引用格式：高璐，吴文娟，赵传壮. 基于高缠结网络的功能软材料的设计和应用[J]. 材料工程，2026，54(3)：25-38.
GAO Lu，WU Wenjuan，ZHAO Chuanzhuang. Design and application of functional soft materials based on highly-entangled networks[J]. Journal of Materials Engineering，2026，54(3)：25-38.

基于高缠结网络的功能软材料的设计和应用

高　璐，吴文娟，赵传壮*
（宁波大学 材料科学与化学工程学院，浙江 宁波 315211）

摘要：高缠结网络作为一种新型的软材料设计策略，通过调控分子链拓扑缠结结构，有效解决了传统交联高分子材料在强度、韧性与抗疲劳性之间的矛盾。在分子设计方面，本工作系统综述了高缠结网络的构筑策略，包括高单体浓度聚合、高缠结链后期交联、双网络协同高缠结、大分子交联高缠结以及纳米复合高缠结等5种策略，分析了各策略的分子设计原理、结构特征和性能优势。在功能应用方面，重点阐述了高缠结材料在耐磨涂层、耐久器件、黏结剂和智能驱动器等领域的创新应用，展示了高缠结网络赋予材料的优异力学性能和独特功能特性。此外，本工作对高缠结软材料面临的挑战和未来发展方向进行了展望，指出多尺度模拟技术、仿生自适应设计和绿色制造工艺将是该领域的重要研究方向。本综述为高缠结网络功能软材料的设计和应用提供了系统的理论指导和技术参考。

关键词：高缠结网络；力学性能；分子设计；软材料；功能开发
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000341　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2025.000341
中图分类号：TB332　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)03-0025-14

Design and application of functional soft materials based on highly-entangled networks

GAO Lu，WU Wenjuan，ZHAO Chuanzhuang*
（School of Materials Science and Chemical Engineering，Ningbo University，Ningbo 315211，Zhejiang，China）

Abstract：Highly entangled networks，as a novel design strategy for soft materials，effectively address the contradiction among strength，toughness，and fatigue resistance in traditional crosslinked materials by regulating the topological entanglement structure of molecular chains. This paper systematically reviews five strategies to construct highly entangled networks：high-concentration monomer polymerization，post-crosslinking of highly entangled chains，dual-network synergistic high entanglement of dual networks，macromolecular crosslinking high entanglement，and nanocomposite high entanglement. The molecular design principles，structural characteristics，and performance advantages of each strategy are analysed. In the field of functional applications，this review highlights the innovative applications of highly entangled materials in wear-resistant coatings，durable devices，adhesives，and intelligent actuators，demonstrating the excellent mechanical properties and unique functional characteristics endowed by highly entangled networks. Moreover，the challenges and future directions of highly entangled soft materials are discussed，emphasizing that multi-scale simulation technology，bionic adaptive design，and green manufacturing processes will be important research directions in this field. This review provides systematic theoretical guidance and technical reference for the design and application of functional soft materials with highly entangled networks.

Key words：high entangled networks；mechanical property；molecular design；soft materials；functional development

软材料是一类具有三维网络结构的高分子材料，因其优异的柔韧性、良好的生物相容性和可调节的力学性能，被广泛应用于生物医药、柔性电子和环境工程等相关领域[1-8]。然而，传统软材料往往面临强度与

韧性难以兼得的困境：高强度材料通常脆性较大，而高韧性材料又往往缺乏足够的承载能力。针对这一挑战，研究者提出了多种强化策略。例如，Gong 等[9]在2003年提出双网络策略，将硬而脆的第一层网络与柔而韧的第二层网络结合制备出兼顾强度与可拉伸性的体系[10-17]。随后，研究者们提出了通过动态键耗散能量实现聚合物网络高韧性和自修复能力的兼顾[18-20]。比如，Suo 等[21-22]提出一种由离子和共价交联形成的双网络聚合物，其中共价交联网络和动态离子键的协同作用使得材料兼具高强度和高韧性。研究者们还构建特殊的微观结构以提高软材料的强度和韧性，如纳米晶域[23-24]，相分离[25-26]以及取向微纤维结构[27]。但动态作用和多层次结构的引入往往带来材料的滞后效应，Suo 团队[28]提出了高缠结水凝胶的概念，过长分子链形成的高度缠结提升材料的模量，利用低交联点导致的长网格链分散应力提升材料的韧性，实现了高强度、高韧性和低机械回滞。

近年来，高缠结网络策略作为一种框架性的策略，展示了强大的可拓展性[29-33]。Li 团队[34]利用变性交联（denaturation crosslinking，DC）方法，将浓缩的天然蛋白质溶液变性，使蛋白质链展开并可能发生重叠和缠结，在由折叠弹性蛋白构成的网络中引入链缠结使得体系具备高刚性、高韧性、快速恢复和超高抗压缩的力学性能。在弹性体体系中，Suo 团队[35]提出了一种高缠结聚合物网络与刚性颗粒增强协同的策略以提高橡胶的模量和疲劳阈值。通过刚性纳米颗粒和多尺度应力分散提高了材料的疲劳阈值。Ueki 团队[36]报道了一种使用离子液体（ionic liquids，ILs）作为溶剂，通过超高分子量单体制备高缠结离子凝胶的例子。超高分子量的聚合链仅通过物理缠结而无化学交联实现高力学性能。

鉴于该领域研究进展迅速，关于高缠结水凝胶和弹性体的创新设计和应用不断涌现，需要对该领域工作做全面梳理。本工作从高缠结水凝胶和弹性体的力学原理、多尺度结构设计策略和功能开发3个维度，全面综述高缠结水凝胶的研究现状。本工作还探讨了缠结度表征、缠结度与动态键平衡等挑战，并展望了高缠结策略拓展到高热、高盐等极端环境和生物医学、柔性电子等前沿领域的应用方向。

1 高缠结软材料的力学原理

软材料的刚度即指水凝胶受到外力作用时抵抗变形的程度，通常用弹性模量 E 来描述。根据高分子熵弹性理论[37-39]，高分子的弹性模量与交联网格的密度成正比，与两个交联网链之间的平均聚合度 n 成反比。软材料的抵抗断裂的强度可以通过断裂能 Γ_0 来描述，即断裂单位面积上的聚合物链断裂所需的能量。由 Lake-Thomas 模型[40-42]，断裂应力由裂纹尖端的单根网链的全部化学键来承受，即断裂过程中断裂平面上的聚合物链断裂所需的能量，Γ_0 与 n 成正比。因此 E 和 Γ_0 存在着固有的矛盾，难以同时提升（图1(a)）。破解该矛盾的一种策略是双网络策略（图1(b)）。双网络体系由两个具有性质互补的互穿弹性网络组成。其中，硬而脆的第一网络具有预拉伸的刚性网链，另一个柔而韧的第二网络具有可拉伸的网链，图1(b)中的 n_a 表示硬而脆的第一网络的平均聚合度，n_b 为柔而韧的第二网络的平均聚合度。当双网络体系受到小幅拉伸时，两个网络都不会断裂，并且短链网络的非高斯形变会使材料变硬。随着拉伸的增加，短链网络会在孤立的点上断裂，而长链网络会传递压力并引发许多其他短链断裂，因此短链网络起到了“牺牲网络”的作用，实现了强度和韧性的协同提升。高缠结软材料的增韧机理与双网络软材料可以对比理解。如图1(c)所示，其中 n_e 表示将分子链间的缠结点作为物理交联点时聚合物网络的平均聚合度，n_c 表示只将化学交联为交联点时网络的平均聚合度，对于高缠结网络来说，物理缠结点降低聚合物网络的平均聚合度，即降低 n_e，提高网络的 E，赋予材料高的刚度；拉伸时，张力通过缠结沿聚合物链长方向传递，并分散至相邻多条链；在断裂界面处，断裂处网链的张力可跨越多个缠结位点转移至整个交联网链，而相邻链之间存在的大量分子间相互作用则起到耗散能量的作用，一旦裂纹尖端周围的缠结链被高度拉伸，链的断裂可被离域到裂纹平面周围的多个相邻层，相当于提高 n_c，比断裂单层链消耗更多的能量，从而提高了断裂韧性 Γ_0，赋予了材料高韧性。弹性体的疲劳断裂是由裂纹表面单层键的断裂引起的，疲劳阈值与聚合物链的长度、重复单元的数量以及每个重复单元的断裂能量有关[42-43]。对于高缠结网络来说，在外力作用下，缠结的长分子链能够发生可逆滑移耗散能量，将机械能高效地转化为热能，避免应力集中带来的共价键断裂、造成不可逆的损伤，同时构象熵驱动分子链恢复物理缠结状态，实现存储和释放能量，在后续外力作用时，聚合物体系仍能够通过缠结的长分子链耗散能量；当体系中即使出现裂纹，裂纹尖端前方缠结链通过大范围取向分散应力，相邻链之间存在的大量分子间相互作用则起到耗散能量的作用，避免在循环载荷下裂纹进一步扩展，避免损伤积累，赋予材料抗疲劳性。

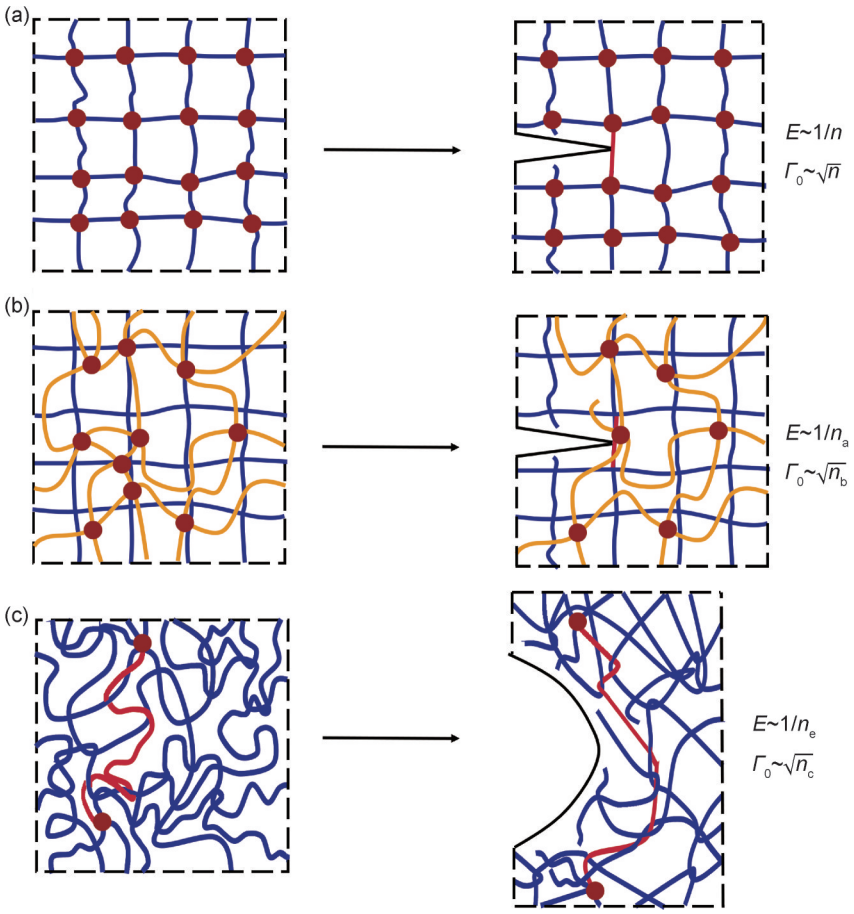


图1　聚合物网络裂纹拉伸机制示意图[28,43]

(a)传统单网络;(b)双网络;(c)高缠结网络

Fig.1　Schematic illustration of crack-stretching mechanism of polymer network[28,43]

(a)conventional single network;(b)double network;(c)high entangled network

2　高缠结软材料的分子设计策略

高缠结分子设计策略的核心要点即在聚合物体系内部结构中,缠结点数量远远大于化学交联点数量。通过物理缠结代替化学交联,实现能量耗散与高力学性能,以突破生物医用材料、柔性电子、耐磨涂层等领域的关键性能限制。根据高缠结体系网络结构中物理缠结和化学交联的方式,如图2所示,设计策略可以分为高单体浓度聚合(图2(a))、高缠结链后期交联(图2(b))、双网络+高缠结(图2(c))、大分子交联+高缠结(图2(d))、纳米复合+高缠结(图2(e))。

2.1　高单体浓度聚合策略

高单体浓度策略优化聚合反应动力学参数,通过“高单体浓度-低引发剂-低交联剂”的聚合准则,在动态网络形成过程中同步实现分子链缠结与交联的协同作用。这种物理缠结与化学交联的耦合机制,不仅有效提升了网络结构的能量耗散能力,更为材料的高力学性能奠定了拓扑学基础。

Suo团队[28]设计高单体浓度、低引发剂、低交联剂的聚合条件实现了丙烯酰胺(AAm)单网络的高缠结水凝胶网络,这种水凝胶具有高韧性、高强度和高抗疲劳性等优异性能,其高韧性源于在拉伸过程中,链缠结能够使张力沿链传递并分散到多个链上,当链断裂时,能在许多链上耗散弹性能量;高强度在于在网络体系中,缠结点代替交联点,增加分子链的数量与密度,提高模量。该团队开创性地建立了“高单体浓度-低引发剂-低交联剂”的聚合准则。高单体浓度提高聚合效率;低引发剂比例减少偶合终止;增长分子链聚合长度,提供缠结条件;低交联剂比例,提供稀疏的化学交联不会降低分子链长度并且可以防止分子链在受到外力时解缠结。

基于“高单体浓度-低引发剂-低交联剂”的聚合准则,Burdick团队[44]改变引发剂,提出了一种高缠结水凝胶的一步法光引发后氧化还原引发连续固化(continuous-curing after light exposure aided by redox initiation,CLEAR)工艺,如图3所示。CLEAR工艺结合“光”和“暗”聚合,通过在打印墨水中加入光引发剂、氧化还原引发剂和化学交联剂。光聚合固定打印

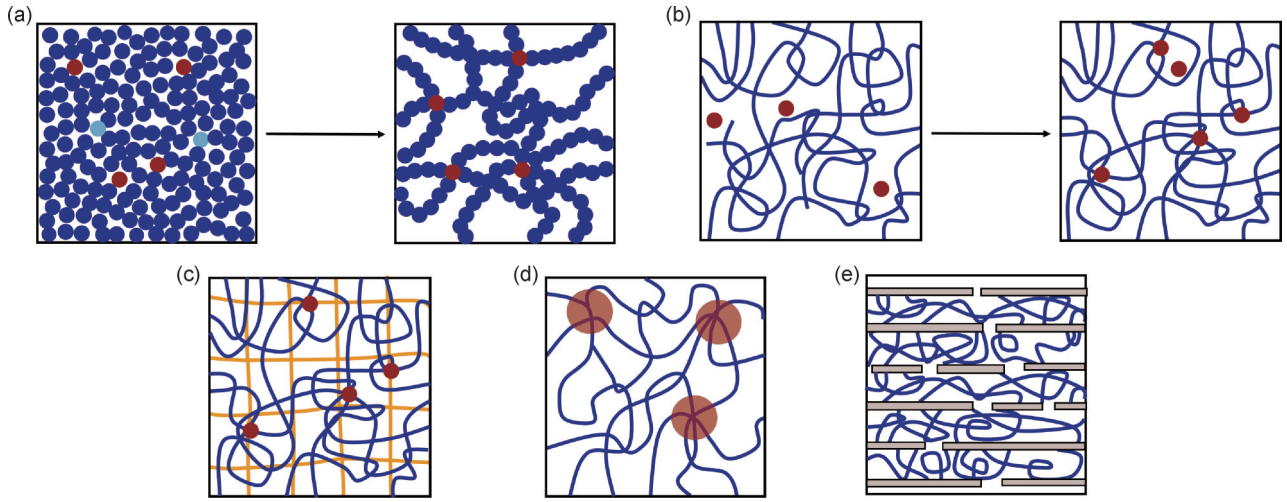


图2 高缠结软材料的分子设计策略示意图

(a)高单体浓度聚合策略;(b)高缠结链后期交联策略;(c)双网络+高缠结策略;(d)大分子交联+高缠结策略;(e)纳米复合+高缠结策略

Fig.2 Schematic illustration of molecular design strategies for highly entangled soft materials

(a)strategies for polymerization of highly concentrated monomers;(b)post crosslinking strategies for highly entangled chains;(c)dual network+high entanglement strategy;(d)macromolecular crosslinking+high entanglement strategy;(e)nanocomposite+high entanglement strategy

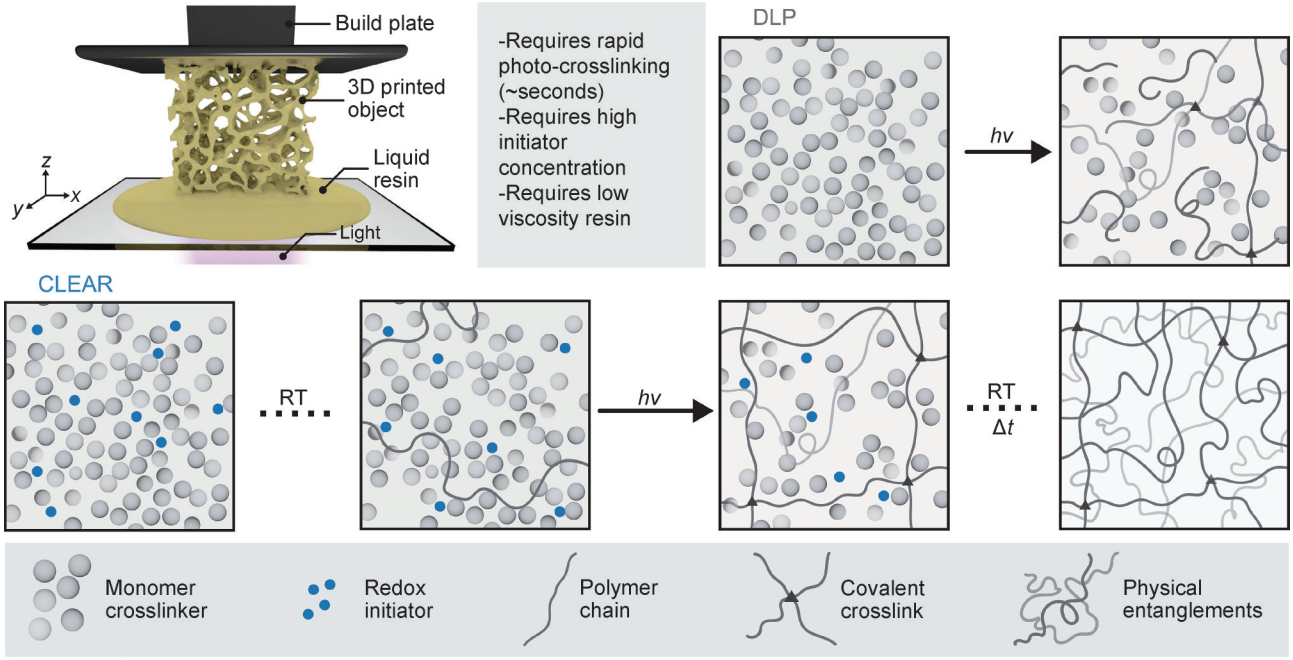


图3 高缠结水凝胶的一步法光引发后氧化还原引发连续固化制备工艺[44]

Fig.3 Continuous-curing after light exposure aided by redox initiation of high entangled hydrogels[44]

的物体形状,暗聚合使未反应的单体在室温下持续缓慢完全聚合转化,从而增加聚合物链的浓度和长度,促进聚合物链缠结,同时分子链间形成少量化学交联,实现复杂拓扑形状、多材料的高缠结水凝胶的制备。相比传统的数字光处理工艺,CLEAR工艺制备的高缠结水凝胶的弹性模量和断裂功分别提升至近2倍和4倍,该策略为高精度增材制造高缠结水凝胶提供了新范式。

研究人员将高单体浓度聚合策略拓展至离子凝胶体系。Ueki团队[36]报道了一种使用离子液体作为溶剂进行乙烯基单体的自由基聚合制备高缠结离子凝胶的例子。采用ILs作为聚合介质时,其独特的溶剂化效应改善自由基聚合动力学:高黏度介质抑制链转移和链终止反应,使得高浓度的单体自由基在ILs中相互碰撞的概率增加,在超低引发剂浓度下可实现近100%单体转化率,生成分子量超过10^6 Da的超长

聚合物链。高缠结的超高分子量凝胶表现出优异的力学性能，如高延展性（应变达 570%）、压缩性（压缩强度超 100 MPa）。

除单体与溶剂的调控外，交联剂的结构设计也为高缠结凝胶的设计提供了一种新的思路。Zhang 团队[45]创新性地提出了一种基于聚（*L*-赖氨酸）的交联剂制备高缠结丙烯酰胺水凝胶的策略。通过使用高单体浓度和低交联剂含量制备出以多肽链交联的高缠结水凝胶。相较于 N，N′-亚甲基双丙烯酰胺交联的水凝胶，肽交联的水凝胶溶胀度更高，因此其固含量更低（5.8%）。对于低固含量体系而言，单位体积内承载应力的聚合物链减少，应力集中在更少的分子链，导致材料更容易在低应力下发生键的断裂或滑移。同时低密度的聚合物链间具有较低的摩擦，在裂纹扩展时能量耗散相对较低，致使较低的强度和韧性。而该体系则实现了低固含量体系的力学性能的提升。聚（*L*-赖氨酸）的 α-螺旋结构通过分子内氢键形成动态物理交联，其断裂-重构行为与缠结网络的滑移耗散形成多尺度协同机制。该材料在保持 99% 弹性的同时，拉伸强度升至 220 kPa，断裂韧性达到 2100 J·m^{-2}，疲劳阈值提高至 720 J·m^{-2}。这种性能跃迁源于双重耗散机制：主链缠结抵抗宏观变形，而多肽二级结构的可逆解离则通过分子尺度能量耗散抑制裂纹扩展。

高单体浓度聚合策略通过“高单体浓度-低引发剂-低交联剂”的协同调控，实现了高缠结网络的可控制备。超高分子量链形成的物理缠结网络赋予材料高韧性和优异的能量耗散能力，同时低交联密度保持网络动态性。CLEAR 工艺等创新方法拓展了其加工适应性。然而，该策略仍面临高黏度体系传质困难、弛豫时间长、湿态稳定性不足等挑战。未来需开发新型引发体系、优化动态交联设计，以扩大其应用前景。

2.2　高缠结链后期交联策略

高缠结链后期交联策略是指在制备高缠结体系过程中，先通过引发聚合，增长分子链提高缠结度，预先构建高分子链缠结结构，再通过加入化学交联剂或引入第二单体网络实现化学/物理交联固定拓扑结构。该策略在动态缠结网络形成后引入化学或物理交联，既能保留高密度缠结的力学增强效应，又可精确调控网络交联密度。

高缠结链后期交联策略可与仿生设计结合。Suo 团队[46]首次提出“捏面团法”制备高缠结水凝胶，通过将高分子量的长链聚乙二醇（PEG）与少量水和光引发剂（二苯甲酮）混合制成面团状物质，在高剪切力场下反复揉捏-退火，PEG 长链形成接近平衡态的高密度缠结网络，随后通过稀疏交联固定拓扑结构，如图 4 所示。在高温下的慢速捏合过程中，PEG 长链变成均匀的“面团”形态。捏合之后，聚合物链处于一种延伸的非平衡状态。在退火过程中，聚合物链通过热运动卷绕和纠缠，接近平衡。退火后，纠缠已达到平衡。

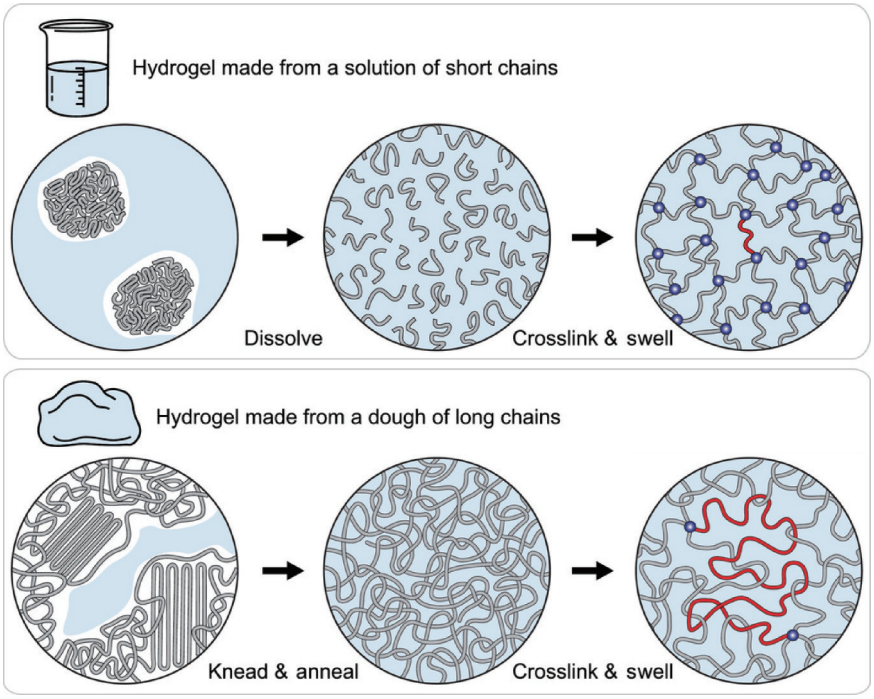


图 4　“捏面团”链后期交联制备高缠结水凝胶策略[46]

Fig.4　A strategy for preparation of highly entangled hydrogels by late-stage cross-linking of “kneaded dough” chains[46]

经紫外线照射后，PEG 分子链稀疏交联，固定密集缠结的拓扑结构。相较于短链的PEG体系，该水凝胶的抗压强度增强5.2倍。Suo团队[47]进一步通过超高分子量PEG(8000 kg·mol^{-1})与聚丙烯酸(PAAc)的络合体系，证实了该策略的普适性。在PEG-PAAc体系中，疏水作用与氢键协同驱动络合物聚集形成物理交联结构域，通过构建交联网络与缠结网络协同作用，使材料兼具高模量(约2.5 MPa)和高伸长率(约1500%)，为仿生材料设计提供了新思路。

高缠结链后期交联策略能够兼容功能组分，制备复合凝胶体系。Li团队[48]报道了一种生物-聚电解质复合水凝胶体系，利用两种带相反电荷的多糖(阳离子壳聚糖季铵盐(HACC)和阴离子透明质酸钠(HA))制备前体面团。受控的揉捏和退火使面团均匀化，在剪切应力场下随机分布的单个聚合物链转变为紧密缠绕的双链结构，共价稀疏交联固定后成为高度纠缠的网络，形成生物-聚电解质复合物水凝胶HACC/HA，拉伸强度较单网络体系提升4.5倍。通过相同的捏合和退火，将四羧基苯基卟啉铁金属纳米团簇掺入HACC/HA中，获得光催化、抗菌和生物相容的bio-PEC水凝胶复合物，该材料具有在体内促进伤口愈合和无疤痕皮肤再生的能力。

后期交联策略可以拓展至生物大分子凝胶的设计。Li团队[34]开发的DC技术，通过热致变性展开弹性蛋白的天然折叠结构，促使展开的蛋白质链形成缠结网络，再通过光交联固定非平衡态拓扑构型。这种“折叠-展开-重构”的设计路线不仅保留了生物大分子的固有动态性，其缠结密度较传统物理凝胶的3～5倍。相较于天然弹性蛋白凝胶，DC凝胶的储能模量提升至2.8 MPa，压缩回弹率超过95%。该工作证明后期交联策略可突破生物大分子自组装的热力学限制，为构建高强韧生物凝胶开辟了新路径。

高缠结链后期交联策略在弹性体高性能化方面也展现出独特的优势。Skov团队[49]提出了一种制备高伸长性硅胶弹性体的方法。由端基硅氢(Si—H)官能团的聚二甲基硅氧烷(PDMS)和端基乙烯基官能团的PDMS在铂催化下反应制备出长链缠绕的聚合物网络，后利硅氢化交联反应，聚合物网络中残余的Si—H功能基团在室温下缓慢交联。通过控制PDMS预聚物的硅氢化反应动力学，调控前驱体聚合物比例和分子量以调节网络链长度，这种“预缠结-后交联”工艺促使分子链在固化前充分弛豫，最终获得拉伸应变达2800%的超延展弹性体。该工作建立了缠结密度与交联动力学的定量关系模型，为弹性体的力学性能定制提供了理论框架。

高缠结链后期交联策略通过"先缠结后交联"的时序控制，实现了网络拓扑结构的精确调控。构建高密度缠结网络时避免过早交联对缠结的抑制，兼容多种材料体系。但该策略存在工艺复杂、条件控制困难等挑战。未来需发展原位表征技术和多尺度模型，以推动其表征验证的可视化。

2.3 双网络+高缠结策略

双网络＋高缠结策略通过在双网络骨架中引入多尺度缠结结构，构建动态物理缠结与化学交联的跨层次协同机制：刚性网络提供初始强度并主导应力传递，柔性网络通过链段滑移实现能量耗散，而高密度缠结则作为拓扑约束增强网络完整性。这种“交联-缠结-网络”的三元协同设计突破了传统双网络的强度-韧性的矛盾关系，赋予材料应变硬化等多功能特性。

在高缠结丙烯酰胺网络的基础上新增一层网络，使得双层网络结构与高缠结相结合，赋予材料新性能。Zhu等[50]提出一种高度缠结的双网络水凝胶(highly entangled double-network，HEDN)，采用分级聚合策略(图5)：首先通过高单体浓度溶液构建基于聚丙烯酰胺(PAAm)的高度缠结网络；随后原位聚合第二层网络。在拉伸过程中，第一网络的缠结点发生可控滑移，促使聚合物链沿受力方向取向，形成高度均匀的取向结构。第二网络通过化学交联形成柔性网络，进一步提升韧性。该体系通过应变硬化效应将断裂应力提升至3 MPa，断裂韧性达8340 J·m^{-2}。这种力学强化源于双重机制——缠结滑移促进能量耗散，而取向结构增强应力传递效率。该工作为双网络与高缠结结合设计提供了新思路。

在双网络＋高缠结体系的基础上，引入温度响应氢键，兼顾高韧性与低滞后性。Lei等[51]通过一锅法冷却-光聚合工艺，同步构建聚(N-异丙基丙烯酰胺)物理缠结网络与聚丙烯酸氢键网络，动态氢键交联两者网络。其中，氢键网络的解离温度(45 ℃)与缠结网络的滑移温度(10 ℃)形成动态互补：在拉伸过程中，可逆氢键优先断裂耗能，缠结滑移通过链段重排实现能量储存，最终使材料兼具高断裂韧性以及低滞后(6.2%)和高拉伸性(999%)。这是由于氢键-缠结协同的熵弹性恢复机制，应力能有效传递，能量得以储存。

基于动态键能量耗散机制，Huyan团队[52]进一步将可逆交联引入高缠结双网络体系以提升材料性能，报道了一种制备超分子水凝胶膜的策略。研究者先通过异佛尔酮二异氰酸酯/己二酸二肼/聚碳酸酯二醇聚合合成具有软段和硬段的长链缠结的聚氨酯(PU)，再将氧化纤维素(OC)和四元化壳聚糖(QCS)之间的席夫碱连接合成短链动态交联网络，通过长链

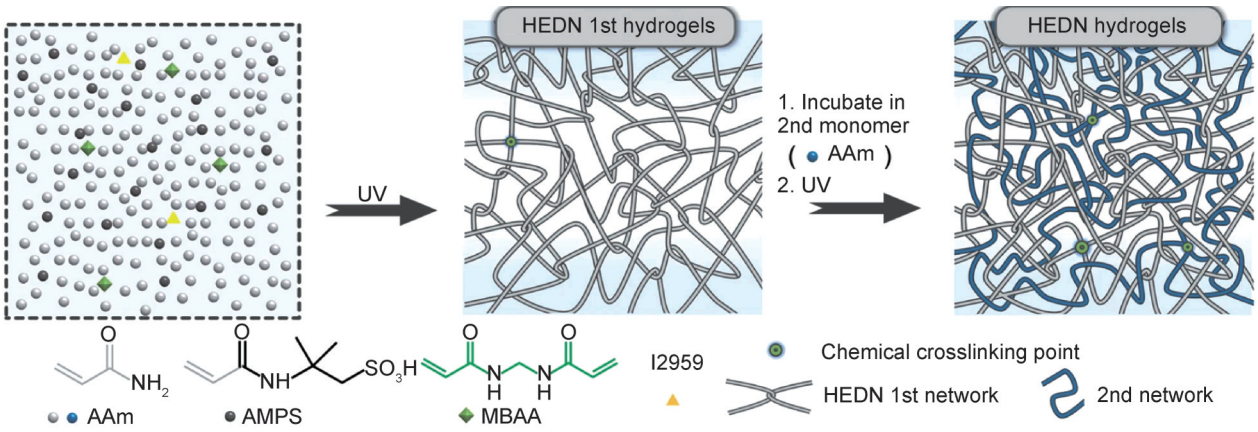


图 5　双网络高缠结水凝胶制备策略[50]

Fig.5　Strategies for the preparation of highly entangled hydrogels with dual networks[50]

缠结的 PU 与 OC 中的醛基反应形成酰肼键固定，建立了由动态可逆交联的短链和丰富的柔性纠缠的长链组成的互穿网络（interpenetrating polymer network，IPN），PU/OC/QCS 水凝胶膜中 IPN 的高能势垒足以在不破坏内部网络结构中的交联点的情况下转移张力，从而在保持高机械强度的同时提高膜的韧性。相较于传统 IPN 水凝胶，该材料的韧度提升至 2.8 倍，断裂强度达 38.7 MPa。

双网络＋高缠结策略通过构建“交联-缠结-网络”的三元协同体系，实现了材料力学性能的突破性提升。刚性网络与柔性网络的协同作用，同时提升强度和韧性，高密度缠结作为拓扑约束，有效抑制裂纹扩展；动态键（氢键、席夫碱等）的引入赋予材料多重能量耗散机制。然而，该策略仍存在挑战，例如动态键的响应速率与材料服役性能的平衡有待优化，复杂网络结构的可控制备难度大。未来研究应聚焦于发展原位表征技术，揭示多网络协同机制；协同自适应动态键，实现性能按需调控；开发新型加工工艺，提高材料制备效率。

2.4　大分子交联+高缠结策略

该策略设计大尺寸交联剂与聚合物链交联，构建缠结网络。大分子交联剂通过其拓扑结构与多重相互作用位点，可在聚合物网络中形成多级缠结域，大分子交联剂作为交联点维持网络完整性，诱导局部链缠结，实现多级能量耗散。

大分子交联＋高缠结策略实现多尺度缠结。Fei 团队[53]报道了一种多尺度的高缠结水凝胶。该策略通过嵌入不同孔径的水凝胶微球，作为软基质中致密纠缠的微区域，形成缠结“簇”结构，调整多尺度凝胶的微观结构。水凝胶微球表面的羟基与聚合物链形成动态氢键作为物理交联点，与聚合物链缠结，构建了化学网络与物理缠结的双重网络结构。当施加压力时，微球形成的三维叠层作为应力分散枢纽，提供快速响应吸收能量，使多尺度水凝胶在 0～50 kPa 的压力范围内具有 1.10 kPa^{-1} 的灵敏度。不同孔径的微球作为微尺度关节区域显著增加了能量耗散，最终实现了特殊的机械稳定性、超拉伸性。

动态大分子交联和缠结网络的协同作用在自修复材料中也有重要意义。Yan 团队[54]提出共价交联离子微球与线性聚合物片段之间交错缠绕的高缠结策略。聚（2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸钠）离子微球与聚（N，N′-二甲基丙烯酰胺）线性聚合物网络紧密缠结构建网络体系，如图 6 所示。微球的可变形共价交联网络作为可逆物理交联区域，能够有效分散应力，提高抗疲劳性（疲劳阈值 2.12 $kJ·m^{-2}$），聚合物网络与离子液体之间的可逆氢键相互作用以及离子液体与离子微球之间的静电相互作用赋予了离子凝胶快速自我修复的特性。

大分子交联＋高缠结策略通过引入具有多尺度结构的交联剂，构建了独特的“大分子交联-缠结”协同网络体系。大分子交联剂作为交联点维持网络完整性，其中动态相互作用（氢键、静电作用等）的引入赋予材料自修复特性，并且微纳尺度结构的精确调控可实现材料性能的定向设计。然而，大分子交联剂的分散均匀性难以控制，多尺度结构的构效关系尚未完全阐明。未来研究应着重于设计智能响应型交联剂，实现性能动态调控。

2.5　纳米复合+高缠结策略

纳米复合高缠结策略通过引入纳米材料的限域效应与界面相互作用，在分子尺度上重构聚合物链的缠结行为，同时纳米材料的刚性为复合材料提供了一定的强度支持。该策略的核心在于利用纳米填料的几何约束（如二维限域、层间空间）和化学特性（如表面官能团、电荷分布），诱导线性聚合物链形成高度缠结域。

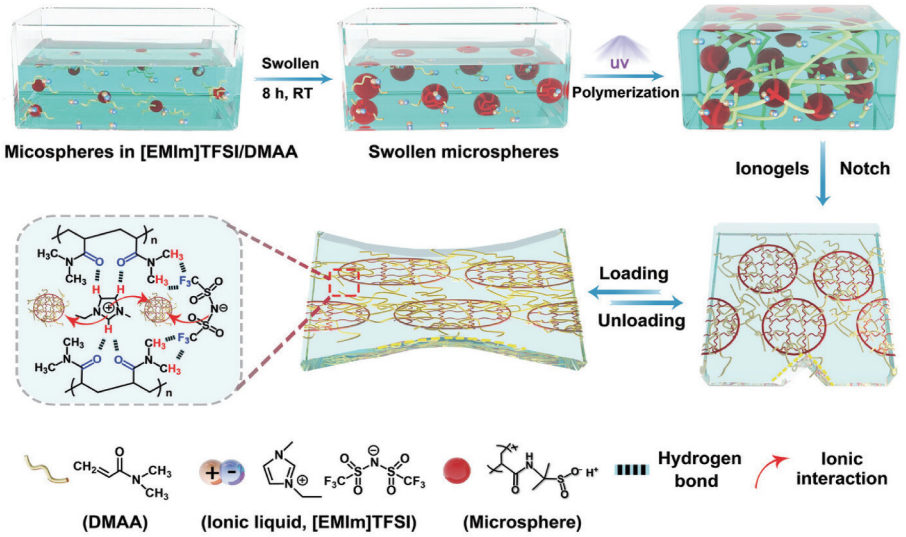


图 6 大分子交联高缠结水凝胶示意图[54]

Fig.6 Schematic diagram of macromolecular cross-linked highly entangled hydrogel[54]

Zhang 团队[55]通过纳米层状的限域效应结合高缠结策略，提出了一种高模量同时具备自修复能力的高缠结水凝胶（图 7）。该策略是利用完全剥离的合成锂蒙脱石纳米片作为支架，构建了一个高度有序的纳米限域空间。受限聚合形成的聚合物链沿纳米片水平取向排列，形成高度缠结网络。受限空间的剪切流场效应促使分子链构象伸展。这种缠结不仅提升了材料的强度（模量为 50 MPa，拉伸强度达 4 MPa），还保留了分子链的动态性。同时这种梯度缠结结构通过界面应力重分布抑制裂纹扩展，为高强韧水凝胶设计提供了新思路。

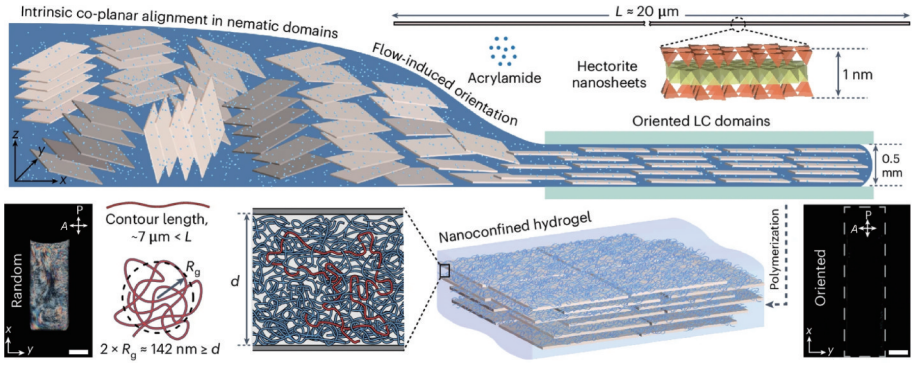


图 7 纳米复合制备高缠结水凝胶策略[55]

Fig.7 Nanocomposite strategy for preparing highly entangled hydrogels[55]

通过改变纳米材料，Jing 团队[56]介绍了一种二维纳米 MXene 层间缠结岛构建高缠结水凝胶的新策略。通过 MXene 的层间限域空间（≈1.2 nm）为 AAm 的原位聚合提供了独特微环境。高浓度的 AAm 在 MXene 纳米层间原位聚合形成高度缠结的 PAAm 聚合物链。受限生长的高缠结 PAAm 链与 MXene 片层通过 π-阳离子相互作用形成“缠结岛”结构。这些纳米级缠结岛（尺寸≈30 nm）作为应力传递中继站，能有效将应力分散到整个网络，使滞后损耗降低至 6.65%。该工作突破了传统填料增强策略中界面脱粘的瓶颈，为低滞后柔性传感器设计提供了理论指导。

纳米复合策略在弹性体高性能化领域也展现出独特优势。Suo 团队[35]提出一种高缠结聚合物网络与刚性颗粒增强协同的策略以提高橡胶的模量和疲劳阈值。高度缠结的长链聚（丙烯酸乙酯）与刚性的二氧化硅纳米颗粒强键结合，强聚合物-颗粒共价键将高应力从聚合物传递给纳米颗粒。由于颗粒是刚性的，应力在团簇中的许多颗粒-颗粒间隙上分散。单个间隙的破裂使得团簇中许多间隙中储存的能量耗散。通过多尺度应力分散提高材料的疲劳阈值（1000 J·m^{-2}），扩展了材料性能的应用空间。以上结果表明，高缠结策略提出了通过缠结度耗散能量的机制，对于同时提升刚性和韧性具有巨大作用。这种简单而有效的策略具有极强的拓展性。在双网络体系通过引入氢键、

离子键、疏水作用等超分子作用以及取向结构、多层级复合结构等结构设计，可以进一步提升高缠结水凝胶和弹性体的性能，从而推动功能水凝胶和弹性体的持续创新。

纳米复合＋高缠结策略通过纳米材料的限域效应和界面协同作用，实现了聚合物网络的多尺度结构调控。纳米限域空间可诱导聚合物链高度取向和紧密缠结，提升材料强度，纳米填料与聚合物基体的强相互作用构建了多级能量耗散通道，提升材料的疲劳阈值。然而，该策略仍面临着挑战，例如纳米填料均匀分散和界面稳定性仍存在问题，高填料含量导致的加工性能下降，并且纳米限域效应对聚合物链动力学的复杂影响机制尚不明确。未来应重点发展新型纳米杂化技术，优化界面相互作用；建立纳米结构-缠结行为-力学性能的定量关系模型。

2.6　综合对比

前述5种策略为构建高缠结功能软材料提供了强大的基石。然而，每种策略均存在其固有的挑战，如高黏度体系的加工性、后期交联工艺的复杂性、多网络结构的精确控制难度、大分子/纳米填料的分散均匀性问题等。表1列出不同策略的优势与挑战对比。为了突破单一策略的性能瓶颈并拓展材料的设计空间与应用边界，未来将研究探索多种策略的协同融合，以实现优势互补，克服单一方法的不足。

表1　高缠结策略的优势与挑战

Table 1　Advantages and challenges of high entanglement strategies

Strategy	Core mechanism	Advantages	Major challenges
High-monomer-concentration polymerization	Suppressed initiation/crosslinking kinetics enabling extended chain propagation & enhanced topological constraints	Single-step synthesis protocol; exceptional toughness & fatigue crack propagation resistance	Mass transport limitations due to ultra-high viscosity; retarded relaxation dynamics; compromised hydrolytic stability
Post- crosslinking entanglement	Decoupled process: pre-organization of physical entanglements followed by covalent fixation	Tunable entanglement density; circumvents crosslinking-induced entanglement suppression; versatile formulation window	Multi-step processing complexity; sensitivity to shear-thermal history; metastability of pre-entangled networks
Double network＋high entanglement	Synergistic interplay: rigid percolating network (load-bearing)＋ductile entangled matrix (energy dissipation)	Transcends strength-toughness paradox; multi-modal dissipation pathways; intrinsic strain-hardening behavior	Interpenetrating network structural control; thermodynamic compatibility constraints; dynamic bond kinetic matching
Macromolecular crosslinkers＋high entanglement	Hierarchical entanglement domains induced by mesoscale crosslinkers acting as topological anchors	Multiscale dissipation mechanisms; tailorable network topology; facile dynamic bond incorporation	Nanoscale dispersion heterogeneity; synthetic complexity of functional crosslinkers; opacity-structure correlation
Nanocomposite＋high entanglement	Nanoparticle-induced chain alignment & confinement-stabilized entanglements＋reinforced interfacial dissipation	Enhanced modulus/strength/fatigue endurance; efficient interfacial energy dissipation	Nanoparticle agglomeration challenges; filler-induced embrittlement; constrained polymer dynamics; scalability issues

3　高缠结软材料的功能开发

在耐磨材料、耐久器件、黏结材料、响应器件、吸湿材料等领域的应用场景中，力学载荷的反复施加会使材料疲劳损坏，比如涂层表面的反复摩擦、黏结材料的反复剥离、吸湿材料的循环使用。高缠结网络带来的抗疲劳性解决了软物质材料在动态服役过程中的疲劳失效问题，从而拓展了在相应领域的应用，如图8所示。

3.1　耐磨材料

高缠结网络因其独特的拓扑结构与能量耗散机制通常具有耐磨性。相较于普通缠结网络，高缠结网络中分子链缠结密度更高，分子链间摩擦更大，能够有效抑制滑移降低磨损率，抑制表面层的脱落和转移，并且由于高缠结网络具有较高的疲劳阈值，在摩擦过程中，一旦裂纹扩展，裂纹两侧的缠结链形成“分子桥”，通过链拉伸取向延缓断裂，大大降低体系的磨损。同时，缠结网络的熵弹性恢复特性赋予材料优异的抗疲劳性能。这种“动态耗散-结构稳定”的协同效应，使得高缠结材料通常具有较低的摩擦系数的同时，兼具高韧性与耐磨损特性。

Suo团队[28]通过高单体浓度策略制备高缠结聚丙烯酰胺水凝胶，该体系具有较低的摩擦系数，有望构建耐磨材料。高缠结水凝胶表面亲水链段稳定富水层，起到润滑作用，降低摩擦接触时的机械磨损。该体系摩擦系数仅为0.0067，为特氟龙的1/6。在连续

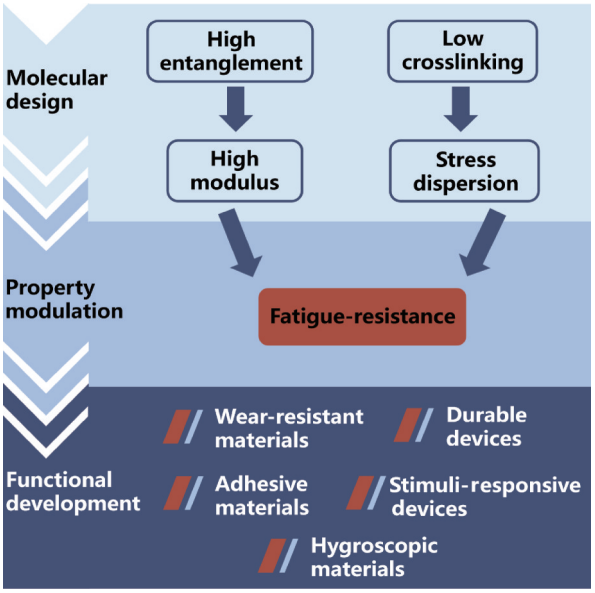


图8 高缠结网络的抗疲劳性与应用关系图

Fig.8 Correlation between fatigue resistance of highly entangled networks and their application

滑动测试中，材料保持 6 h 完整润滑（普通水凝胶 3 h 失效），其耐磨机制源于双重效应：缠结网络通过链滑移耗散接触应力，而富水层的动态更新则维持界面润滑稳定性。同时在循环载荷下，裂纹扩展缓慢，在 20 万次拉伸循环后仍无明显裂纹增长，该工作为开发长期服役的亲水耐磨涂层提供了新思路。

进一步的，Suo 团队[46]开发的高缠结聚乙二醇水凝胶，利用“捏面团法”设计构建耐磨材料。该体系通过长链缠结而非牺牲键实现低滞后与高韧性（抗压强度为短链水凝胶的 5.2 倍）。其在重复载荷下表现出优异抗疲劳性，平均承受强度达 6.5 MPa，且摩擦系数低，相较于短链体系，该水凝胶的断裂功大幅提升，其适用于动态环境中的耐磨部件。该工作为动态界面耐磨材料设计提供了新范式。

3.2 耐久器件

高缠结网络凭借其独特的能量耗散拓扑与熵弹性恢复特性，为耐久器件设计提供了突破性解决方案。高密度缠结的聚合物链在动态载荷下可通过链段滑移、取向重构等多尺度机制分散应力，抑制裂纹萌生；同时，缠结网络的可逆解缠-再缠结行为赋予材料高弹性，使得高缠结材料在承受多次循环载荷后仍保持弹性和高力学性能，这种出色的耐疲劳性能为柔性电子皮肤、人工肌肉等长期应用场景提供了理想材料平台。

Wang 团队[50]提出的 HEDN 水凝胶通过物理缠结以及少量化学交联实现能量耗散与恢复。其分子链在拉伸时滑移形成取向结构，所有链均匀承载外力，避免应力集中，拉伸后网络可完全恢复至初始状态。在 1000 次的循环拉伸后，拉伸强度几乎无下降，表现出近乎完美的弹性（回弹性近 100%）和抗疲劳性。该工作为可适用于需长期循环负载的场景，如人工关节软骨等。

Qu 团队[57]提出低交联-脱水诱导缠结策略构建疲劳阈值大幅提升的抗疲劳器件。通过低交联形成长链结构，结合脱水处理将 PAM 水凝胶的含水量从 87%（质量分数，下同）降至 70%，诱导链间缠结。该材料在保持 70% 含水量的同时，疲劳阈值升至 300 $J\cdot m^{-2}$（增幅 27 倍）。断裂韧性为 22000 $J\cdot m^{-2}$，并表现出拉伸倍率超过 2000% 的断裂拉伸和裂纹不敏感性。这种无需复杂结构调控的通用策略，为大规模制备耐疲劳传感材料开辟了新路径。

在动态响应离子凝胶领域，Yan 等[54]通过共价交联离子微球与线性聚合物片段之间交错缠绕，构建了离子凝胶高耗散体系。高缠结结构由线性聚合物段和共价网络微球相互缠结形成，为离子凝胶提供了机械稳定性。在受到外力时，高缠结结构中的弹性共价交联互穿微球网络作为部分牺牲结构，通过微球的变形耗散能量，钝化裂纹，有效分散应力，阻止裂纹扩展，从而提高材料的疲劳抗性。在循环压缩测试中，离子凝胶在 30% 应变下循环 20000 次无明显应力衰减；在疲劳阈值测试中，其疲劳阈值达到 2.12 $kJ\cdot m^{-2}$，远高于单网络丙烯酰胺水凝胶（350 $J\cdot m^{-2}$）。这种“牺牲-恢复”双模机制为高精度柔性传感器的长期可靠性提供了新思路。

高缠结应用在离子弹性体上同样可以提高其耐疲劳性能。Zhou 等[58]通过在高度缠结的聚合物网络中引入金属-氧相互作用，来制备具有应变硬化能力的离子导电弹性体（dermis-like ion-conductive elastomer，DICE）。较弱的金属-氧相互作用和较强的链缠结之间的结合，可以使聚合物在未变形时具有柔软性，但在拉伸时使网络刚性迅速提升，从而使 DICE 具有明显的应变硬化能力（模量提高 35 倍）和高韧性（17500 $J\cdot m^{-2}$）。并且由于聚合物长链缠结以及金属-氧相互作用的可逆性，DICE 表现出抗裂纹扩展性质，循环 50 次拉伸而无变化的抗疲劳特性。这项工作为高性能离子导电弹性体的设计提供了新的途径，有助于柔性可穿戴设备的发展。

在耐疲劳弹性体领域，高缠结策略通过与纳米增强相的协同作用实现性能突破。高缠结聚合物网络与刚性颗粒增强协同的策略可提高橡胶的模量和疲劳阈值[35]。

3.3　黏结材料

高缠结网络通过其动态链段活动性与拓扑互锁效应，为高性能黏结材料设计提供了独特优势。高密度缠结的聚合物链在界面处可通过分子链渗透、取向重构等机制增强界面互锁强度，同时缠结网络的能量耗散能力可有效抑制界面剥离过程中的应力集中。使得高缠结体系在生物医疗、柔性电子封装等领域展现出重要应用价值。

Liu 等[59]报道了一种水下原位疏水黏合剂（UIHA）。高缠结的UIHA在水下能形成连续相，动态缠绕的大分子硅油通过疏水排斥作用来排斥表面水分，降低表面能。PDMS在铂催化剂作用下可发生交联反应，形成强韧且稳定的弹性网络，为黏结提供了基本的力学支撑，确保黏合剂在固化后能保持一定的强度和稳定性，维持与底物的黏结状态。硅烷中的乙烯基可与PDMS前驱体通过硅氢加成反应结合，而硅烷基团能水解并与底物表面的羟基形成共价键，这种共价键的形成极大地增强了UIHA与底物之间的结合力，使黏结更为牢固。这种“动态缠绕-梯度交联”的协同机制，使材料同时具备初始高黏附力（＞200 kPa）和长期稳定界面结合（剥离强度＞5 N·cm^{-1}）。

Zhang团队[55]进一步将纳米限域策略引入黏结体系，制备了具有优异黏结能力的高缠结水凝胶。该策略是PAM长链被取向排列的纳米片层限域，形成密集的缠绕结构。其性能优势源于双重机制：纳米限域取向增强界面分子链渗透深度，而梯度缠结网络通过链滑移耗散能量。该结构通过硅烷化处理实现分子链-基材共价锚定，黏结强度达4.2 MPa。同时在纵向上由于没有化学交联的干扰，保留了分子链的动态性。正是这种动态性使得材料在玻璃表面由于硅烷化能够实现黏结能力。

在生物医学应用驱动下，Wang团队[60]开发了基于半乳甘露聚糖的多功能黏结水凝胶。通过邻苯二酚基团与组织表面的迈克尔加成/氢键作用，结合高缠结网络的拓扑互锁，实现湿态黏附强度42.21 kPa。其两性离子结构通过静电排斥抑制细菌黏附（抑菌率＞99%），而梯度缠结网络通过能量耗散维持伤口动态愈合环境的力学稳定性。Sprague Dawley（SD）大鼠全层皮肤缺损模型显示，该水凝胶使伤口愈合速率提升近1.5倍，瘢痕愈合90.86%，证实了高缠结生物黏结材料的临床转化潜力。

3.4　响应器件

高缠结网络通过其独特的能量耗散拓扑与动态响应特性，为智能响应器设计提供了突破性解决方案。高密度缠结的聚合物链在外部刺激（如应力、温度、湿度）下可通过链段滑移、取向重构等多尺度机制实现高效能量转换，同时缠结网络的熵弹性恢复特性赋予驱动器优异的抗疲劳性。这种“动态耗散-快速响应”的协同效应，使高缠结材料在机械变色、环境感知、能量转换等驱动场景中展现出精准的刺激-响应行为，为人机交互、软体机器人及可持续能源系统提供了理想材料平台。

Liu等[61]制备了一种抗疲劳的机械响应变色水凝胶（FMCH）。通过PAM高缠结网络与吸湿盐的协同设计，材料在拉伸至600%应变时发生可逆结构色变化，其变色机制源于缠结链取向诱导的光子晶体晶格常数改变。实现了偏振光下的可逆颜色变化。该体系具有优异的力学性能，该驱动器在10^4次循环中疲劳阈值保持400 J·m^{-2}，断裂韧度达3000 J·m^{-2}。基于FMCH构建的触觉传感器可实时将应力分布转化为RGB色度信号，实现物体刚度与三维形貌的视觉化识别，为智能机器人触觉反馈开辟了新范式。

基于机械-光学耦合的成功经验，研究者进一步将动态键设计引入驱动系统。Zeng等[62]通过动态氢键及Al^{3+}配位作用协同高缠结策略，制备具有应变敏感性、抗冻性的柔性响应器。动态可逆的氢键和配位键在循环加载中耗散能量，使水凝胶具备抗疲劳性和快速自恢复能力。由于甘油修饰的缠结网络抑制冰晶生长，该材料在低温下仍保持电阻变化率规范因子为4.63的应变灵敏度。该驱动器可同步监测从微应变（喉部振动）到大变形（手指弯曲、膝关节弯曲）的人体运动，拓宽了冬季运动监测等应用场景。

3.5　吸湿材料

高缠结网络凭借其独特的拓扑结构和动态特性，为高性能吸湿材料设计提供了创新性解决方案。缠结网络形成的三维多孔结构为水分传输提供快速通道；网络骨架的机械稳定性保障了材料在反复吸湿-脱附循环中的结构完整性。密度缠结的聚合物网络显著提升吸湿材料性能，在日间辐射制冷、大气水收集等领域展现出独特优势，为解决全球水资源短缺问题提供了新材料策略。

在能源驱动领域，Sun团队[63]通过高缠结PAM网络与二氧化锆（ZrO_2）/溴化锂（LiBr）的功能复合，构建了具有分级孔道结构的吸湿体系，实现了光-热-湿多场耦合驱动。ZrO_2颗粒提高体系的太阳反射率和大气发射率，LiBr作为吸湿剂提高了水凝胶的吸湿性，最终合成ZrO_2@PAm-LiBr可实现日间辐射和蒸发制冷，还具有夜间大气补水功能。这种“制冷-捕水”循环驱动的能量转换效率稳定，其核心机制在于高缠结网络（拉伸强度18倍于对照组）对ZrO_2/LiBr的应力缓冲

与界面稳定作用，缠结网络的毛细作用加速了水分输运，使“日间辐射制冷-夜间大气捕水”循环的日均温最低降达5 ℃左右。室内外实验表明，该体系冷却性能稳定，为可持续日间被动冷却技术提供了新途径。

近期有研究进一步将高缠结网络应用于解决全球水资源短缺问题。Sun等[64]通过冷冻凝胶化构建具有宏孔结构的吸湿水凝胶体系。相比于传统的致密水凝胶（conventional dense hydrogels，CDHs）的小孔径（<50 nm），缠结网状水凝胶（entangled-mesh hydrogels，EMHs）具有稳定的大孔拓扑结构（孔径>1 μm）。这种大孔结构由高缠结网状限制形成，在溶胀/去溶胀循环中能稳定保持，从而显著提升质量传输性能。相应的吸湿EMHs（hygroscopic EMHs，HEMHs）展现出快速的湿气吸附和太阳驱动的水脱附性能，在连续8个循环中实现日均2.85 $L\cdot kg^{-1}$的淡水产量。该策略经实验验证可普适性地拓展至多种水凝胶体系，为下一代可持续水收集技术奠定了材料基础。

4 结论

高缠结网络设计作为功能软材料的共性强化策略，通过拓扑缠结与动态键、双网络、结晶域、纳米复合等的协同作用，显著提升了材料的强度、韧性及能量耗散能力，为生物医学、柔性电子、软体机器人和智能传感等领域提供了关键材料基础。高缠结的概念在不同的应用环境，如高热、高盐等条件下也存在着指导价值。

尽管高缠结软材料在设计和应用方面取得了显著进展，但仍面临一些挑战：

（1）部分制备方法较为复杂，链缠结的形成依赖分子链长度和合成条件，难以精准调控缠结密度与分布，同时物理缠结在反复载荷或溶胀环境下可能逐渐松弛，导致力学性能衰减，无法实现长期反复应用。

（2）由于高缠结的策略通常结合氢键、离子键等动态键，对如何平衡缠结与动态键的竞争关系，避免网络结构过度刚性或脆弱，仍待解决。

（3）在对于缠结度的观测以研究其微观动态行为方面存在表征手段的限制，目前仍未有文献讨论研究对于缠结度的明确观测表征，因此限制了对高缠结水凝胶性能的精准调控。

（4）目前对高缠结软材料的生物安全性的研究还不够充分，这限制了其在一些关键领域的应用。

高缠结软材料的研究有望开发更加简单、高效、可规模化的制备方法，降低生产成本，提高生产效率。通过深入研究软材料结构与性能关系，实现对其性能的精准调控，以满足不同领域的多样化需求。加强对高缠结软材料在复杂环境下的长期稳定性和生物安全性的研究，拓展其在生物医学、食品包装、环境保护等领域的应用范围。结合新兴技术，如3D打印、微纳制造技术等，制备具有更加复杂结构和多功能的高缠结材料，推动相关领域的技术创新和产业发展。

参考文献

[1] PEPPAS N A, BURES P, LEOBANDUNG W, et al. Hydrogels in pharmaceutical formulations[J]. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2000, 50(1): 27-46.

[2] DRURY J L, MOONEY D J. Hydrogels for tissue engineering: scaffold design variables and applications[J]. Biomaterials, 2003, 24(24): 4337-4351.

[3] YUK H, LU B Y, ZHAO X H. Hydrogel bioelectronics[J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(6): 1642-1667.

[4] 巫舒，嵇俊，苏浩源，等. 壳聚糖导电水凝胶在功能性柔性应变传感器中的应用研究进展[J]. 材料工程, 2024, 52(8): 87-97.
WU S, JI J, SU H Y, et al. Research progress in application of chitosan conductive hydrogels for functional flexible strain sensors [J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(8): 87-97.

[5] 张晟，曾俊彦，尚方方，等. 电子皮肤热点核心材料及其在生命健康领域中的应用研究进展[J]. 材料工程, 2022, 50(2): 23-37.
ZHANG S, ZENG J Y, SHANG F F, et al. Research progress in core materials of electronic skin and applications in field of life and health[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(2): 23-37.

[6] 梁昱巍，武鹏程，刘志勇. 聚苯胺基柔性凝胶电极的制备及其在超级电容器的应用[J]. 材料工程, 2023, 51(6): 38-45.
LIANG Y W, WU P C, LIU Z Y. Preparation and application of polyaniline-based flexible gel electrodes in supercapacitors [J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(6): 38-45.

[7] 吴晓芳，陈凯，张德坤. 可降解水凝胶作为关节软骨修复材料的研究进展[J]. 材料工程, 2022, 50(2): 12-22.
WU X F, CHEN K, ZHANG D K. Research progress in degradable hydrogels as articular cartilage repair materials[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(2): 12-22.

[8] 候冰娜，沈惠玲，李进，等. 基于动态化学键构建自愈合高分子水凝胶[J]. 材料工程, 2020, 48(4): 73-82.
HOU B N, SHEN H L, LI J, et al. Self-healing polymer hydrogel based on dynamic chemical bonds[J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(4):73-82.

[9] GONG J P, KATSUYAMA Y, KUROKAWA T, et al. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength[J]. Advanced Materials, 2003, 15(14): 1155-1158.

[10] TANAKA Y, KUWABARA R, NA Y H, et al. Determination of fracture energy of high strength double network hydrogels[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(23): 11559-11562.

[11] NA Y H, TANAKA Y, KAWAUCHI Y, et al. Necking phenomenon of double-network gels[J]. Macromolecules, 2006, 39(14): 4641-4645.

[12] HUANG M, FURUKAWA H, TANAKA Y, et al. Importance of entanglement between first and second components in high-strength double network gels [J]. Macromolecules, 2007, 40(18): 6658-6664.

[13] NAKAJIMA T, FURUKAWA H, TANAKA Y, et al. True chemical structure of double network hydrogels [J]. Macromolecules, 2009, 42(6): 2184-2189.

[14] NA Y H, KUROKAWA T, KATSUYAMA Y, et al. Structural characteristics of double network gels with extremely high mechanical strength [J]. Macromolecules, 2004, 37(14): 5370-5374.

[15] LIU Y, LIU X B, LI Y, et al. Preparation and dielectric properties of PVDF-HFP/P(MMA-BA) dual-network ionic gels based on metal ionic liquids [J]. Materials Today Communications, 2025, 47: 112992.

[16] ZENG W K, ZHANG S B, LAN J Q, et al. Double network gel electrolyte with high ionic conductivity and mechanical strength for zinc-ion batteries [J]. ACS Nano, 2024, 18(38): 26391-26400.

[17] TIAN J F, YAN L W, ZHANG H, et al. Enhanced flexibility and ablative performance of silicone rubber by constructing an interpenetrating zirconium-containing polysiloxane double network [J]. Polymer, 2023, 270: 125749.

[18] HU J Y, JIAO D J, HAO X P, et al. A facile strategy to fabricate tough and adhesive elastomers by *in situ* formation of coordination complexes as physical crosslinks [J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(51): 2307402.

[19] ZHU R X, ZHENG Z, ZHU D D, et al. Hydrogels with high sacrifice efficiency of sacrificial bonds and with high strength and toughness due to dense entanglements of polymer chains [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, 677: 687-696.

[20] PEI D F, YU S Y, ZHANG X F, et al. Zwitterionic dynamic elastomer with high ionic conductivity for self-adhesive and transparent electronic skin [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 445: 136741.

[21] SUN J Y, ZHAO X H, ILLEPERUMA W R K, et al. Highly stretchable and tough hydrogels [J]. Nature, 2012, 489(7414): 133-136.

[22] LI J Y, ILLEPERUMA W B K, SUO Z G, et al. Hybrid hydrogels with extremely high stiffness and toughness [J]. ACS Macro Letters, 2014, 3(6): 520-523.

[23] LIN S T, LIU X Y, LIU J, et al. Anti-fatigue-fracture hydrogels [J]. Science Advances, 2019, 5(1): eaau8528.

[24] BAI R B, YANG J W, MORELLE X P, et al. Flaw-insensitive hydrogels under static and cyclic loads [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2019, 40(8): 1800883.

[25] LI X Y, CUI K P, SUN T L, et al. Mesoscale bicontinuous networks in self-healing hydrogels delay fatigue fracture [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2020, 117(14): 7606-7612.

[26] BAO B K, ZENG Q M, LI K, et al. Rapid fabrication of physically robust hydrogels [J]. Nature Materials, 2023, 22(10): 1253-1260.

[27] LIN S T, LIU J, LIU X Y, et al. Muscle-like fatigue-resistant hydrogels by mechanical training [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2019, 116(21): 10244-10249.

[28] KIM J, ZHANG G G, SHI M X, et al. Fracture, fatigue, and friction of polymers in which entanglements greatly outnumber cross-links [J]. Science, 2021, 374(6564): 212-216.

[29] SKARSETZ O, MATHES R, SCHMIDT R S, et al. Hard- and soft-coded strain stiffening in metamaterials *via* out-of-plane buckling using highly entangled active hydrogel elements [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(29): 38511-38519.

[30] CAO P L, WANG Y, YANG J, et al. Scalable layered heterogeneous hydrogel fibers with strain-induced crystallization for tough, resilient, and highly conductive soft bioelectronics [J]. Advanced Materials, 2024, 36(48): 2409632.

[31] YE H T, WU B H, SUN S T, et al. Self-compliant ionic skin by leveraging hierarchical hydrogen bond association [J]. Nature Communications, 2024, 15:885.

[32] WANG S, HU Y X, KOUZNETSOVA T B, et al. Facile mechanochemical cycloreversion of polymer cross-linkers enhances tear resistance [J]. Science, 2023, 380(6651): 1248-1252.

[33] HOU X A, HUANG B T, ZHOU L L, et al. An amphiphilic entangled network design toward ultratough hydrogels [J]. Advanced Materials, 2023, 35(28): 2301532.

[34] FU L L, LI L, BIAN Q Y, et al. Cartilage-like protein hydrogels engineered *via* entanglement [J]. Nature, 2023, 618(7966): 740-747.

[35] STECK J, KIM J, KUTSOVSKY Y, et al. Multiscale stress deconcentration amplifies fatigue resistance of rubber [J]. Nature, 2023, 624(7991): 303-308.

[36] KAMIYAMA Y, TAMATE R, HIROI T, et al. Highly stretchable and self-healable polymer gels from physical entanglements of ultrahigh-molecular weight polymers [J]. Science Advances, 2022, 8(42): eadd0226.

[37] DOUGLAS J F. Influence of chain structure and swelling on the elasticity of rubbery materials: localization model description [J]. Macromolecular Symposia, 2013, 329(1): 87-100.

[38] KATO K, IKEDA Y, ITO K. Direct determination of cross-link density and its correlation with the elastic modulus of a gel with slidable cross-links [J]. ACS Macro Letters, 2019, 8(6): 700-704.

[39] TRELOAR L G. The elasticity and related properties of rubbers [J]. Reports on Progress in Physics, 1973, 36(7): 755-826.

[40] AUBREY D W, WELDING G N, WONG T. Failure mechanisms in peeling of pressure-sensitive adhesive tape [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1969, 13(10): 2193-2207.

[41] LAKE G J, LINDLEY P B. Cut growth and fatigue of rubbers. II. Experiments on a noncrystallizing rubber [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1964, 8(2): 707-721.

[42] LAKE G J, LINDLEY P B. The mechanical fatigue limit for rubber [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1965, 9(4): 1233-1251.

[43] BAI R B, YANG J, W SUO Z G. Fatigue of hydrogels [J]. Eu-

ropean Journal of Mechanics-A/Solids, 2019, 74: 337-370.
[44] DHAND A P, DAVIDSON M D, ZLOTNICK H M, et al. Additive manufacturing of highly entangled polymer networks [J]. Science, 2024, 385(6708): 566-572.
[45] LIU P Y, ZHANG Y, GUAN Y, et al. Peptide-crosslinked, highly entangled hydrogels with excellent mechanical properties but ultra-low solid content [J]. Advanced Materials, 2023, 35(13): 2210021.
[46] NIAN G D, KIM J, BAO X Y, et al. Making highly elastic and tough hydrogels from doughs [J]. Advanced Materials, 2022, 34(50): 2206577.
[47] BAO X Y, CHEN Z Q, NIAN G D, et al. Unusually long polymers crosslinked by domains of physical bonds [J]. Nature Communications, 2025, 16(1): 4749-4758.
[48] CHEN S L, LI D P, WEN Y, et al. Polyelectrolyte complex hydrogels from controlled kneading and annealing-induced tightly wound and highly entangled natural polysaccharides [J]. Advanced Healthcare Materials, 2024, 13(8): 2302973.
[49] HU P P, MADSEN J, SKOV A L. One reaction to make highly stretchable or extremely soft silicone elastomers from easily available materials [J]. Nature Communications, 2022, 13: 370.
[50] ZHU R X, ZHU D D, ZHENG Z, et al. Tough double network hydrogels with rapid self-reinforcement and low hysteresis based on highly entangled networks [J]. Nature Communications, 2024, 15: 1344.
[51] LEI K, JIANG Q X, WANG X L, et al. A facile strategy to construct stretchable and thermoreversible double network hydrogels with low hysteresis and high toughness based on entanglement and hydrogen bond networks [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2025, 46(9): 2401134.
[52] TAN L, HUYAN C X, WANG W Q, et al. Mechanically robust hemostatic hydrogel membranes with programmable strain-adaptive microdomain entanglement for wound treatment in dynamic tissues [J]. ACS Nano, 2024, 18(11): 8360-8382.
[53] ZHAO W H, LI Y, TIAN J, et al. Highly stretchable sensitive multiscale hydrogel inspired by biological muscles for wearing sensors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(43): 58313-58325.
[54] LI W Z, LI L L, ZHENG S J, et al. Recyclable, healable, and tough ionogels insensitive to crack propagation [J]. Advanced Materials, 2022, 34(28): 2203049.
[55] LIANG C, DUDKO V, KHORUZHENKO O, et al. Stiff and self-healing hydrogels by polymer entanglements in co-planar nanoconfinement [J]. Nature Materials, 2025, 24(4): 599-606.
[56] ZOU J, JING X, LI S T, et al. MXene crosslinked hydrogels with low hysteresis conferred by sliding tangle island strategy [J]. Small, 2024, 20(35): 2401622.
[57] ZHONG D M, WANG Z C, XU J W, et al. A strategy for tough and fatigue-resistant hydrogels *via* loose cross-linking and dense dehydration-induced entanglements [J]. Nature Communications, 2024, 15: 5896.
[58] ZHOU P P, ZHAN W Q, SHEN S T, et al. Strain-stiffening, robust yet compliant ionic elastomer from highly entangled polymer networks and metal-oxygen interactions [J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(38): 2402952.
[59] LIU Y Q, GUAN G, LI Y H, et al. Gelation of highly entangled hydrophobic macromolecular fluid for ultrastrong underwater *in situ* fast tissue adhesion [J]. Science Advances, 2022, 8(20): eabm9744.
[60] E Y Y, CHANG Z Y, SU W Y, et al. Multi-functional Gleditsia sinensis galactomannan-based hydrogel with highly stretchable, adhesive, and antibacterial properties as wound dressing for accelerating wound healing [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 283(1): 137279.
[61] LIU J B, LI W, SHE Y, et al. Fatigue-resistant mechanoresponsive color-changing hydrogels for vision-based tactile robots [J]. Advanced Materials, 2025, 37(49): 2407925.
[62] ZENG L Y, WANG X C, WEN Y, et al. Anti-freezing dual-network hydrogels with high-strength, self-adhesive and strain-sensitive for flexible sensors [J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 300: 120229.
[63] XU L, SUN D W, TIAN Y, et al. Self-rehydrating and highly entangled hydrogel for sustainable daytime passive cooling [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 479: 147795.
[64] SUN J J, NI F, GU J C, et al. Entangled mesh hydrogels with macroporous topologies *via* cryogelation for rapid atmospheric water harvesting [J]. Advanced Materials, 2024, 36(27): 2314175.

基金项目:宁波市青年科技领军人才(2024QL020);宁波大学力学+交叉学科拔尖创新青年基金项目资助(ZX2024000242);浙江省大学生科技创新活动计划(新苗人才计划2025R405A031)
收稿日期:2025-06-12;**录用日期**:2025-07-14
通讯作者:赵传壮(1984—),男,教授,博士,研究方向为水凝胶和智能聚合物,联系地址:浙江省宁波市宁波大学北区1号楼(315211),E-mail:zhaochuanzhuang@nbu.edu.cn

(本文责编:齐 新)