂组成的涂层,对水凝胶表面进行浸润性调控。改性后的水凝胶能够在空气中不失水,展现出高的使用稳定性。类似的,Subraveti等^[23]采用了聚合的方法,通过将浸泡过光引发剂溶液的水凝胶转移至疏水单体中并引发聚合,进而在水凝胶表面形成一层疏水性聚合物“皮肤”,使水凝胶在空气中保持稳定。此外,在生物医学方面,浸润性调控后的水凝胶能够有效促进慢性伤口愈合。典型地,Xiao等^[24]利用三维模板浸润性转移(3D-WET strategy)聚合方法制备了一种有机水凝胶敷料。其包括疏水的油凝胶皮层,亲水的水凝胶底层以及多孔水凝胶的中间层。这种浸润性的不对称,可实现快速、单向的液体输送(图1(a)),快速排出伤口渗出液,加速糖尿病创口愈合。疏水表面亦可控制生物界面的物质扩散过程,实现精准治疗。Yao等^[25]通过对水凝胶表面超疏水改性,抑制其内部所含物质向生物体的扩散与输运(图1(b)),从而实现药物的定时或延迟释放。

另一方面,利用表面天然的亲水性,水凝胶可作为水下防污的关键材料。受壁虎脚的自清洁机制启发,Du等^[26]利用模板法构建了表面具有微刷结构的水凝胶。所得粗糙的表面可捕获大量水分子,从而表现出水下超疏油,油的接触角达到 150° 以上。在此基础上,利用已有的溴引发剂位点,可以在凝胶微刷表面接枝温敏型聚异丙基丙烯酰胺(PNIPAm),赋予整体水下超疏油性和可调控的油黏附力。图1(c)展示了在低于最低临界共溶温度(LCST)时PNIPAm分子呈伸展状,具有低油附着力;当温度高于LCST时,PNIPAm分子链聚集,暴露出疏水基团,具有高油附着力。

1.2 黏附性

水凝胶表面的黏附性主要通过其与接触界面的化学共价键或者物理相互作用(如氢键、静电作用)来进行评估。通常,水凝胶表面含有大量的水分子,其黏附性较低,表现出超润滑的特征。

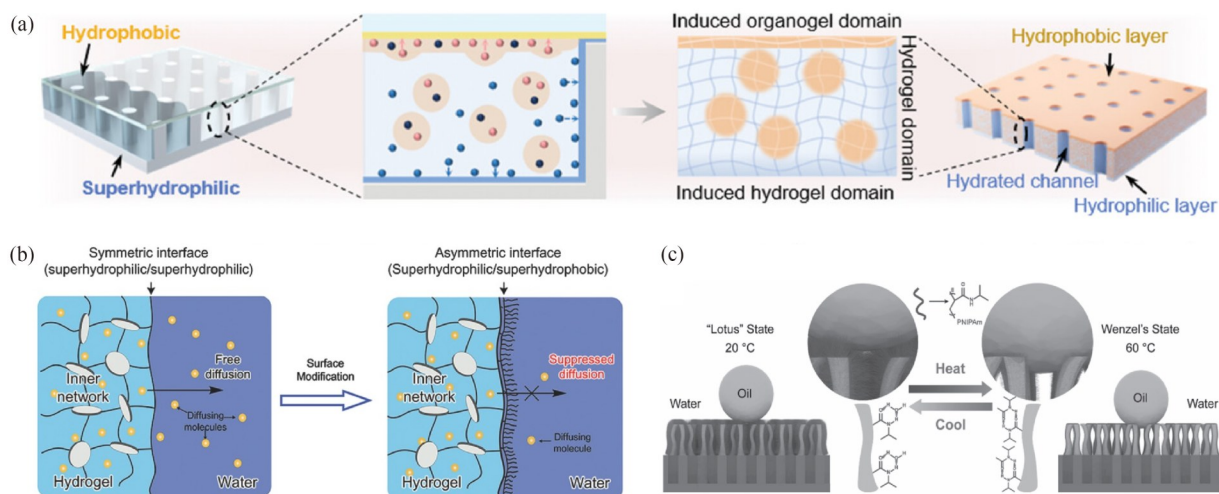


Fig. 1 Controlling of surface wetting. (a) 3D-WET strategy combined with emulsion interfacial polymerization to prepare the hydrogel (Reprinted with permission from Ref. [24]; Copyright (2024) Wiley-VCH GmbH); (b) Controlling liquid diffusion by using a superhydrophobic barrier constructed on the hydrogel surface (Reprinted with permission from Ref. [25]; Copyright (2016) Wiley-VCH GmbH); (c) Fabrication of hierarchical micro/nano-brushes on the hydrogel surface (Reprinted with permission from Ref. [26]; Copyright (2017) Wiley-VCH GmbH).

通过理化结构的设计，其对其他物体的黏附行为可被调节，并且能够通过外界刺激实现黏附性的可控切换。

水凝胶表面的黏附性可通过化学分子设计与物理结构优化来实现调控。引入疏水链段(如长烷基链)可以排开界面水分子，促进聚合物链与目标基底的直接接触，进而提高黏附性。Gong 课题组^[27]通过数据挖掘，发现黏附蛋白的序列中阳离子与芳香族分子倾向于相邻出现，通过形成阳离子- π 相互作用，达到黏附的作用。结合疏水效应和静电相互作用，研究者在合成水凝胶中复现了这种序列模式，赋予凝胶高韧性和能量耗散能力，使材料的水下黏附强度突破 1 MPa，远超传统胶黏剂。

此外，利用席夫碱或酰胺化反应等可在接触界面形成共价键，提高黏附性。Yuk 等^[28]通过原位聚合，形成凝胶与基底的共价作用，产生牢固的界面黏附。为解决传统水凝胶无法附着于疏水非多孔固体表面的难题提供了解决途径。Li 等^[29]采用带正电荷的聚合物溶液作为黏合剂分别扩散进入水凝胶网络和组织内部，并分别形成互穿结构，进而使水凝胶与组织发生黏合。同时，水凝胶采用由海藻酸盐-聚丙烯酰胺形成的双网络结构，通过离子交联结构的断裂重组可耗散能量，显著提升整体黏附性。Yang 等^[30]提出将 Fe_3O_4 光热效应与 NIPAAm 温控黏附结合，

通过调控表面水迁移与儿茶酚基团的暴露与屏蔽实现红外光远程、快速、多次循环的黏附调控。

另一方面，物理微纳结构亦可调节表面黏附性。Rao 等^[31]提出了一种由表面物理图案与微观分子结构协同促进的设计策略。其在水凝胶表面设计了由沟槽连接的六边形凸起结构(图 2(a))。其中，沟槽能够加速界面水的排出，而六边形凸起可作为独立的接触点抑制剥离时裂纹的扩展，提高粘接强度。分子设计上，研究选用了含有动态离子键和氢键的水凝胶体系。拉伸过程中，动态键断裂耗散能量，从而提升黏附强度(图 2(b))。

传统黏合剂遇水后黏附能力显著下降，而水凝胶黏合剂则由于其亲水性，可与软湿生物组织进行黏附，在生物医学相关应用中展现巨大价值^[32-35]。Zhao 课题组^[36]采用壳聚糖与接枝有羟基琥珀酰亚胺的交联聚丙烯酸制备干凝胶双面胶(DST)。其中所含的聚丙烯酸能在施加轻微压力后快速水化膨胀，迅速吸走组织表面水分子，使 DST 与组织直接接触。随后，凝胶与组织表面的氨基发生化学反应，使其稳定黏附于组织表面，实现创口的修复。此外，Won 等^[37]通过激光诱导相分离的方法促进水凝胶在潮湿环境下的黏附，用于可穿戴设备当中。如图 2(c)所示，在湿态环境下，所形成的结构表现出极高的剥离强度和长期稳定性。

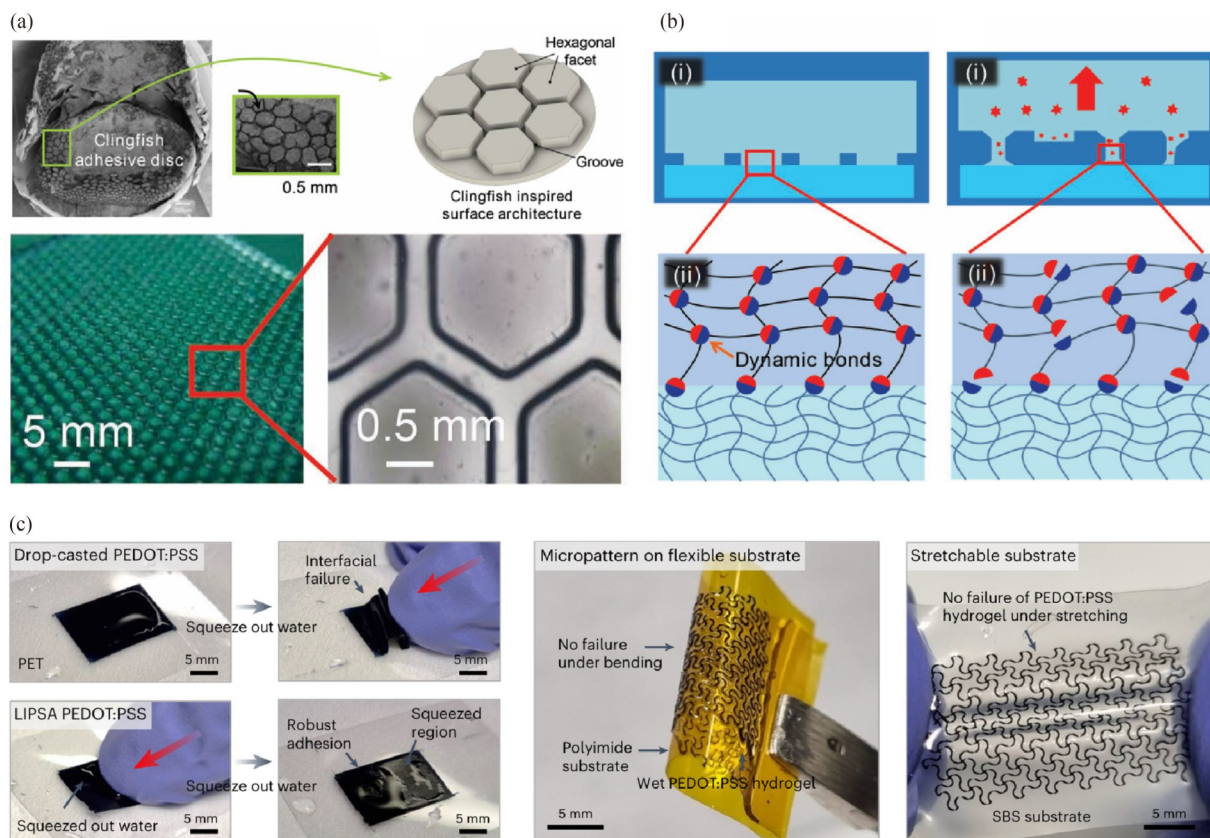


Fig. 2 Controlling of surface adhesion. (a) Patterning of hexagonal structures inspired by clingfish; (b) The dissipation of energy during stretching (Reprinted with permission from Ref. [31]; Copyright (2018) Wiley-VCH GmbH); (c) Comparison of wet adhesion to the substrate under a shear force (Reprinted with permission from Ref. [37]; Copyright (2024) Springer Nature).

1.3 光学特性

光学行为不仅直接反映材料外观，还会深入影响其所能够承担的功能。水凝胶一般呈无色透明状，具有良好的透光性，是隐形眼镜、可穿戴设备等应用的关键材料^[38]。通过掺杂不同的染料或添加剂即可改变水凝胶光学特性，使其具有荧光、磷光、光热效应等^[39]。进一步，利用表面本征物理形貌的设计亦可让水凝胶呈现出不同的光学性质，拓展出不同的应用可能。

水凝胶表面光学特性的调控主要通过调整其化学组成和物理结构来实现。典型地，通过引入纳米粒子或光敏分子，可赋予其对特定波长光的吸收、散射以及透射。此外，利用温度、pH、光、电等外界刺激引发水凝胶构象改变或分子异构，可动态调节光学行为。与此同时，通过水凝胶表面微纳结构的构筑，可对入射光的特性进行调控，进而表现出不同的光学行为，在智能窗户、传感器、生物成像以及柔性显示等领域展现出重要应用价值。Alqattan等^[40]将全息激光干涉

烧蚀技术应用于软性水凝胶隐形眼镜表面，成功制备出周期为925 nm的一维和二维纳米光栅结构(图3(a))。在上述设计下，入射光被纳米光栅结构散射成不同波长的光，经过干涉形成结构色，可用于光学编码或视觉指示。这些纳米结构还可以设计成环形、斑块等形状，可用于光学传感。此外，表面颜色会随着眼睛自身形态的变化而产生改变，从而可用于青光眼等疾病的检测。

另一方面，通过对透明水凝胶各向异性结构的构建，可赋予其光学双折射特性。当偏振光透过水凝胶时，表面所呈现颜色将会随观察的偏振片角度不同而发生变化。Ding等^[41]将掺杂钛的二氧化钛(CTO)嵌入聚乙二醇二丙烯酸酯水凝胶基质中，如图3(b)所示，以磁场取向协同光固化来制备得到具有双折射特性的磁控水凝胶。改变偏振片方向可使每个字母呈现出不同的颜色(图3(c))，大大增强了图案的动态防伪能力。

1.4 扩散性

水凝胶表面扩散性是指物质在水凝胶表面及

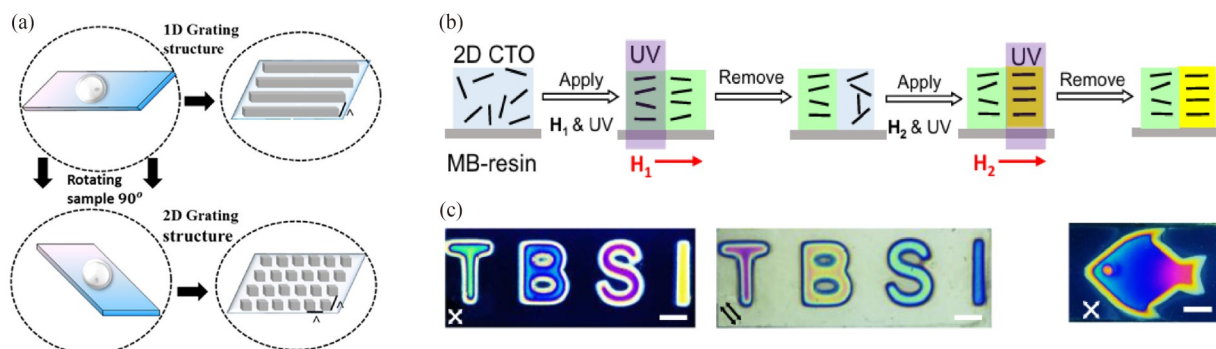


Fig. 3 Controlling of surface optical properties (a) Construction of 1D and 2D nanostructures (Reprinted with permission from Ref. [40]; Copyright (2018) American Chemical Society); (b) Procedure of magnetic responsive hydrogels; (c) Patterns on hydrogels under different polarizers (Reprinted with permission from Ref. [41]; Copyright (2022) Springer Nature).

近界面区域发生扩散传输的能力, 通常通过扩散系数进行评估. 水凝胶由于其亲水的三维网络结构, 内部形成了纳米级的网孔结构, 可表现出良好的物质扩散能力. 而其实际扩散行为可以通过构建特定的表面理化结构进行调节, 进而满足软体驱动、药物递送及生物传感器等领域的应用^[42,43].

典型地, 可通过调节交联密度来调控网孔尺寸, 进而实现对水凝胶表面物质扩散行为的控制. Um等^[44]通过光引发剂在体系中的梯度分布, 结合光固化, 形成具有交联密度梯度的水凝胶. 通过水分子从环境向凝胶内的扩散, 其表面将自发形成褶皱, 为加密防伪、柔性传感等领域提供材料基础.

此外, 利用机械拉伸、温度变化或酶解反应等外界刺激来引发水凝胶网络构象转变或形貌变化, 可动态调节物质在表面的扩散行为, 实现药物的按需释放. Di等^[45]通过将载药聚乳酸-羟基

乙酸共聚物(PLGA)纳米颗粒封装在海藻酸钙水凝胶微球中, 并半嵌入可拉伸弹性体薄膜, 利用拉伸应变调控水凝胶表面的扩散特性以实现药物释放速率的控制(图4(a)). 未拉伸时, 药物仅靠被动扩散缓慢释放, 而到进行外力拉伸, 水凝胶微球发生形变, 不仅增大了表面积, 还与基底间产生相互作用力进一步提高药物从水凝胶向外扩散的速率, 从而实现拉伸触发的脉冲式或持续式药物递送.

另一方面, 水凝胶表面可通过微纳图案的构筑增大有效扩散面积, 无需化学改性即可实现对扩散行为的直接调控, 展现出独特优势. Liu课题组^[46]在丙烯腈水凝胶单侧制备平行条纹图案, 通过增大表面积和引导应力方向, 调控Zn²⁺在凝胶表面与氰基的初始结合与后续扩散的动力学过程(图4(b)), 使凝胶展现出先弯曲后展平的自发变形, 实现高强度水凝胶可控、可逆的双向形状记忆行为.

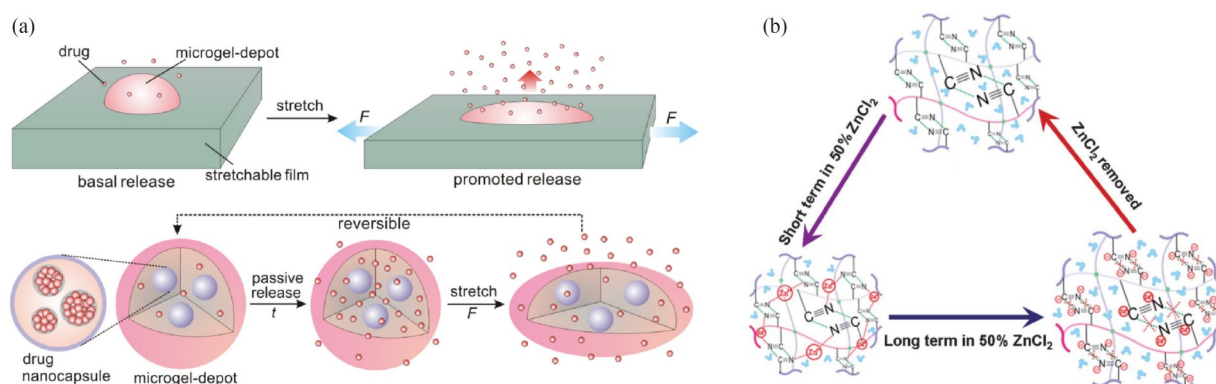


Fig. 4 Controlling of surface diffusivity. (a) Schematic illustration of the tensile strain triggered drug release (Reprinted with permission from Ref. [45]; Copyright (2015) American Chemical Society); (b) Schematic diagram indicating the interactions between Zn ions and cyano-groups within the hydrogel (Reprinted with permission from Ref. [46]; Copyright (2012) Royal Society of Chemistry).

2 水凝胶的图案化方法

水凝胶表面性质深度影响着其功能. 通过对表面特性的图案化控制, 可精准满足应用场景的需求. 目前, 如表 1 所示, 水凝胶表面性质的图

案化策略主要包括模板法、机械力诱导法、离子转印法、光诱导图案化等. 其中, 基于空间选择性光照的图案化技术凭借其非接触、高分辨率和强的可控性, 已在水凝胶性能的调控中展现显著优势.

Table 1 The comparison of different patterning strategies.

Patterning strategies	Advantages	Disadvantages
Templating	Low cost	Depend on master templates
	Simply process	Low flexibility
	Wide range of applicable materials	Easily cause microstructural defects
Imprinting	Sequentially process	Need of force-sensitive groups
	Reuse of templates	Easily cause mechanical failures
Ionic printing	Simply operate	Low resolution
	Mild conditions	limited molecular systems
Light-triggered patterning	Non-contact	Need of light-sensitive units
	High resolution	
	Strong controllability	
	High flexibility in pattern design	
Electric/magnetic triggered patterning	On-demand switch	Require additional agents
	Non-contact	Limited controllable surface properties
		High-cost facilities

2.1 模板法

模板法是水凝胶表面结构图案化调控最广泛应用的方法. 其主要通过水凝胶前驱液浇筑、固化以及剥离等工艺过程, 将模板上的图案结构复刻到水凝胶上, 从而得到具有特定表面物理结构或化学性质的水凝胶. Chong 等^[47]使用高导电性的纳米多孔膜作为模板, 利用聚丙烯酸和聚苯乙烯磺酸之间的强氢键相互作用, 引导 PEDOT 链在模板中取向生长形成有序的纳米纤维状导电水

凝胶网络, 进而应用于柔性传感领域. 然而, 模板法虽然制备过程简便, 但在脱模时易损伤水凝胶, 导致功能的损失. 为了解决这一问题, Müller 等^[48]使用具有微柱阵列结构的聚苯乙烯作为牺牲模板, 将水凝胶前驱液灌注到模板中并固化, 成功制备出具有 3 μm 尺寸微结构的星型聚乙二醇-肝素水凝胶(图 5(a)). 其通过化学溶解方式将模板移除, 显著克服了模板剥离对水凝胶表面性质的影响.

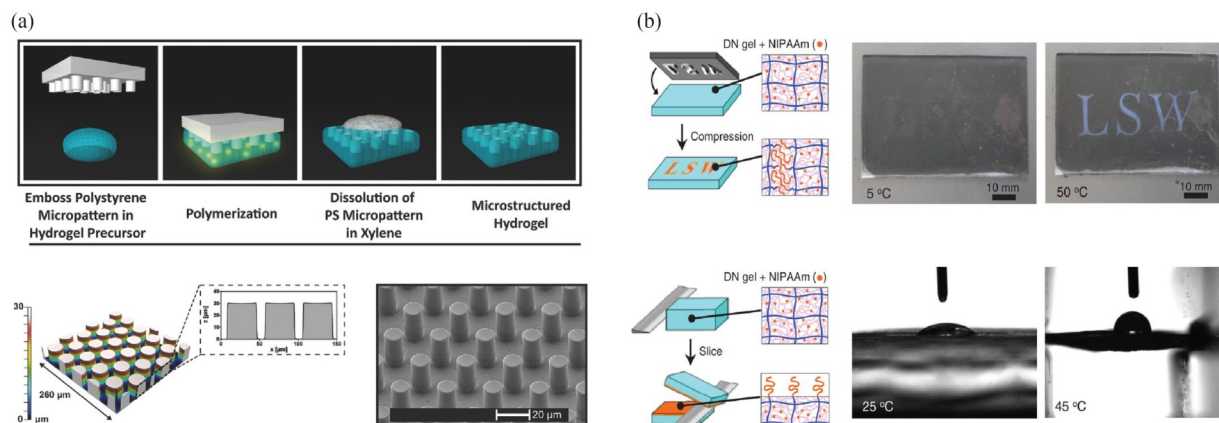


Fig. 5 Controlling of hydrogel surface properties by templating with or without forces. (a) Molding by using a soluble PS template (Reprinted with permission from Ref. [48]; Copyright (2017) Wiley-VCH GmbH); (b) Creation of micropatterns by force induced polymerization (Reprinted from Matsuda et al., Science, DOI: 10.1126/science.aau9533 [2019], AAAS).

进一步地,在模板法基础上发展起来了软刻蚀技术(soft lithography),其采用带有特定化学“墨水”的弹性印章通过接触印刷的方式,实现对目标基底区域性质的调控.Meng等^[49]将软刻蚀技术与水凝胶的离子响应性结合,实现了微观结构的形状记忆行为.其通过在薄层海藻酸钠水凝胶表面覆盖聚二甲基硅氧烷(PDMS)印章并浸泡于 Ca^{2+} 溶液中引发区域离子交联,快速固定临时形状.当浸泡于含乙二胺四乙酸(EDTA)的溶液中时,由于原先形成的离子交联结构的解离,表面图案发生回复,完成形状记忆循环.其可通过再次使用软印章模板与 Ca^{2+} 浸泡过程来重新写入,实现表面结构的重编程.

总体上,模板法操作简单,成本低,材料普适度高,可通过图案化调控应用于微流控、细胞培养、柔性传感等多个领域.然而其依赖于不同模板的制造,难以进行表面形貌的灵活调节,并且剥离等容易对结构造成破坏.

2.2 机械力诱导法

机械力诱导法是通过施加外部物理力(如压力、剪切力、拉伸力等)来触发化学反应,进而改变水凝胶的局部结构或性质,实现表面性能调控.

Matsuda等^[50]利用双网络水凝胶在受力时脆性网络断裂产生自由基,而柔性网络保持整体完整性的特征,实现了水凝胶表面性能的模式化控制.如图5(b)所示,在模板压印区域,水凝胶内产生自由基,引发该区域内的温敏性异丙基丙烯酸酰胺单体聚合,实现表面温敏性质的模式化调

控.类似的, Lee等^[51]利用二硫键在压缩或拉伸作用下会发生力致断裂,进而产生硫自由基的特点.通过迈克尔加成反应,水凝胶表面可区域化修饰功能分子,促进对不同类型细胞黏附与铺展行为的控制.

综合而言,基于机械力的模式化方法是模板法的延伸,可实现对表面性质的时序化控制,并且原始模板可反复使用.然而,其依赖于网络中含有力敏感性结构,并且模式化效果与所施加力的大小息息相关.对于本身力学强度较低的水凝胶而言,该方法所适配的体系较少,并且无法实现可逆的擦写.

2.3 离子转印

离子转印是指使用离子溶液作为“墨水”,通过制备富含离子的物理模板并贴附于凝胶表面,通过扩散,实现表面性能的调控^[52-54].

离子转印的方法往往可形成图案化的交联结构,进而触发不同的变形行为.Wang课题组^[55]用被 Fe^{3+} 溶液浸润并已进行剪裁的滤纸作为印版,将其覆盖在富含羧酸根的聚丙烯酸钠水凝胶表面.在压力与浓度差的驱动下, Fe^{3+} 从滤纸间隙扩散至水凝胶表面,与羧酸根发生强烈的络合作用,从而在凝胶表面形成局部高交联密度的区域(图6(a)).当该水凝胶浸入水中时,由于未压印区域溶胀程度远高于压印区域,产生的内应力会驱动凝胶沿着图案边缘自动折叠或弯曲,最终从二维凝胶平面变形成预设的复杂三维立体结构.

类似的,本团队利用离子转印技术^[56],将镧系金属离子转移至水凝胶表面,形成多色、多

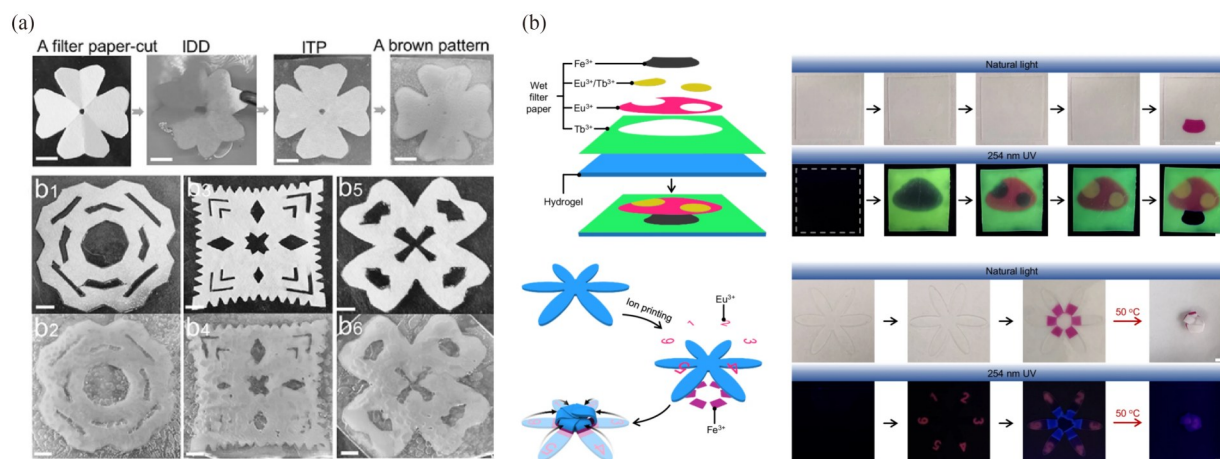


Fig. 6 Controlling of hydrogel surface properties by ionic printing. (a) Patterning hydrogel surfaces with ion dip-dyeing and transfer printing (Reprinted with permission from Ref. [55]; Copyright (2016) Wiley-VCH GmbH); (b) Schematic illustration of the patterning process using ionic printing (Reprinted with permission from Ref. [56]; Copyright (2025) The Authors).

区域的荧光信息, 结合变形过程, 实现高安全性的信息加密. 如图 6(b) 所示, 将裁剪成蘑菇、花瓣等图案的滤纸浸泡在镧系金属离子(如 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Fe^{3+}) 溶液中, 然后覆盖于热响应的 PNIPAm 水凝胶表面, 使离子扩散并与凝胶中的三联吡啶基团配位, 形成具有不同的荧光图案. 这些图案仅在 254 nm 紫外光或自然光下部分可见, 且解密还需结合水凝胶后续的形变过程作为验证方法, 只有正确的形变行为才能确认光学信息的真实性, 从而实现双模态信息加密.

总体上, 离子转印法通过离子渗透所引起的配位反应来对局部交联密度进行控制, 进而实现对表面浸润性、光学性能等的调控, 操作简单、条件温和. 然而其图案化精度较低, 仅适用于含羧基、磺酸基等多价离子配位基团的水凝胶, 方法普适性相对不足.

2.4 光诱导图案化

光作为一种非接触、高精度的刺激源, 能够在不与材料发生接触的情况下实现表面结构及性能的调控, 同时避免传统机械雕刻或压印可能带来的材料损伤与结构破坏, 对于调控水凝胶等软材料表面性质具有天然优势. 其可实现的光化学过程包括光聚合、光解离以及光致动态键交换等^[57-60]. 其中, 基于光聚合反应的图案化调控手段最为常见. 光线透过具有特定透光图案的光掩模板而照射到水凝胶前驱液上, 曝光部分前驱液发生光聚合, 从而实现表面特性的光调控. Ana 等^[61]开发了一种快速制备可灌注微通道的方法. 其利用光掩模板对可发生硫醇-烯光点击反应的聚乙二醇-降冰片烯前驱液进行区域紫外曝光, 不到 1 s 即可完成水凝胶的光聚合和微通道成型. 该研究在实现 30 μm 的高分辨率复杂结构构筑的同时成功与微流控平台集成, 为建立功能性体外微生理模型提供了新途径.

此外, 研究者还构建了基于光解离的水凝胶表面性质图案化调控方法. 其主要通过光照来选择性断裂交联点以实现表面结构的改变. Kloxin 等^[62]将邻硝基苯结构引入水凝胶网络中, 利用其在特定波长光照下的异构解离, 实现性质的图案化控制. 研究者利用双光子设备对表面以及体相内的结构进行控制, 形成了复杂的流道与表面微纳结构, 实现细胞的体外三维培养. 类似的, Levkin 课题组^[63]发现常用的亲水性聚甲基丙烯酸

酯水凝胶本身即具有光解离特性, 使水凝胶表面结构调控无需依赖于额外的光敏基团. 利用这一特性, 水凝胶表面在 260 nm 光照下实现了复杂微结构制备(图 7(a)), 精度可达 20 μm .

与上述机制不同, 光动态共价网络能够在特定刺激下引发键交换过程, 从而引起局部拓扑结构改变, 为表面特性调控提供了新的化学基础. 其中, 二硫键是典型的光响应动态共价键, 可用于性能的调控^[64]. Anseth 课题组^[65]采用巯基封端的四臂聚乙二醇为原料合成了含二硫键的水凝胶. 通过光掩模板进行局部紫外曝光, 光照区域由于发生二硫键交换使得交联密度降低, 在凝胶表面形成微图案. 本团队^[66]提出了一种基于冰模板工艺的水凝胶多孔结构的光图案化方法. 具体而言, 水凝胶在冰冻状态下, 冰晶生长排斥聚合物网络, 形成冰晶相与聚合物相. 此时, 施加紫外光照, 所含二硫键发生键交换行为, 使得网络发生应力松弛. 加热融化后, 由于网络不发生回弹, 原先生长冰晶的区域成为多孔结构(图 7(b)). 在光掩膜下, 所形成的多孔结构可以实现图案化控制.

其他的一些光化学过程亦可实现对水凝胶表面性质的图案化控制^[67,68]. 其中, 可逆光交联反应能够在特定波长的光照下在材料内部形成共价键, 随后又可在另一刺激下使交联结构解离, 实现表面性质可逆擦写. Amir 等^[69]合成了含紫精单元的氧化还原响应型交联剂. 紫精单元会在光激发下被还原成自由基阳离子, 进而发生分子内二聚, 导致水凝胶网络收缩, 凝胶颜色由橙色变为深紫色, 同时力学性能得到提升. 关闭光源后, 表面图案会在空气氧化下被擦除, 随之发生颜色与力学性能上的回复. 类似地, Zhu 等^[70]利用在 365 nm 照射下荧光发色团单体发生光二聚使荧光颜色从蓝色变为绿色的现象, 通过光掩膜在凝胶表面写入了荧光图案, 实现信息加密(图 7(c)). 而将该凝胶浸泡于二甲基亚砷(DMSO)溶剂中, 溶胀过程会破坏二聚体, 使荧光恢复为初始的蓝色状态, 可再次写入信息, 在加密与防伪领域展现出巨大潜力.

此外, 通过光引发局部释放或去除金属离子引起交联网络改变, 亦可实现表面性质的图案化调节. Gao 等^[71]通过在水凝胶中引入柠檬酸铁配合物作为光响应离子交联剂, 实现光触发的模量

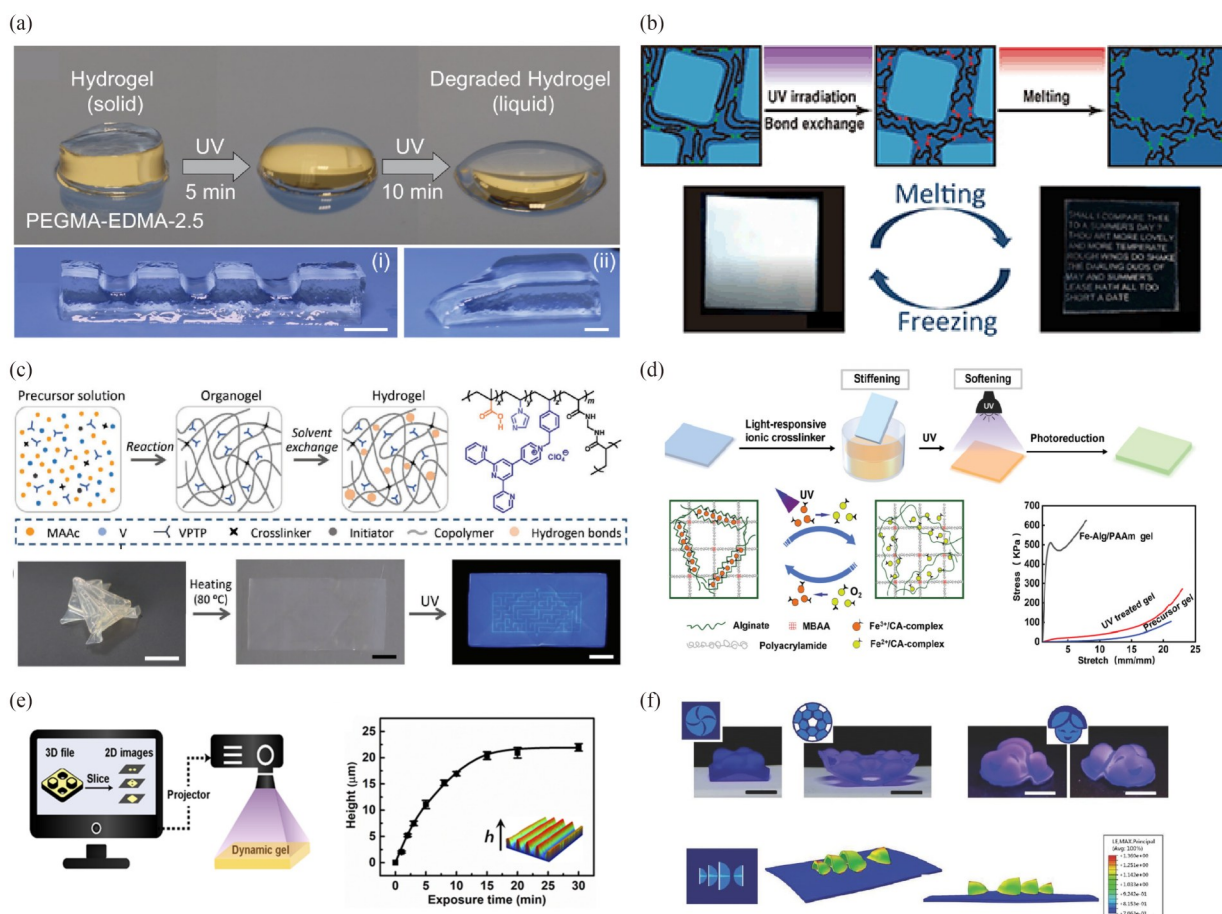


Fig. 7 Surface patterning of hydrogels triggered by light. (a) Fabrication of microstructures through light-triggered degradation (Reprinted with permission from Ref. [63]; Copyright (2019) Wiley-VCH GmbH); (b) Ice-templated photo-patterning by using a dynamically crosslinked hydrogel (Reprinted with permission from Ref. [66]; Copyright (2019) The Authors); (c) Dual-encryption in a hydrogel with tunable fluorescence and reconfigurable architectures (Reprinted with permission from Ref. [70]; Copyright (2021) Wiley-VCH GmbH); (d) Light-induced modulus changes for hydrogels (Reprinted with permission from Ref. [71]; Copyright (2022) Wiley-VCH GmbH); (e) Digital light processing approach to pattern the gel surface (Reprinted with permission from Ref. [73]; Copyright (2021) The Authors); (f) Demonstration of the digital printing of 3D hydrogel structures (Reprinted with permission from Ref. [76]; Copyright (2016) The Authors).

调控(图7(d)). 研究人员以海藻酸盐/聚丙烯酰胺(Alg/PAAm)水凝胶为例, Fe^{3+} 可与Alg离子交联使水凝胶变硬. 而在光照下, Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} 使交联结构发生改变, 水凝胶模量下降. 基于上述机制, 水凝胶表面力学性能可进行光图案化控制, 使其表现出各向异性的机械性能. 类似的, Zhao等^[72]将聚乙烯醇/海藻酸盐水凝胶浸入 FeCl_3 溶液中, 通过配位作用引入 Fe^{3+} . 在紫外光下, Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} , 失去引发吡咯聚合的能力. 将区域光照后的水凝胶浸入吡咯溶液中, 可以得到具有导电图案的水凝胶, 可应用于智能柔性电路设计.

光图案化工艺不仅可以通过传统物理掩膜(physical mask)来实现, 还可以利用基于数字光

处理(digital light processing, DLP)的掩膜技术来进行控制. 数字掩膜可展现出更高的成型效率与灵活性. 本团队^[73]基于光响应动态二硫键凝胶网络的设计, 利用DLP数字掩膜控制光照区域, 实现了表面微结构的自生长与动态调节(图7(e)), 且可适配三维复杂表面的微加工需求. Yin等^[74]将光引发剂I2959添加到聚丙烯酸水凝胶前驱液中, 通过数字化曝光控制, 得到具有不同特征尺寸表面微图案的水凝胶. 此外, 结合时间维度的控制, 材料表面形貌可被进一步调控, 实现4D打印过程^[75]. 本团队^[76]基于投影仪进行数字化光控水凝胶体系设计, 通过投影仪定义曝光图案与时间得到非均质二维平面膜, 使其能在溶胀的过程中快速三维成形, 打印时间仅需几秒(图7(f)),

大大促进了对表面结构的调控能力。

综合而言,光诱导图案化方法具有调控精度高,可时序化控制等优势.由于非接触的特点,其可在对材料不施加力的情况下,完成对表面性能的调节,适用于水凝胶等力学强度较低的材料.然而,光图案化方法依赖于物理掩膜版,使得图案丰富度受到制版工艺的制约.近期发展起来的数字光掩膜方法,通过计算机直接控制曝光系统,可灵活调节表面光照图案,展现出更为便捷、可控的优势.

2.5 电/磁场调控图案化

电场与磁场是另外两类能够空间控制的刺激源,可实现材料表面特性的非接触调控.

对于电场调控而言,水凝胶内部需要含有可移动离子或可电离的基团.在电场作用下,离子

会在凝胶内部和表面发生迁移或重排,从而导致表面特性发生改变.Kang等^[77]将电响应超分子结构引入聚合物网络中,构建了可电场调控的水凝胶.具体而言,在电场作用下,丝素蛋白会在阴极附近发生凝胶-溶胶转变,进而在表面形成润滑层(图8(a)),使其表面黏附性大幅度下降,而当电极反转后,其表面又可恢复到原先的状态.通过电场调控离子迁移,还可以实现水凝胶表面的离子印刷.Morales等^[78]将含阴离子水凝胶置于电场内,通过控制金属电极的形状和位置,在特定区域形成离子交联网络,实现凝胶表面性能的模式化调控.这种电场刺激下的离子印刷技术能够精确控制交联的位置和图案,展现出特定的功能.

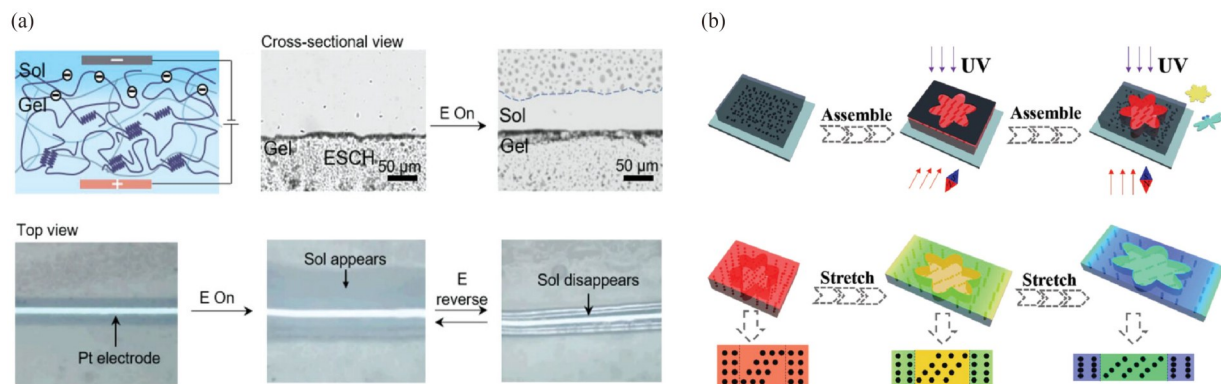


Fig. 8 Surface patterning of hydrogels triggered by electric or magnetic field. (a) The appearance of the sol layer under an electric field (Reprinted with permission from Ref. [77]; Copyright (2023) Wiley-VCH GmbH); (b) Fabrication of the hydrogel with structural colors controlled by the magnetic field (Reprinted with permission from Ref. [79]; Copyright (2019) Wiley-VCH GmbH).

另一方面,磁场可通过操控磁性纳米颗粒在凝胶前驱液或已成型水凝胶中的空间分布,实现对性能的模式化控制.Zhang等^[79]将核壳结构磁性纳米颗粒添加到水凝胶基体中,通过外部磁场变化实现水凝胶的区域聚合.同时,控制内部磁性粒子的有序排列,水凝胶表面将具有结构色(图8(b)).更进一步地,该表面颜色能够通过凝胶合成时外加磁场强度与方向的改变来进行调控,可以用作构建防伪系统.

总体上,电/磁场调控具有非接触的特点,且切换灵活.然而,其往往需要添加导电或磁性添加剂,对水凝胶本体性能造成影响,且可调控的表面性能主要集中于光学性能与黏附性,调节范围有限.

3 图案化表面的应用

通过图案化调控策略,水凝胶表面理化性质能够被精准调节,进而在细胞行为调控、定向物质运输与智能响应等方面表现出优异的特性^[80].这些性能促使其在组织工程、信息加密与防伪以及信号传感等领域展现出广阔应用前景.

3.1 组织工程

图案化的水凝胶表面可模拟细胞外基质的拓扑结构和生物化学信号,引导细胞的命运,在组织工程与再生医学中具有重要价值.He等^[81]利用光、热协同交联的方法制备了甲基丙烯酸酯化明胶(GelMA)水凝胶.其表面微观结构可实现高精度无损制造,特征尺寸可在6~80 μm 范围内调整.

该水凝胶能够应用于心肌细胞接种，为细胞行为和组织修复的研究提供材料平台。类似的，Zhao 等^[82]在丝素水凝胶中构建微流控通道用于细胞培养。具体而言，研究人员利用带有微通道结构的明胶模具转印至半固化的丝素水凝胶中，随后浇筑新的丝素溶液形成通道层，最后升温熔化明胶并冲洗即可获得微通道。该方法能达到的最小通道尺寸约为 100 μm ，将细胞悬浮液注入微通道后，细胞会沉积并贴附在通道内壁表面生长，且通道可与其中流动的流体相互作用，实现营养交换。

此外，表面结构可控的骨组织工程支架可模拟天然骨的多层级结构，为调控细胞黏附、增殖和成骨分化行为带来新机遇。Yu 等^[83]将聚合诱导相分离与数字光处理 3D 打印技术相结合，通过

调节 GelMA、聚乙二醇和 HCl 的比例，在光聚合过程中诱导相分离，形成均匀、亚细胞尺度的表面微孔结构(约 2 μm)，并通过 DLP 打印制造具有宏观复杂解剖结构和微观孔隙的水凝胶支架(图 9(a))。其中，支架中的微孔结构可以显著增强骨髓间充质干细胞的黏附、增殖、迁移和成骨分化能力，并促进旁分泌血管生成因子表达，最终促进骨组织再生。本团队利用 4D 打印技术制造出一种多响应双层变形水凝胶复合膜^[84]。其通过 4D 打印技术制备水凝胶层，并在其上成型具有微柱阵列的形状记忆聚合物层。通过溶胀，水凝胶将发生变形，进而精准贴合复杂的骨缺损部位。此外，通过形状记忆聚合物层表面微结构的热致变化，促进细胞增殖与分化，如图 9(b)所示，实现对体内组织修复过程的远程主动干预。

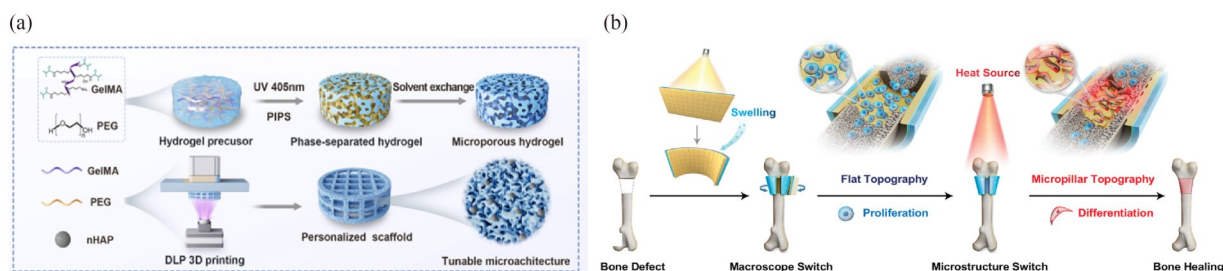


Fig. 9 Application of patterned hydrogels in tissue engineering. (a) Hydrogel scaffolds with precise subcellular microarchitectures to promote the bone regeneration (Reprinted with permission from Ref. [83]; Copyright (2025) Wiley-VCH GmbH). (b) The 4D printed bilayer membrane to modulate stem cells for bone repair (Reprinted with permission from Ref. [84]; Copyright (2021) The Authors).

3.2 信息加密与防伪

水凝胶凭借其独特的刺激响应性与表面光学行为的可调控性，在信息加密与防伪领域展现出巨大的应用潜力^[85]。通常而言，水凝胶表面可通过图案化技术得到具有不同荧光或磷光特征的结构，并结合其对外界刺激(温度、pH、离子、光等)的体积变化，实现多重的加密维度，提升信息安全^[86,87]。Chen 等^[88]设计了一种纳米纤维素增强的聚异丙基丙烯酸酯复合水凝胶。以乙醇作为墨水，其能通过破坏水凝胶网络中的亲疏水平衡改变局部网络的 LCST，从而快速形成高对比度的隐藏图案，实现信息加密。在此基础上，通过水擦拭和乙醇挥发或热刺激等，水凝胶表面加载信息可以被读取。此外，还可以利用不同浓度乙醇进行处理，导致相变温度差异，实现信息的时序性解密。然而，这些方法仍局限于平面水凝胶。若能够在任意三维物体表面实现加密，就能

够让三维形状成为天然的加密维度。笔者团队利用正交光化学设计，协同制造水凝胶微观图案与宏观结构，实现信息的多阶段防伪^[89]。具体而言，如图 10(a)所示，选用丙烯酸邻硝基苄酯(NA)作为光响应单元、*N,N'*-二甲基丙烯酰胺作为亲水单体，通过可见光固化 3D 打印技术制备任意三维形状的水凝胶。在此基础上，以紫外光进行区域光照，触发 NA 的异构解离而产生羧酸基团。通过水凝胶在含荧光素修饰的聚赖氨酸(PLL-FITC)水溶液中的浸泡，由于氨基与羧基之间的离子相互作用，PLL-FITC 聚集于紫外光照区域，在表面形成特定的荧光图案。该荧光图案可以直接编码在三维物体上，提升信息加密的可靠性。

此外，为实现信息的可逆擦写以提高存储灵活性，Yu 等^[90]开发了一种多刺激响应荧光水凝胶体系。如图 10(b)所示，将吡啶-二胺类荧光交联剂(PDAH)引入聚乙烯醇(PVA)和氧化葡聚糖

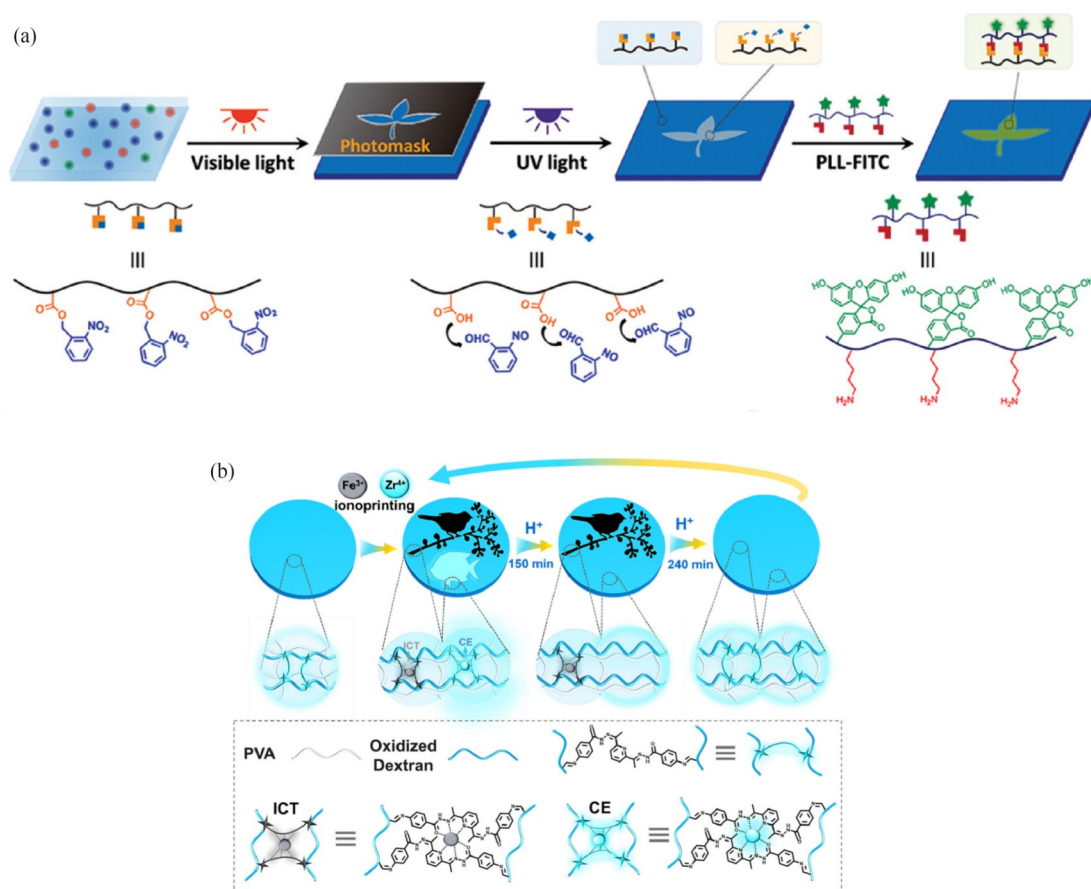


Fig. 10 Application in information encryption. (a) The molecular mechanism of the orthogonal photochemistry for 3D encryption (Reprinted with permission from Ref. [89]; Copyright (2021) The Authors). (b) Encryption, decryption, and self-erasure of information on fluorescent hydrogels (Reprinted with permission from Ref. [90]; Copyright (2025) Wiley-VCH GmbH).

(Odex)组成的双网络水凝胶中, 利用 Fe³⁺和 Zr⁴⁺与 PDAH 之间可逆的配位作用, 实现荧光淬灭 (Fe³⁺配位)与增强(Zr⁴⁺配位). 通过酸处理, PDAH 将质子化, 进而破坏与金属的配位键, 逐步恢复表面荧光, 且恢复速率因金属离子不同而异, 形成时间依赖的信息显示. 基于这一机制, 研究者通过交替使用金属离子和酸, 实现了信息的“离子打印”与“酸擦除”循环, 构建了可重写的 2D 和 3D 图案.

3.3 信号传感

水凝胶具有丰富的刺激响应性, 可通过体积等的变化来反馈当下所处的环境, 适用于人体健康监测、生物传感等场景^[91-93]. 灵敏度是评估器件性能的关键指标. 通过水凝胶表面构建图案化微结构, 其传感灵敏度能够有效提升, 进而可用于高灵敏传感器的制造^[94]. 受到荷叶表面的微观凸起结构启发, Qin 等^[95]将水凝胶前驱体溶液(丝素蛋白、丙烯酸胺等)注入带有微小凹陷的模具

中, 得到表面具有规则微凸起结构的水凝胶传感器. 相较于平面结构, 微凸起在相同压力下产生更大局部形变, 传感器的接触面积快速增长, 显著提高传感器灵敏度. 其中, 微结构传感器的灵敏度在低应变范围内是平面传感器的 1.46 倍, 能够对人体发出的各种生理信号进行精确检测. 类似的, Ren 等^[96]受水母结构启发, 将柔性框架材料嵌入离子导电水凝胶中, 构建表面具有凸起结构的温度-压力传感器(图 11(a)). 在传感机制上, 压力刺激使水凝胶与电极的接触面积改变, 引起双电层电容变化, 同时使水凝胶内部离子迁移速率改变, 引起电阻变化, 进而通过同一对电极可同时输出电容与电阻双信号, 实现压力与温度的高精度同步测量. 研究人员测试了该传感器在 0~200 kPa 宽压力范围内的响应行为, 其最高灵敏度可达 4605 kPa⁻¹, 同时具有抗信号漂移特性. Tao 等^[97]将微金字塔结构直接压印于聚丙烯酰胺/卡拉胶双网络离子水凝胶表面, 构建了双电极与

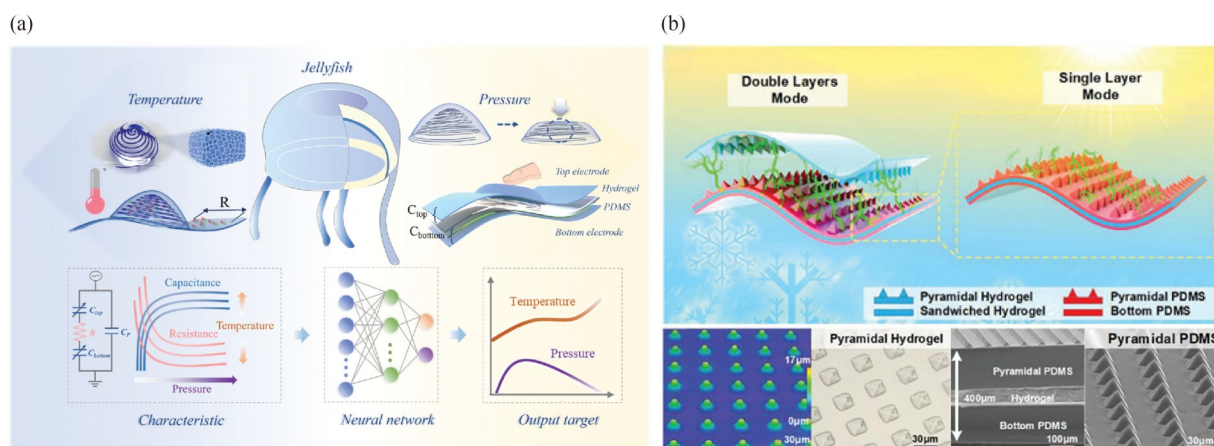


Fig. 11 Application in signal sensing. (a) Jellyfish-inspired pressure-temperature dual-mode hydrogel sensor (Reprinted with permission from Ref. [96]; Copyright (2024) Wiley-VCH GmbH); (b) Hydrogel sensor with micro-pyramid structures (Reprinted with permission from Ref. [97]; Copyright (2022) Wiley-VCH GmbH).

单电极两种构型的摩擦电触觉传感器(图 11(b)). 当图案化的离子水凝胶与外部物体接触分离时, 由于材料电子亲和能的差异引起电荷转移形成摩擦电势, 无需外接电源即可将机械刺激直接转换为电信号, 实现自供电压力传感. 同时, 微金字塔结构显著增大有效接触面积, 传感灵敏度可达 $45.97 \text{ mV} \cdot \text{Pa}^{-1}$.

与此同时, 光学特性亦可作为输出信号来实现环境变化的传感. Tian 等^[98]设计了一种表面具有光栅结构的智能水凝胶传感器, 可将分析物浓度变化转换为光学信号, 具有低成本、易操作、快速响应等优点. 研究人员利用微接触打印技术制备了具有光栅结构的水凝胶, 利用冠醚衍生物 B18C6Am 与 Pb^{2+} 之间的络合作用, 诱导水凝胶栅格高度发生特异性变化, 进而改变衍射特性, 实现对 Pb^{2+} 的高灵敏、高选择性的实时定量分析.

4 总结与展望

表面性质与水凝胶所能实现的功能息息相关, 对其的模式化调控已成为材料功能集成与应用拓展的关键. 通过浸润性、黏附性、光学行为以及扩散性质的精准控制赋予了水凝胶在组织工程、信息加密以及信号传感等前沿领域的应用^[99,100].

当前发展起来的水凝胶图案化方法包括模板法、机械力诱导法、离子转印、光刺激以及电/磁刺激等能够从不同维度来调节水凝胶表面性质, 提高与应用场景的匹配度. 然而, 水凝胶表面性能的模式化调控方面依然面临多重挑战:

(1) 水凝胶表面性质调控依赖于前端的控制, 难以做到在应用过程中的实时调节. 虽然通过引入动态化学调控机制能够反复控制表面特性, 但依然需要在脱离应用场景后进行调节. (2) 高效高精度的水凝胶表面性质调控方法依然缺乏. 虽然双光子打印、电子束曝光等技术可实现纳米级的精度, 但其依赖复杂设备与高昂的成本, 无法同时满足高精度、高通量的需求. (3) 现有工艺往往仅能够基于某一类特性进行控制, 难以实现涵盖不同表面性质的协同调控, 无法用单一材料灵活满足各类应用需求.

面对上述挑战, 未来需要更进一步地发展新的化学机制与物理手段, 通过多过程的协同来弥补单一过程所存在的不足, 兼顾模式化调控中的精度、速度与成本. 具体而言, 可通过仿生的视角来发展新的模式化策略, 促进对表面性质更加实时的控制. 本团队在前期通过模仿生物体为维持内部稳态结构而触发的体液迁移行为, 建立了表面微结构自生长的微加工方法^[73]. 过程仅需要 10 s, 精度达到 750 nm, 且无需昂贵的设备, 可为低成本、高速和高通量的模式化制造提供新的可能. 此外, 以像素化的方法来调节水凝胶表面性质, 通过解耦不同的模式化调控策略, 程序化设计不同区域的差异化性能, 促进对应用场景的多样化拓展. 笔者团队前期以溶胀的液体种类来调节凝胶区域力学性质, 以光来控制表面微纳结构的产生, 形成了表面双重性能的解耦控制, 实现了在动态软刻蚀中的应用^[58]. 另外, 以人工智能赋能表面性质的调控, 通过建立不同表面性质

调控方法数据库来指导具体场景下所产生需求的解决方法, 推动不同性质灵活调控能力的实现. 同时, 结合水凝胶自身的智能响应特性, 赋予材料表面环境感知能力, 实现面向人机交互、具身智能等智慧界面的构建. 在未来场景当中, 水凝

胶可作为智能响应的界面, 利用环境刺激下凝胶表面性质的变化, 来触发信号的逐级传导, 进而影响内部器件的工作状态, 实现人体-物体-环境等多方面信息的交互. 总体而言, 水凝胶能够作为重要的媒介与窗口来链接各个实体.



作者简介: 陈狄, 男, 1993年生. 2015年本科毕业于浙江大学高分子科学与工程系, 2020年博士毕业于浙江大学化学工程与生物工程学院(导师: 谢涛教授), 期间获得国家留学基金委资助在美国斯坦福大学化工系联合培养(2018~2019), 并于2020年7月进入浙江大学宁波国际科创中心工作, 历任助理研究员、副研究员. 2023年由中国化学会推荐入选中国科协第九届青年人才托举工程. 聚焦高分子凝胶表面性质的图案化调控及应用, 已取得了系列成果, 作为第一及通讯作者发表*Nature*、*Sci. Adv.*、*Adv. Mater.*、*Matter*等论文17篇, 授权发明专利8项. 目前, 已主持国家自然科学基金面上项目、青年项目(C类), 并作为骨干参与国家重点研发计划等省部级以上项目5项, 担任中国科协会刊《科技导报》、《Exploration》等杂志青年编委.



作者简介: 赵骞, 男, 1982年生. 2004年与2009年于浙江大学化学工程与生物工程学院分别获得学士与博士学位; 2009~2013年在浙江大学与德国亥姆霍兹国家研究中心从事博士后研究; 2013年任浙江大学化工学院讲师, 2016年晋升为副教授, 2021年晋升为教授. 2016年获中国新锐科技人物突出贡献奖. 2018年与2025年分别获基金委青年科学基金B类与A类资助. 主要从事受激形变高分子等软材料相关研究. 以通讯作者在*Nature*、*Nat. Commun.*、*Sci. Adv.*、*Adv. Mater.*等期刊上发表论文60余篇.

REFERENCES

- 1 Yuk, H.; Wu, J. J.; Zhao, X. H. Hydrogel interfaces for merging humans and machines. *Nat. Rev. Mater.*, **2022**, 7(12), 935–952.
- 2 Duan, S. D.; Hua, M. T.; Zhang, C. W.; Hong, W.; Yan, Y. C.; Jazsar, A.; Chen, C.; Shi, P. J.; Si, M. Q.; Wu, D.; Lin, Z. S.; He, P.; Du, Y. J.; He, X. M. Noncovalent aggregation for diverse properties in hydrogels: a comprehensive review. *Chem. Rev.*, **2025**, 125(16), 7918–7964.
- 3 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.
- 4 Hu, Y. N.; Wei, H.; Zhang, H.; Cheng, H.; Xu, D. Y.; Wang, H.; Zhang, Z. Y.; Zhang, B.; Liu, Y. X.; Wang, Y. S.; Zhang, C.; Li, J. L.; Zhao, Y. J.; Chai, R. J. Magnetic nanochain-induced anisotropic nerve assembly for spinal cord injury repair. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 501, 157681.
- 5 Wang, Y.; Wang, J. X.; University, B.; Lee, C.; Li, Y. H. Low-impedance and degradable soft dual-mode hydrogel sensor for real-time strain and bioelectric signal acquisition. *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2025**, 7(21), 9678–9691.
- 6 Cai, Y. M.; Wang, C. X.; Yang, M.; Li, Y. P.; Zhang, F. L.; Wang, S. T. Bioinspired programmable biaxial rolling gel sheets for complex 3D morphing. *Adv. Mater.*, **2026**, 38(13), e19226.
- 7 Munoz-Robles, B. G.; Kopyeva, I.; DeForest, C. A. Surface patterning of hydrogel biomaterials to probe and direct cell-matrix interactions. *Adv. Mater. Interfaces*, **2020**, 7(21), 2001198.
- 8 Bai, H.; Zhang, L.; Gu, D. Micrometer-sized spherulites as building blocks for lotus leaf-like superhydrophobic coatings. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, 459, 54–62.
- 9 Dong, X. X.; Zhang, R.; Tian, Y.; Ramos, M. A.; Hu, T. S.; Wang, Z. H.; Zhao, H.; Zhang, L. P.; Wan, Y. Y.; Xia, Z. H.; Xu, Q. Functionally graded gecko setae and the biomimics with robust adhesion and durability. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, 2(7), 2658–2666.
- 10 Zhao, H. B.; Park, S. J.; Solomon, B. R.; Kim, S.; Soto, D.; Paxson, A. T.; Varanasi, K. K.; Hart, A. J. Synthetic butterfly scale surfaces with compliance-tailored anisotropic drop adhesion. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(14), 1807686.

- 11 Xu, X. B.; Liu, J. W.; Weng, J. H.; Wen, W.; Yu, D. F.; Wen, J. X.; Wu, X. Underwater antiadhesion hydrogel coatings with spontaneous segment orientation. *Chem. Eng. Sci.*, **2025**, 301, 120700.
- 12 Gao, H. X.; Wan, X. Z.; Yang, Y. M.; Lu, J. W.; Zhu, Q. L.; Xu, L. P.; Wang, S. T. Leaf-inspired patterned organohydrogel surface for ultrawide time-range open biosensing. *Adv. Sci.*, **2023**, 10(11), 2207702.
- 13 陈帅, 严淑珍, 印杰, 姜学松. 高分子材料图案记忆表面. *高分子学报*, **2021**, 52(10), 1245–1261.
- 14 Yu, Z. Q.; Gu, Y. Q.; Ren, Y.; Sun, Y. F.; Wu, D. H.; Mou, J. G.; Wu, Z. X.; Xu, Y. The impact of intermolecular interactions on the actuation performance of stimuli-responsive hydrogels. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 526, 170724.
- 15 Zhu, B.; Wu, J. Y.; Liu, D. S.; Yan, Y. K.; Yang, X. X.; Wang, Y. X.; Bai, C. C.; Hu, D. L.; Zhang, Z. X.; Jiang, P.; Wang, X. L. Sculpting mechanical properties of hydrogels by patterning seamlessly interlocked stiff skeleton. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(12), 2417477.
- 16 Liu, H. R.; Liu, D.; Yang, J. C.; Gao, H. F.; Wu, Y. C. Flexible electronics based on organic semiconductors: from patterned assembly to integrated applications. *Small*, **2023**, 19(11), 2206938.
- 17 Han, X.; Lin, X. J.; Sun, Y. F.; Huang, L. L.; Huo, F. W.; Xie, R. J. Advancements in flexible electronics fabrication: film formation, patterning, and interface optimization for cutting-edge healthcare monitoring devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, acsami.4c11976.
- 18 Xu, C.; Zhao, Z. C.; Zhang, L.; Zhou, X. L.; Wang, Z. G.; Liu, Q. P.; Ren, L. Q. Electrode-integrated 4D printing enables hydrogel shape morphing: a critical breakthrough for bio-inspired actuators. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 519, 165268.
- 19 李景辉, 王雷, 仝佳琪, 郑成林, 杨文杰, 王京霞, 江雷. 聚合物蓝相液晶的图案化研究进展. *高分子学报*, **2025**, 56(5), 705–733.
- 20 Zhao, Z. G.; Zhuo, S. Y.; Fang, R. C.; Zhang, L. H.; Zhou, X. T.; Xu, Y. C.; Zhang, J. Q.; Dong, Z. C.; Jiang, L.; Liu, M. J. Dual-programmable shape-morphing and self-healing organohydrogels through orthogonal supramolecular heteronetworks. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(51), 1804435.
- 21 Liu, M. J.; Wang, S. T.; Jiang, L. Nature-inspired superwettability systems. *Nat. Rev. Mater.*, **2017**, 2(7), 17036.
- 22 Zhu, T.; Jiang, C.; Wang, M. L.; Zhu, C. Z.; Zhao, N.; Xu, J. Skin-inspired double-hydrophobic-coating encapsulated hydrogels with enhanced water retention capacity. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(27), 2102433.
- 23 Subraveti, S. N.; Raghavan, S. R. A simple way to synthesize a protective “skin” around any hydrogel. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(31), 37645–37654.
- 24 Xiao, W. Y.; Wan, X. Z.; Shi, L. X.; Ye, M. S.; Zhang, Y. K.; Wang, S. T. A viscous-biofluid self-pumping organohydrogel dressing to accelerate diabetic wound healing. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(25), 2401539.
- 25 Yao, X.; Chen, L.; Ju, J.; Li, C. H.; Tian, Y.; Jiang, L.; Liu, M. J. Superhydrophobic diffusion barriers for hydrogels via confined interfacial modification. *Adv. Mater.*, **2016**, 28(34), 7383–7389.
- 26 Du, T.; Ma, S. H.; Pei, X. W.; Wang, S. T.; Zhou, F. Bio-inspired design and fabrication of micro/nano-brush dual structural surfaces for switchable oil adhesion and antifouling. *Small*, **2017**, 13(4), 1602020.
- 27 Liao, H. G.; Hu, S.; Yang, H.; Wang, L.; Tanaka, S.; Takigawa, I.; Li, W.; Fan, H. L.; Gong, J. P. Data-driven *de novo* design of super-adhesive hydrogels. *Nature*, **2025**, 644(8075), 89–95.
- 28 Yuk, H.; Zhang, T.; Lin, S. T.; Parada, G. A.; Zhao, X. H. Tough bonding of hydrogels to diverse non-porous surfaces. *Nat. Mater.*, **2016**, 15(2), 190–196.
- 29 Li, J.; Celiz, A. D.; Yang, J.; Yang, Q.; Wamala, I.; Whyte, W.; Seo, B. R.; Vasilyev, N. V.; Vlassak, J. J.; Suo, Z.; Mooney, D. J. Tough adhesives for diverse wet surfaces. *Science*, **2017**, 357(6349), 378–381.
- 30 Yang, S.; Qin, C. X.; Zhang, Z. Z.; Zhang, M.; Li, B.; Ma, Y. F.; Zhou, F.; Liu, W. M. Light-controlled adhesive hydrogels for on-demand adhesion. *Chem Bio Eng.*, **2025**, 2(4), 253–259.
- 31 Rao, P.; Sun, T. L.; Chen, L.; Takahashi, R.; Shinohara, G.; Guo, H.; King, D. R.; Kurokawa, T.; Gong, J. P. Tough hydrogels with fast, strong, and reversible underwater adhesion based on a multiscale design. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(32), 1801884.
- 32 Wang, Z. Y.; Chen, D. Y.; Wang, H. Y.; Bao, S. Y.; Lang, L. P.; Cui, C. Y.; Song, H. T.; Yang, J. H.; Liu, W. G. The unprecedented biodegradable polyzwitterion: a removal-free patch for accelerating infected diabetic wound healing. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(30), 2404297.
- 33 Liu, J.; Tan, C. S. Y.; Scherman, O. A. Dynamic interfacial adhesion through cucurbit[n]uril molecular recognition. *Angew. Chim. Int. Ed.*, **2018**, 57(29), 8854–8858.
- 34 Li, J. H.; Chen, M. J.; Cheng, S. W.; Gao, S. G.; Zhai, J. M.; Yu, D. M.; Wang, J. P.; Zhang, J. B.; Cai, K. Y. Sensorable zwitterionic antibacterial hydrogel for wound electrostimulation therapy. *Biomaterials*, **2025**, 315, 122958.

- 35 Yang, X. X.; Luo, Z.; Shao, J. X.; Feng, X. Q.; Xu, Z. Y.; Cui, C. Y.; Liu, W. G. Betaine-stabilized poly(lipoic acid) adhesive patch for oral ulcer treatment. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2026**, 44(5), 1444–1456.
- 36 Yuk, H.; Varela, C. E.; Nabzdyk, C. S.; Mao, X. Y.; Padera, R. F.; Roche, E. T.; Zhao, X. H. Dry double-sided tape for adhesion of wet tissues and devices. *Nature*, **2019**, 575(7781), 169–174.
- 37 Won, D.; Kim, H.; Kim, J.; Kim, H.; Kim, M. W.; Ahn, J.; Min, K.; Lee, Y.; Hong, S.; Choi, J.; Kim, C. Y.; Kim, T. S.; Ko, S. H. Laser-induced wet stability and adhesion of pure conducting polymer hydrogels. *Nat. Electron.*, **2024**, 7(6), 475–486.
- 38 Zhang, Y.; Wu, L.; Zou, M. M.; Zhang, L. D.; Song, Y. L. Suppressing the step effect of 3D printing for constructing contact lenses. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(4), 2107249.
- 39 Si, M. Q.; Feng, W. H.; Liu, D. P.; Hong, W.; Chen, C.; Hernandez, A.; Wong, Y. H. C.; Zuo, X. B.; Zhou, H.; Lu, W.; Chen, T.; He, X. M. Programmable multicolor room-temperature phosphorescence hydrogels *via* the synergy of freeze-soaking and salting-out. *Adv. Mater.*, **2026**, 38(9), e18652.
- 40 AlQattan, B.; Yetisen, A. K.; Butt, H. Direct laser writing of nanophotonic structures on contact lenses. *ACS Nano*, **2018**, 12(6), 5130–5140.
- 41 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. *Nat. Commun.*, **2022**, 13, 1212.
- 42 Li, J. Y.; Mooney, D. J. Designing hydrogels for controlled drug delivery. *Nat. Rev. Mater.*, **2016**, 1, 16071.
- 43 Duan, N.; Luo, X. R.; Zhou, Y. D.; Chai, J. Y.; Wang, J. Z.; Gao, J.; Ye, H. F.; Shan, S. Y.; Liu, Y.; Yu, C. C. Facile synthesis of an injectable redox/pH dual stimuli-responsive hydrogel system for drug release. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2026**, 44(4), 1114–1125.
- 44 Um, E.; Cho, Y. K.; Jeong, J. Spontaneous wrinkle formation on hydrogel surfaces using photoinitiator diffusion from oil-water interface. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(13), 15837–15846.
- 45 Di, J.; Yao, S. S.; Ye, Y. Q.; Cui, Z.; Yu, J. C.; Ghosh, T. K.; Zhu, Y.; Gu, Z. Stretch-triggered drug delivery from wearable elastomer films containing therapeutic depots. *ACS Nano*, **2015**, 9(9), 9407–9415.
- 46 Bai, T.; Han, Y. J.; Zhang, P.; Wang, W.; Liu, W. G. Zinc ion-triggered two-way macro-/ microscopic shape changing and memory effects in high strength hydrogels with pre-programmed unilateral patterned surfaces. *Soft Matter*, **2012**, 8(25), 6846–6852.
- 47 Chong, J.; Sung, C.; Nam, K. S.; Kang, T.; Kim, H.; Lee, H.; Park, H.; Park, S.; Kang, J. Highly conductive tissue-like hydrogel interface through template-directed assembly. *Nat. Commun.*, **2023**, 14, 2206.
- 48 Müller, E.; Pompe, T.; Freudenberg, U.; Werner, C. Solvent-assisted micromolding of biohybrid hydrogels to maintain human hematopoietic stem and progenitor cells *ex vivo*. *Adv. Mater.*, **2017**, 29(42), 1703489.
- 49 Meng, H.; Xiao, P.; Gu, J. C.; Wen, X. F.; Xu, J.; Zhao, C. Z.; Zhang, J. W.; Chen, T. Self-healable macro-/microscopic shape memory hydrogels based on supramolecular interactions. *Chem. Commun.*, **2014**, 50(82), 12277–12280.
- 50 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.
- 51 Lee, J.; Silberstein, M. N.; Abdeen, A. A.; Kim, S. Y.; Kilian, K. A. Mechanochemical functionalization of disulfide linked hydrogels. *Mater. Horiz.*, **2016**, 3(5), 447–451.
- 52 Deng, J. W.; Liu, D. Y.; Liu, H. Q.; Yu, L. X.; Bai, Y. H.; Xiao, J. S.; Wang, H. L. Persistent room-temperature phosphorescent organohydrogels based on nonaromatic luminogens crosslinked by hydrogen bonds. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(48), 2408821.
- 53 Xu, M. D.; Hua, L. Q.; Gong, L. H.; Lu, J. L.; Wang, J. H.; Zhao, C. Z. Lighted up by hydrogen-bonding: luminescence behavior and applications of AIEgen-doped interpenetrating network hydrogel. *Sci. China Chem.*, **2021**, 64(10), 1770–1777.
- 54 Ding, A. X.; Tang, F.; Ayyagari, S.; Alsborg, E. Reprogrammable 4D tissue engineering hydrogel scaffold *via* reversible ion printing. *Bioact. Mater.*, **2026**, 62, 282–293.
- 55 Peng, X.; Li, Y.; Zhang, Q.; Shang, C.; Bai, Q. W.; Wang, H. L. Tough hydrogels with programmable and complex shape deformations by ion dip-dyeing and transfer printing. *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, 26(25), 4491–4500.
- 56 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.
- 57 Lu, Y. H.; University, Z.; Zhang, C. K.; University, Z.; Xie, T.; University, Z.; Wu, J. J.; University, Z.; Center, N. I.; University, Z. Grayscale color 3D/4D printing *via* orthogonal photochemistry. *Chem Bio Eng.*, **2024**, 1(1), 76–82.

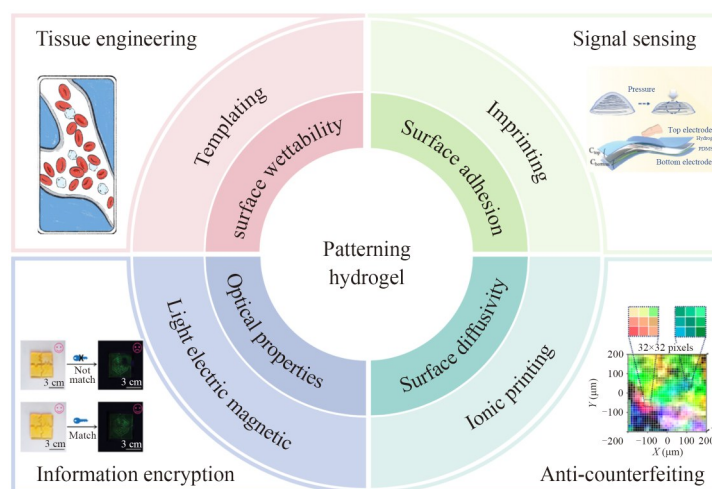
- 58 Yang, C.; Zheng, W. Z.; Ni, C. J.; Li, Y.; Chen, D.; Xie, T.; Zhao, Q. Reconfigurable and orthogonal stiffness-structure patterning of dynamically crosslinked amphigels. *SmartMat*, **2024**, 5(2), e1255.
- 59 Xue, L. L.; Xiong, X. H.; Krishnan, B. P.; Puza, F.; Wang, S.; Zheng, Y. J.; Cui, J. X. Light-regulated growth from dynamic swollen substrates for making rough surfaces. *Nat. Commun.*, **2020**, 11, 963.
- 60 Chen, D.; University, Z.; University, Z.; Wang, H. J.; University, Z.; Institute, P.; University, Z.; Ni, C. J.; University, Z.; Chen, J. Y.; University, Z.; Guo, Y. J.; University, Z.; Chen, Z.; University, Z.; Zheng, N.; University, Z.; Wu, J. J.; University, Z.; Ren, H.; University, Z.; Zhao, Q.; University, Z.; University, Z. Light-regulated microstructure growth of dynamic hydrogels for flexible manufacturing of microlens arrays. *Chem Bio Eng.*, **2025**, 2(6), 350–357.
- 61 Mora-Boza, A.; Mulero-Russe, A.; Di Caprio, N.; Burdick, J. A.; O'Neill, E.; Singh, A.; García, A. J. Facile photopatterning of perfusable microchannels in hydrogels for microphysiological systems. *Nat. Protoc.*, **2025**, 20(1), 272–292.
- 62 Kloxin, A. M.; Kasko, A. M.; Salinas, C. N.; Anseth, K. S. Photodegradable hydrogels for dynamic tuning of physical and chemical properties. *Science*, **2009**, 324(5923), 59–63.
- 63 Li, L.; Scheiger, J. M.; Tronser, T.; Long, C.; Demir, K.; Wilson, C. L.; Kuzina, M. A.; Levkin, P. A. Inherent photodegradability of polymethacrylate hydrogels: straightforward access to biocompatible soft microstructures. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, 29(33), 1902906.
- 64 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.
- 65 Fairbanks, B. D.; Singh, S. P.; Bowman, C. N.; Anseth, K. S. Photodegradable, photoadaptable hydrogels via radical-mediated disulfide fragmentation reaction. *Macromolecules*, **2011**, 44(8), 2444–2450.
- 66 Chen, D.; Zhang, Y.; Ni, C. J.; Ma, C.; Yin, J.; Bai, H.; Luo, Y. W.; Huang, F. H.; Xie, T.; Zhao, Q. Drilling by light: ice-templated photo-patterning enabled by a dynamically crosslinked hydrogel. *Mater. Horiz.*, **2019**, 6(5), 1013–1019.
- 67 Huang, J. C.; Qiu, L. T.; Ni, C. J.; Chen, G. C.; Zhao, Q. Shape memory polymers with patternable recovery onset regulated by light. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(39), 2408324.
- 68 Wang, H.; Xiong, X. H.; Luo, H.; Cui, Y. B.; Wu, Q.; Fang, Y. L.; Chen, J.; Jing, G. Y.; Cui, J. X. Transpiration-induced self-growth of texture hydrogel surfaces. *Angew. Chim. Int. Ed.*, **2024**, 63(34), e202407125.
- 69 Amir, F.; Liles, K. P.; Delawder, A. O.; Colley, N. D.; Palmquist, M. S.; Linder, H. R.; Sell, S. A.; Barnes, J. C. Reversible hydrogel photopatterning: spatial and temporal control over gel mechanical properties using visible light photoredox catalysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(27), 24627–24638.
- 70 Zhu, C. N.; Bai, T. W.; Wang, H.; Ling, J.; Huang, F. H.; Hong, W.; Zheng, Q.; Wu, Z. L. Dual-encryption in a shape-memory hydrogel with tunable fluorescence and reconfigurable architecture. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(29), 2102023.
- 71 Gao, Y.; Wang, P. Y.; Zhao, F.; Liu, X.; Wu, J. P.; Hu, J. A facile approach for anisotropic hydrogel with light-regulated stiffness and its application to achieve mechanical toughening. *Macromol. Rapid Commun.*, **2022**, 43(10), 2200077.
- 72 Zhao, X. Y.; Xu, H. D.; Liu, Z. T.; Li, G.; Jiang, J. Q.; Liu, Z. W. Designable polypyrrole pattern in hydrogel achieved by photo-controllable concentration of Fe³⁺ initiator. *Smart Mol.*, **2024**, 2(3), e20240015.
- 73 Chen, D.; Ni, C. J.; Xie, L. L.; Li, Y.; Deng, S. H.; Zhao, Q.; Xie, T. Homeostatic growth of dynamic covalent polymer network toward ultrafast direct soft lithography. *Sci. Adv.*, **2021**, 7(43), eabi7360.
- 74 Yin, M. J.; Yao, M.; Gao, S. R.; Zhang, A. P.; Tam, H. Y.; Wai, P. A. Rapid 3D patterning of Poly(acrylic acid) ionic hydrogel for miniature pH sensors. *Adv. Mater.*, **2016**, 28(7), 1394–1399.
- 75 Wu, J. J.; Huang, L. M.; Zhao, Q.; Xie, T. 4D printing: history and recent progress. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2018**, 36(5), 563–575.
- 76 Huang, L. M.; Jiang, R. Q.; Wu, J. J.; Song, J. Z.; Bai, H.; Li, B. G.; Zhao, Q.; Xie, T. Ultrafast digital printing toward 4D shape changing materials. *Adv. Mater.*, **2017**, 29(7), 1605390.
- 77 Kang, J. Y.; Zhang, X. W.; Yang, X. Y.; Yang, X. H.; Wang, S. T.; Song, W. L. Mucosa-inspired electro-responsive lubricating supramolecular-covalent hydrogel. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(46), 2307705.
- 78 Morales, D.; Podolsky, I.; Mailen, R. W.; Shay, T.; Dickey, M. D.; Velev, O. D. Ionoprinted multi-responsive hydrogel actuators. *Micromachines*, **2016**, 7(6), 98.
- 79 Zhang, Y. L.; Wang, Y.; Wang, H.; Yu, Y.; Zhong, Q. F.; Zhao, Y. J. Super-elastic magnetic structural color hydrogels. *Small*, **2019**, 15(35), 1902198.
- 80 Li, Z.; Yao, M. T.; Qiu, Z. Y.; Xu, J. K.; Lu, B. Y. Fe³⁺-coordinated dual-crosslinked conjugated polymer hydrogels with ultrahigh evaporation rate for efficient desalination and sustainable agriculture. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2026**, 44(3), 632–643.

- 81 He, C. F.; Chen, X. C.; Sun, Y.; Xie, M. J.; Yu, K.; He, J.; Lu, J. W.; Gao, Q.; Nie, J.; Wang, Y.; He, Y. Rapid and mass manufacturing of soft hydrogel microstructures for cell patterns assisted by 3D printing. *Bio Des. Manuf.*, **2022**, 5(4), 641–659.
- 82 Zhao, S. W.; Chen, Y.; Partlow, B. P.; Golding, A. S.; Tseng, P.; Coburn, J.; Applegate, M. B.; Moreau, J. E.; Omenetto, F. G.; Kaplan, D. L. Bio-functionalized silk hydrogel microfluidic systems. *Biomaterials*, **2016**, 93, 60–70.
- 83 Yu, W. H.; Liu, X. J.; Liu, Y. W.; Chen, X.; Ge, S. H.; Dong, Z. Q. 3D printing of phase-separating hydrogels with tunable microarchitecture for mechanoregulated bone regeneration. *Adv. Funct. Mater.*, 2026, 36(30), e23349.
- 84 You, D. Q.; Chen, G. C.; Liu, C.; Ye, X.; Wang, S. L.; Dong, M. Y.; Sun, M. Y.; He, J. X.; Yu, X. W.; Ye, G. C.; Li, Q.; Wu, J. J.; Wu, J. J.; Zhao, Q.; Xie, T.; Yu, M. F.; Wang, H. M. 4D printing of multi-responsive membrane for accelerated *in vivo* bone healing via remote regulation of stem cell fate. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(40), 2103920.
- 85 Lan, X. Y.; Xu, S. S.; Sun, C. X.; Zheng, Y.; Wang, B.; Shan, G. R.; Bao, Y. Z.; Yu, C. T.; Pan, P. J. Multi-level information encryption/decryption of fluorescent hydrogels based on spatially programmed crystal phases. *Small*, **2023**, 19(9), 2205960.
- 86 Deng, J. W.; Wu, H. R.; Xie, W. D.; Jia, H. Y.; Xia, Z. G.; Wang, H. L. Metal cation-responsive and excitation-dependent nontraditional multicolor fluorescent hydrogels for multidimensional information encryption. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(33), 39967–39975.
- 87 Le, X. X.; Lu, W.; He, J.; Serpe, M. J.; Zhang, J. W.; Chen, T. Ionoprinting controlled information storage of fluorescent hydrogel for hierarchical and multi-dimensional decryption. *Sci. China Mater.*, **2019**, 62(6), 831–839.
- 88 Chen, Z.; Chen, Y. J.; Guo, Y. T.; Yang, Z.; Li, H.; Liu, H. Z. Paper-structure inspired multiresponsive hydrogels with solvent-induced reversible information recording, self-encryption, and multidecryption. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32(23), 2201009.
- 89 Chen, D.; Ni, C. J.; Yang, C.; Li, Y.; Wen, X.; Frank, C. W.; Xie, T.; Ren, H.; Zhao, Q. Orthogonal photochemistry toward direct encryption of a 3D-printed hydrogel. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(14), 2209956.
- 90 Yu, C.; Jiang, Z. Y.; Han, J. Y.; Yue, C. J.; Wei, M.; Wang, W. Q.; Chen, T.; Lu, W. Fe³⁺/Zr⁴⁺ dual-responsive distinct yet reversible fluorescence of polymeric hydrogels for rewritable information encryption with time-dependent security. *Adv. Funct. Mater.*, **2026**, 36(1), e11045.
- 91 Ge, G.; Lu, Y.; Qu, X. Y.; Zhao, W.; Ren, Y. F.; Wang, W. J.; Wang, Q.; Huang, W.; Dong, X. C. Muscle-inspired self-healing hydrogels for strain and temperature sensor. *ACS Nano*, **2020**, 14(1), 218–228.
- 92 Qiao, H. Y.; Sun, S. T.; Wu, P. Y. Non-equilibrium-growing aesthetic ionic skin for fingertip-like strain-undisturbed tactile sensation and texture recognition. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(21), 2300593.
- 93 耿悦. 高分子功能材料图案化制备及其在光电领域的应用. *高分子学报*, **2020**, 51(5): ■–■.
- 94 Ji, B.; Yue, J. Y.; Zhou, Q.; Fang, Y.; Zheng, B.; Wang, J. F.; Zhai, Y. X.; Zhou, B. P.; Tang, D. S. Localized gradient conductivity enabled ultrasensitive flexible tactile sensors with ultrawide linearity range. *Adv. Mater.*, **2026**, 38(1), e11275.
- 95 Qin, D. E.; Liu, C. Y.; Song, K. L.; Ramakrishna, S. Bioinspired silk fibroin/poly-acrylic acid high-performance hydrogel sensors with micro-architecture prepared by rapid polymerization via TA-Fe₃O₄@MXene catalytic system. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 525, 170300.
- 96 Ren, H. W.; Li, W. Y.; Li, H. X.; Ding, Y. N.; Li, J. Y.; Feng, Y. M.; Su, Z.; Zhang, X.; Jiang, L.; Liu, H.; Hu, P. G. Jellyfish-inspired high-sensitivity pressure-temperature sensor. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(12), 2417715.
- 97 Tao, K.; Chen, Z. S.; Yu, J. H.; Zeng, H. Z.; Wu, J.; Wu, Z. X.; Jia, Q. Y.; Li, P.; Fu, Y. Q.; Chang, H. L.; Yuan, W. Z. Ultra-sensitive, deformable, and transparent triboelectric tactile sensor based on micro-pyramid patterned ionic hydrogel for interactive human-machine interfaces. *Adv. Sci.*, **2022**, 9(10), 2104168.
- 98 Tian, X. Y.; Sun, M. W.; Wen, G. Y.; Cao, M.; Pan, D. W.; Xie, R.; Ju, X. J.; Liu, Z.; Wang, W.; Chu, L. Y. Ultrasensitive hydrogel grating detector for real-time continuous-flow detection of trace threat Pb²⁺. *J. Hazard. Mater.*, **2023**, 443, 130289.
- 99 Sun, Z. Y.; Ou, Q. D.; Dong, C.; Zhou, J. S.; Hu, H. Y.; Li, C.; Huang, Z. D. Conducting polymer hydrogels based on supramolecular strategies for wearable sensors. *Exploration*, **2024**, 4(5), 20220167.
- 100 Zhou, Y. J.; Zhang, L. Y.; Liu, S. F.; Wei, Y.; Hu, Y. C.; Lian, X. J.; Wang, L. F.; Liang, Z. W.; Chen, W. Y.; Xie, X.; Huang, D. Bonding of hydrogel to biometal surfaces: principles, methods and applications. *Exploration*, **2025**, 5(5), 20240049.

Surface Patterning of Hydrogels and Their Applications

Qian-wen Jing¹, You-jia Huang², Chen Yang¹, Feng Xu², Di Chen^{1,2*}, Qian Zhao^{1,2*}
(¹Zhejiang Key Laboratory of Smart Biomaterials, College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)
(²Ningbo Citical Key Laboratory of Olefin Polymer Molecular Design and Intelligent Manufacture, Ningbo Global Innovation Center, Zhejiang University, Ningbo 315100)

Abstract Owing to the tissue-like mechanical properties and environmental responsiveness, hydrogels exhibit great potential in diverse fields, including aerospace, biomedicine, and flexible electronics. Their surfaces are the regions interacted with other objects during utilizations, which are essential to the realization of functions. However, conventional homogeneous hydrogels are hard to meet precise requirements of surface characteristics in complex scenarios, limiting the expansion of their applications. To address this, recent studies have focused on patterning the surface properties of hydrogels, such as wettability, adhesion, and optical properties. Many strategies are developed enabled by different chemical or physical procedures, thus meeting the differential demands of scenarios. This review focuses on patterning of hydrogel surface properties, summarizing recent achievements in this field. Furthermore, it provides a perspective about the latest opportunities and challenges according to our research. Especially, we emphasize the approach and merits of patterning hydrogel surfaces *via* photochemistry to give valuable references for future works.



Keywords Hydrogels; Surface properties; Patterning; Stimuli-response; Functionalities

* Corresponding authors: Di Chen, E-mail: di_chen@zju.edu.cn

Qian Zhao, E-mail: qianzhao@zju.edu.cn