



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108341973 A

(43)申请公布日 2018.07.31

(21)申请号 201810238609.0

C08L 5/04(2006.01)

(22)申请日 2018.03.22

C08L 33/26(2006.01)

(71)申请人 吉林大学

C08K 5/07(2006.01)

地址 130012 吉林省长春市前进大街2699号

C08K 3/16(2006.01)

C08K 3/04(2006.01)

C08F 251/00(2006.01)

(72)发明人 宋文龙 姜钧天

C08F 220/56(2006.01)

(74)专利代理机构 长春吉大专利代理有限责任公司 22201

C08F 220/58(2006.01)

C08F 222/38(2006.01)

代理人 刘世纯 王恩远

(51) Int. Cl.

C08J 3/075(2006.01)

C08L 29/04(2006.01)

C08L 51/02(2006.01)

C08L 33/24(2006.01)

C08L 5/08(2006.01)

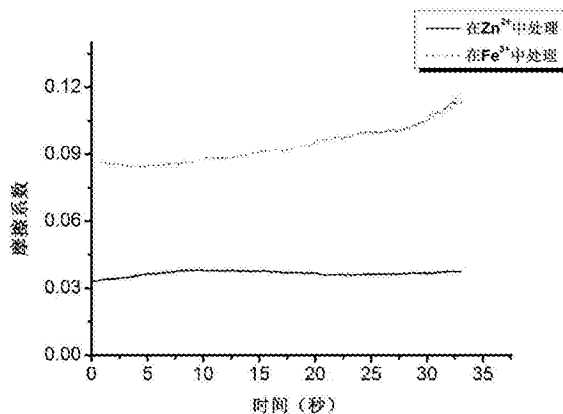
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种高强度离子响应润滑水凝胶的制备方法

(57)摘要

一种高强度离子响应润滑水凝胶的制备方法,属于离子响应技术领域。本发明结合了高强度水凝胶材料和离子响应的超分子水凝胶的协同设计体系,通过调控水凝胶材料体相和表面离子种类和带电状态以实现对水凝胶表面润滑调控的方法。一方面高强度水凝胶可以给予软骨良好的力学支撑,另一方面离子响应型超分子水凝胶能在外部离子的作用下发生凝胶溶胶转换,通过离子响应聚合物对不同离子的络合与否,进而实现对水凝胶所处环境的离子种类、浓度等因素的控制,达到水凝胶表面润滑可逆调控的目的,使水凝胶可以自主调节的强度和表面的润滑性能。这种高强度离子响应润滑水凝胶大大增强了仿生软骨的稳定性和环境适应性,具有很高的医学前景。



1. 一种高强度离子响应润滑水凝胶的制备方法,其步骤如下:

(1) 称取5g~30g的单体1于250mL圆底烧瓶中,加入80~120mL蒸馏水,在25~90℃、磁力搅拌(转速100~1500r/min)下回流冷凝1~6小时使固体溶解;之后向其中加入0.06~12.00g的交联剂,用稀盐酸溶液将反应体系的pH调节到2~5;然后将溶液转移到圆柱形的塑料模具中,再在30~90℃下水浴3~8小时得到水凝胶;

(2) 取步骤(1)中得到水凝胶,在水中清洗,每20~120分钟换一次水,共清洗5~8次,洗去残余的交联剂;

(3) 取0.02~0.1g的离子响应聚合物溶解在100~50.0mL、0.5~4.0mol/L的冰乙酸水溶液中,加入10~40g单体2和0.04~0.50g的交联剂,加入0.01~2.00g的离子盐,然后搅拌溶解;

(4) 取步骤(2)清洗后的水凝胶加入到步骤(3)的溶液中,在4~25℃下浸泡20~40小时,然后在30~90℃下水浴加热1~24小时成胶,成胶后样品置于蒸馏水中,清洗3~8次,每次1~3小时;再置于pH=7.1~14.0的NaOH水溶液中10~70分钟,从而得到高强度离子响应润滑水凝胶;

上述步骤(1)中的单体1为丙烯酰胺及其衍生物、聚乙烯醇、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚丙烯酸、佛尔酮二异氰酸酯、碳酰胺、海藻酸钠、石墨烯、明胶、琼脂、纳米黏土、丙烯酰基-甘氨酸、2-丙烯酰基-2-甲基丙磺酸或透明质酸钠;

上述步骤(3)中的单体2为丙烯酰胺及其衍生物、聚乙烯醇、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚丙烯酸、佛尔酮二异氰酸酯、碳酰胺、海藻酸钠、石墨烯、明胶、琼脂、纳米黏土、丙烯酰基-甘氨酸、2-丙烯酰基-2-甲基丙磺酸或透明质酸钠,且单体1和单体2不能相同。

2. 如权利要求1所述的一种高强度离子响应润滑水凝胶的制备方法,其特征在于:步骤(3)中的离子响应聚合物为壳聚糖、单宁酸-聚乙烯吡咯烷酮、单宁酸、苯并15冠5丙烯酰胺、苯并18冠6丙烯酰胺-异丙基丙烯酰胺、乙烯基咪唑、DNA、聚(N-异丙基丙烯酰胺-DNA)、辣根过氧化物酶、葡糖氧化酶或 β -半乳糖苷酶。

3. 如权利要求1所述的一种高强度离子响应润滑水凝胶的制备方法,其特征在于:步骤(3)中的离子盐是氯化钾、硝酸钾、硫酸钾、碳酸钾、磷酸钾、硝酸钠、氯化钠、硫酸钠、碳酸钠、硝酸钡、氯化钡、磷酸钡、氯化钙、硝酸钙、氯化镁、硝酸镁、氯化锰、氯化锌、硝酸锌、氯化铬、硝酸铬、氯化铁、氯化亚铁、氯化铜、硝酸铜、硝酸铁、硫酸铁或硝酸银。

4. 如权利要求1所述的一种高强度离子响应润滑水凝胶的制备方法,其特征在于:丙烯酰胺及其衍生物是丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺或羟乙基丙烯酰胺。

5. 如权利要求1所述的一种高强度离子响应润滑水凝胶的制备方法,其特征在于:磁力搅拌的转速为100~1500r/min。

6. 如权利要求1所述的一种高强度离子响应润滑水凝胶的制备方法,其特征在于:交联剂是戊二醛、N,N-亚甲基双丙烯酰胺、1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐、氯化钙、过氧化苯甲酰、聚乙二醇、聚丙二醇、三羟甲基丙烷、氧化锌、氯化铝、硫酸铝、硼酸、硼砂或硝酸铬。

一种高强度离子响应润滑水凝胶的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于离子响应技术领域,具体涉及一种通过调控水凝胶材料体相、表面离子种类和带电状态以实现对水凝胶表面润滑可逆调控的高强度离子响应润滑水凝胶的制备方法。

背景技术

[0002] 健康的软骨性关节能够在高接触压条件下实现超低表面摩擦特性。然而随着年龄的增长或是病变的发生,关节内的液体环境将会随之发生改变,特别是关节滑液的离子强度或pH会发生变化,从而使软骨组织物理化学特性(如润滑能力和抗磨损能力)就可能受到更多的伤害。因此如何设计实现材料在离子强度或是种类变化的条件下,依然保持润滑的特性就显得尤为重要。离子响应水凝胶体系是能够对外部离子种类或带电状态发生改变后给出响应,从而刺激水凝胶材料的物理化学性能发生改变。特别是离子响应型超分子水凝胶能在外部离子的作用下发生凝胶溶胶转换,这就为水凝胶表面润滑质的出现提供了可能;此外高强度水凝胶也能为软骨提供较好的力学支撑。因此通过协同设计离子响应水凝胶与传统的高强度水凝胶材料就为实现对水凝胶材料界面润滑的调控提供了可能。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提出一种高强度离子响应润滑水凝胶的制备方法,该制备方法是结合了高强度水凝胶材料和离子响应的超分子水凝胶的协同设计体系,通过调控水凝胶材料体相和表面离子种类和带电状态以实现对水凝胶表面润滑调控的方法。一方面高强度水凝胶可以给予软骨良好的力学支撑。另一方面离子响应型超分子水凝胶能在外部离子的作用下发生凝胶溶胶转换,通过离子响应聚合物对不同离子的络合与否,进而实现对水凝胶所处环境的离子种类、浓度等因素的控制,达到水凝胶表面润滑可逆调控的目的,使水凝胶可以自主调节的强度和表面的润滑性能。关节滑液离子种类和带电状态发生改变的情况下,依然保持或者提升表面的润滑能力。这种高强度离子响应润滑水凝胶大大增强了仿生软骨的稳定性和环境适应性,具有很高的医学前景。

[0004] 本发明所述的一种高强度离子响应润滑水凝胶的制备方法,其步骤如下:

[0005] (1) 称取5g~30g的单体1于250mL圆底烧瓶中,加入80~120mL蒸馏水,在25~90℃、磁力搅拌(转速100~1500r/min)下回流冷凝1~6小时使固体溶解;之后向其中加入0.06~12.00g的交联剂,用稀盐酸溶液将反应体系的pH调节到2~5;然后将溶液转移到圆柱形的塑料模具中,再在30~90℃下水浴3~8小时得到水凝胶;

[0006] 步骤(1)中的单体1可以是:丙烯酰胺及其衍生物,聚乙烯醇,聚丙烯酸酯,丙烯酰胺及其衍生物,聚丙烯腈,聚丙烯酸,佛尔酮二异氰酸酯,碳酰胺,海藻酸钠,石墨烯,明胶,纳米黏土,丙烯酰基-甘氨酸,2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸,透明质酸钠等,所有原料均可以购买得到。丙烯酰胺及其衍生物是丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺或羟乙基丙烯酰胺。

[0007] 步骤(1)中的交联剂可以是:戊二醛,N,N-亚甲基双丙烯酰胺,1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐,氯化钙,过氧化苯甲酰,聚乙二醇,聚丙二醇,三羟甲基丙烷,氧化锌,氯化铝,硫酸铝,硼酸,硼砂,硝酸铬等,所有原料均可以购买得到。

[0008] (2)取步骤(1)中得到水凝胶,在水中清洗,每20~120分钟换一次水,共清洗5~8次,洗去残余的交联剂;然后置于恒温箱中,在室温饱和湿度条件下保存;

[0009] (3)取0.02~0.1g的离子响应聚合物溶解在10.0~50.0mL、0.5~4.0mol/L的冰乙酸水溶液中,加入10~40g单体2和0.04~0.50g的交联剂,加入0.01~2.00g的离子盐,然后搅拌溶解;

[0010] 步骤(3)的交联剂可以是:戊二醛,N,N-亚甲基双丙烯酰胺,1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐,氯化钙,过氧化苯甲酰,聚乙二醇,聚丙二醇,三羟甲基丙烷,氧化锌,氯化铝,硫酸铝,硼酸,硼砂,硝酸铬等,所有原料均可以购买得到。

[0011] 步骤(3)的离子响应聚合物可以是:壳聚糖(Chitosan),单宁酸-聚乙烯吡咯烷酮(Tannic acid-polyvinyl pyrrolidone),单宁酸(Tannic acid),苯并15冠5丙烯酰胺(Benzo-15-crown-5-acrylamide),苯并18冠6丙烯酰胺-异丙基丙烯酰胺(Benzo-18-crown-6-acrylamide-pNIPAM),乙烯基咪唑(1-Vinylimidazole),DNA,聚(N-异丙基丙烯酰胺-DNA(Poly(N-isopropylacrylamide)-DNA),辣根过氧化物酶(Horseradish peroxidase),葡萄糖氧化酶(Glucose oxidase), β -半乳糖苷酶(β -galactosidase)等,所有原料均可以购买得到。

[0012] 步骤(3)的离子盐可以是:氯化钾,硝酸钾,硫酸钾,碳酸钾,磷酸钾,硝酸钠,氯化钠,硫酸钠,碳酸钠,硝酸钡,氯化钡,磷酸钡,氯化钙,硝酸钙,氯化镁,硝酸镁,氯化锰,氯化锌,硝酸锌,氯化铬,硝酸铬,氯化铁,氯化亚铁,氯化铜,硝酸铜,硝酸铁,硫酸铁,硝酸银等,所有原料均可以购买得到。

[0013] 步骤(3)的单体2可以是:丙烯酰胺及其衍生物,聚乙烯醇,聚丙烯酸酯,聚丙烯腈,聚丙烯酸,佛尔酮二异氰酸酯,碳酰胺,海藻酸钠,石墨烯,明胶,纳米黏土,丙烯酰基-甘氨酸,2-丙烯酰基-2-甲基丙磺酸,透明质酸钠等,所有原料均可以购买得到;且单体1和单体2不能相同;丙烯酰胺及其衍生物是丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺或羟乙基丙烯酰胺。

[0014] (4)取步骤(2)清洗后的水凝胶加入到步骤(3)的溶液中,在4~25℃下浸泡20~40小时,然后在30~99℃下水浴加热1~24小时成胶,成胶后样品置于蒸馏水中,清洗3~8次,每次1~3小时;再置于pH=7.1~14.0的NaOH水溶液中10~70分钟,从而得到本发明所述的高强度离子响应润滑水凝胶;将该水凝胶置于恒温箱中,在室温饱和湿度条件下保存。

附图说明

[0015] 图1:以实施例1为例,掺杂不同比例的壳聚糖对壳聚糖-丙烯酰胺-聚乙烯醇高强度离子响应润滑水凝胶的强度影响示意图,浓度一至浓度五为壳聚糖-丙烯酰胺-氯化锌中壳聚糖的浓度,分别为1mg/mL、3mg/mL、5mg/mL、7mg/mL、9mg/mL,表现在不同壳聚糖浓度下,水凝胶依然具有类似关节软骨的强度,其中1mg/mL的强度达到了10.2MPa,实施例2~10产物的强度性能数据与实施例1相似。

[0016] 图2:壳聚糖-丙烯酰胺-聚乙烯醇高强度离子响应润滑水凝胶的应力应变曲线,其

中壳聚糖浓度为1mg/mL,为实施例1的产物,强度达到了10.2MPa,表现了本发明的水凝胶良好的机械性能。

[0017] 图3:以实施例1为例,壳聚糖-丙烯酰胺-聚乙烯醇高强度离子响应润滑水凝胶在氯化锌溶液中和氯化铁溶液中摩擦系数的变化,表现了本发明的水凝胶像关节软骨一样,对关节滑液中的变化做出润滑性能响应,实施例2~10产物的性能与实施例1相似。

具体实施方式

[0018] 下面结合实施例对本发明做进一步的阐述,而不是要以此对本发明进行限制。

[0019] 实施例1

[0020] 称取10.0g聚乙烯醇(分子量为13万)于250mL圆底烧瓶中,加入100.0mL蒸馏水,在90℃、磁力搅拌(转速1000r/min)下回流冷凝6小时溶解。加入0.186g质量分数为50%的戊二醛水溶液,用1mol/L的盐酸调溶液至pH=2。将溶液移入50mL离心管中,60℃水浴8小时,将制成的聚乙烯醇水凝胶蒸馏水中清洗6次,每次一小时,洗去残余的戊二醛,得到聚乙烯醇水凝胶。

[0021] 称取0.02g壳聚糖溶解在20.0mL、1mol/L的冰乙酸水溶液中,配制0.001g/mL的壳聚糖溶液;再加入17.0g丙烯酰胺,0.04g的交联剂N,N-亚甲基双丙烯酰胺,0.2g氯化锌,室温下搅拌溶解,得到壳聚糖-丙烯酰胺-氯化锌溶液;

[0022] 将制成的聚乙烯醇水凝胶置于模具烧杯中,烧杯中加入3.0mL壳聚糖-丙烯酰胺-氯化锌溶液,在25℃下静置浸泡24小时,然后置于80℃下水浴加热8小时成胶,成胶后样品再置于蒸馏水中,清洗5次,每次1小时,成胶后再置于pH=10的氢氧化钠水溶液中30分钟,从而得到本发明所述的高强度离子响应润滑水凝胶;将该水凝胶置于恒温箱中,在室温饱和湿度条件下保存。

[0023] 实施例2

[0024] 取20.0g 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸于250mL圆底烧瓶中,加入100.0mL蒸馏水,在25℃下,磁力搅拌(转速1000r/min)下回流冷凝1小时使固体溶解。加入交联剂0.6g N,N-亚甲基双丙烯酰胺,用1mol/L的盐酸调溶液至pH=2。将溶液移入50mL离心管中,60℃水浴3小时得到2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸水凝胶。将制成的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸水凝胶在蒸馏水中清洗6次,每次一小时,洗去残余的交联剂。

[0025] 称取0.02g壳聚糖溶解在20.0mL、1mol/L的冰乙酸水溶液中,配制0.001g/mL的壳聚糖溶液;再加入17.0g丙烯酰胺,0.04g的交联剂N,N-亚甲基双丙烯酰胺,0.2g氯化锌,室温下搅拌溶解,得到壳聚糖-丙烯酰胺-氯化锌溶液;

[0026] 将制成的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸水凝胶置于模具烧杯中,烧杯中加入3.0mL壳聚糖-丙烯酰胺-氯化锌溶液,4℃环境下静置浸泡24小时,然后置于60℃水浴加热3小时成胶,成胶后样品再置于蒸馏水中,清洗5次,每次1小时,样品置于pH=10的氢氧化钠水溶液中,浸泡30分钟,从而得到本发明所述的高强度离子响应润滑水凝胶。将该水凝胶置于恒温箱中,在室温饱和湿度条件下保存。

[0027] 实施例3

[0028] 称取10.0g透明质酸钠于250mL圆底烧瓶中,加入100.0mL蒸馏水,在90℃、磁力搅拌(转速1000r/min)下回流冷凝6小时使固体溶解。加入交联剂0.06g 1-(3-二甲氨基丙

基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐,用1mol/L的盐酸调溶液至pH=2。将溶液移入50mL离心管中,60℃水浴6小时得到透明质酸钠水凝胶。将制成的透明质酸钠水凝胶在蒸馏水中清洗6次,每次一小时,洗去残余的交联剂。

[0029] 称取0.02g壳聚糖溶解在20.0mL、1mol/L的冰乙酸水溶液中,配制0.001g/mL的壳聚糖溶液;再加入17.0g丙烯酰胺,0.04g的交联剂N,N-亚甲基双丙烯酰胺,0.2g氯化锌,室温下搅拌溶解,得到壳聚糖-丙烯酰胺-氯化锌溶液;

[0030] 将制成的透明质酸钠水凝胶置于模具烧杯中,烧杯中加入3.0mL壳聚糖-丙烯酰胺-氯化锌溶液,24℃环境下静置浸泡24小时,然后置于60℃水浴加热6小时成胶,成胶后样品再置于蒸馏水中,清洗5次,每次1小时,样品置于pH=10的氢氧化钠水溶液中,浸泡30分钟,从而得到本发明所述的高强度离子响应润滑水凝胶。将该水凝胶置于恒温箱中,在室温饱和湿度条件下保存。

[0031] 实施例4

[0032] 称取10.0g石墨烯于250mL圆底烧瓶中,加入100.0mL蒸馏水,在90℃、磁力搅拌(转速1000r/min)下回流冷凝6小时使固体溶解。加入交联剂0.06g N,N-亚甲基双丙烯酰胺,用1mol/L的盐酸调溶液至pH=2。将溶液移入50mL离心管中,60℃水浴6小时得到石墨烯水凝胶。将制成的石墨烯水凝胶在蒸馏水中清洗6次,每次一小时,洗去残余的交联剂。

[0033] 称取0.02g壳聚糖溶解在20.0mL、1mol/L的冰乙酸水溶液中,配制0.001g/mL的壳聚糖溶液;再加入17.0g丙烯酰胺,0.04g的交联剂N,N-亚甲基双丙烯酰胺,0.2g氯化锌,室温下搅拌溶解,得到壳聚糖-丙烯酰胺-氯化锌溶液;

[0034] 将制成的石墨烯水凝胶置于模具烧杯中,烧杯中加入3.0mL壳聚糖-丙烯酰胺-氯化锌溶液,24℃环境下静置浸泡24小时,然后置于60℃水浴加热6小时成胶,成胶后样品再置于蒸馏水中,清洗5次,每次1小时,样品置于pH=10的氢氧化钠水溶液中,浸泡30分钟,从而得到本发明所述的高强度离子响应润滑水凝胶。将该水凝胶置于恒温箱中,在室温饱和湿度条件下保存。

[0035] 实施例5

[0036] 称取10.0g海藻酸钠于250mL圆底烧瓶中,加入100.0mL蒸馏水,在60℃、磁力搅拌(转速1000r/min)下回流冷凝3小时溶解。加入1mol/L的氯化钙溶液11.1g,用1mol/L的盐酸调溶液至pH=5。将溶液移入50mL离心管中,30℃水浴1小时,将制成的海藻酸钠水凝胶蒸馏水中清洗6次,每次10分钟,洗去残余的氯化钙,得到海藻酸钠水凝胶。

[0037] 称取0.02g壳聚糖溶解在20.0mL、1mol/L的冰乙酸水溶液中,配制0.001g/mL的壳聚糖溶液;再加入17.0g丙烯酰胺,0.04g的交联剂N,N-亚甲基双丙烯酰胺,0.2g氯化锌,室温下搅拌溶解,得到壳聚糖-丙烯酰胺-氯化锌溶液;

[0038] 将制成的海藻酸钠水凝胶置于模具烧杯中,烧杯中加入3.0mL壳聚糖-丙烯酰胺-氯化锌溶液,24℃环境下静置浸泡24小时,然后置于60℃水浴加热6小时成胶,成胶后样品再置于蒸馏水中,清洗5次,每次1小时,样品置于pH=10的氢氧化钠水溶液中,浸泡30分钟,从而得到本发明所述的高强度离子响应润滑水凝胶。将该水凝胶置于恒温箱中,在室温饱和湿度条件下保存。

[0039] 实施例6

[0040] 称取10.0g聚乙烯醇(分子量为13万)于250mL圆底烧瓶中,加入100.0mL蒸馏水,在

90℃,磁力搅拌(转速1000r/min)下回流冷凝6小时溶解。加入0.186g质量分数为50%的戊二醛溶液,用1mol/L的盐酸调至溶液pH=2。将溶液移入模具中,60℃水浴8小时,将制成的聚乙烯醇水凝胶蒸馏水中清洗6次,每次一小时,洗去残余的戊二醛,得到聚乙烯醇水凝胶。

[0041] 称取2g的单宁酸溶解在20.0mL、1mol/L的冰乙酸水溶液中,配制0.1g/mL的单宁酸溶液,再加入17.0g丙烯酰胺,0.4g的交联剂N,N-亚甲基双丙烯酰胺,0.016g氯化铁,室温下搅拌溶解,得到单宁酸-丙烯酰胺-氯化铁溶液;

[0042] 将清洗后的聚乙烯醇水凝胶置于模具烧杯中,烧杯中加入3.0mL单宁酸-丙烯酰胺-氯化铁溶液,24℃下静置浸泡24小时,然后置于80℃下水浴加热8小时成胶,成胶后样品再置于蒸馏水中,清洗5次,每次1小时,成胶后再置于pH=10的氢氧化钠水溶液中30分钟,从而得到本发明所述的高强度离子响应润滑水凝胶;将该水凝胶置于恒温箱中,在室温饱和湿度条件下保存。

[0043] 实施例7

[0044] 称取10.0g聚乙烯醇(分子量为13万)于250mL圆底烧瓶中,加入100.0mL蒸馏水,在90℃、磁力搅拌(转速1000r/min)下回流冷凝6小时溶解。加入0.186g质量分数为50%的戊二醛水溶液,用1mol/L的盐酸调溶液至pH=2。将溶液移入50mL离心管中,60℃水浴8小时,将制成的聚乙烯醇水凝胶蒸馏水中清洗6次,每次一小时,洗去残余的戊二醛,得到聚乙烯醇水凝胶。

[0045] 称取0.08g苯并18冠6丙烯酰胺溶解在20.0mL、1mol/L的冰乙酸水溶液中,配制0.004g/mL的苯并18冠6丙烯酰胺溶液,再加入17.0g丙烯酰胺,0.1g的交联剂N,N-亚甲基双丙烯酰胺,1.25g硝酸钾,室温下搅拌溶解,得到苯并18冠6丙烯酰胺-丙烯酰胺-硝酸钾溶液;

[0046] 将清洗后的聚乙烯醇水凝胶置于模具烧杯中,烧杯中加入3.0mL苯并18冠6丙烯酰胺-丙烯酰胺-硝酸钾溶液,24℃下静置浸泡24小时,然后置于80℃下水浴加热8小时成胶,成胶后样品再置于蒸馏水中,清洗5次,每次1小时,成胶后再置于pH=10的氢氧化钠水溶液中30分钟,从而得到本发明所述的高强度离子响应润滑水凝胶;将该水凝胶置于恒温箱中,在室温饱和湿度条件下保存。

[0047] 实施例8

[0048] 称取10.0g聚乙烯醇(分子量为13万)于250mL圆底烧瓶中,加入100.0mL蒸馏水,在90℃、磁力搅拌(转速1000r/min)下回流冷凝6小时溶解。加入0.186g质量分数为50%的戊二醛水溶液,用1mol/L的盐酸调溶液至pH=2。将溶液移入50mL离心管中,60℃水浴8小时,将制成的聚乙烯醇水凝胶蒸馏水中清洗6次,每次一小时,洗去残余的戊二醛,得到聚乙烯醇水凝胶。

[0049] 称取0.02g乙烯基咪唑溶解在20.0mL、1mol/L的冰乙酸水溶液中,配制0.001g/mL的乙烯基咪唑溶液;再加入17.0g丙烯酰胺,0.1g的交联剂N,N-亚甲基双丙烯酰胺,2.0g氯化锌,室温下搅拌溶解,得到乙烯基咪唑-丙烯酰胺-氯化锌溶液;

[0050] 制得的聚乙烯醇水凝胶置于模具烧杯中,烧杯中加入3.0mL乙烯基咪唑-丙烯酰胺-氯化锌溶液,24℃下静置浸泡24小时,然后置于80℃下水浴加热8小时成胶,成胶后样品再置于蒸馏水中,清洗5次,每次1小时,成胶后再置于pH=10的氢氧化钠水溶液中30分钟,从而得到本发明所述的高强度离子响应润滑水凝胶;将该水凝胶置于恒温箱中,在室温饱

和湿度条件下保存。

[0051] 实施例9

[0052] 称取10.0g聚乙烯醇(分子量为13万)于250mL圆底烧瓶中,加入100.0mL蒸馏水,在90℃、磁力搅拌(转速1000r/min)下回流冷凝6小时溶解。加入0.186g质量分数为50%的戊二醛水溶液,用1mol/L的盐酸调溶液至pH=2。将溶液移入50mL离心管中,60℃水浴8小时,将制成的聚乙烯醇水凝胶蒸馏水中清洗6次,每次一小时,洗去残余的戊二醛,得到聚乙烯醇水凝胶。

[0053] 称取0.08g的苯并15冠5丙烯酰胺溶解在20.0mL、1mol/L的冰乙酸水溶液中,配制0.004g/mL的苯并15冠5丙烯酰胺溶液,再加入17.0g丙烯酰胺,0.1g的交联剂N,N-亚甲基双丙烯酰胺,1.25g硝酸钾,室温下搅拌溶解,得到苯并15冠5丙烯酰胺-丙烯酰胺-硝酸钾溶液;

[0054] 制得的聚乙烯醇水凝胶置于模具烧杯中,烧杯中加入3.0mL苯并15冠5丙烯酰胺-丙烯酰胺-硝酸钾溶液,24℃下静置浸泡24小时,然后置于80℃下水浴加热8小时成胶,成胶后样品再置于蒸馏水中,清洗5次,每次1小时,成胶后再置于pH=10的氢氧化钠水溶液中30分钟,从而得到本发明所述的高强度离子响应润滑水凝胶;将该水凝胶置于恒温箱中,在室温饱和湿度条件下保存。

[0055] 实施例10

[0056] 称取10.0g聚乙烯醇(分子量为13万)于250mL圆底烧瓶中,加入100.0mL蒸馏水,在90℃、磁力搅拌(转速1000r/min)下回流冷凝6小时溶解。加入0.186g质量分数为50%的戊二醛水溶液,用1mol/L的盐酸调溶液至pH=2。将溶液移入50mL离心管中,60℃水浴8小时,将制成的聚乙烯醇水凝胶蒸馏水中清洗6次,每次一小时,洗去残余的戊二醛,得到聚乙烯醇水凝胶。

[0057] 称取0.02g的聚(N-异丙基丙烯酰胺-DNA)溶解在20.0mL、1mol/L的冰乙酸水溶液中,配制0.001g/mL的聚(N-异丙基丙烯酰胺-DNA)溶液,再加入17.0g丙烯酰胺,0.04g的交联剂N,N-亚甲基双丙烯酰胺,0.20g硝酸银,室温下搅拌溶解,得到聚(N-异丙基丙烯酰胺-DNA-丙烯酰胺-硝酸银溶液);

[0058] 制得的聚乙烯醇水凝胶置于模具烧杯中,烧杯中加入3.0mL聚(N-异丙基丙烯酰胺-DNA-丙烯酰胺-硝酸银溶液,24℃下静置浸泡24小时,然后置于80℃下水浴加热8小时成胶,成胶后样品再置于蒸馏水中,清洗5次,每次1小时,成胶后再置于pH=7.1的氢氧化钠水溶液中30分钟,从而得到本发明所述的高强度离子响应润滑水凝胶;将该水凝胶置于恒温箱中,在室温饱和湿度条件下保存。

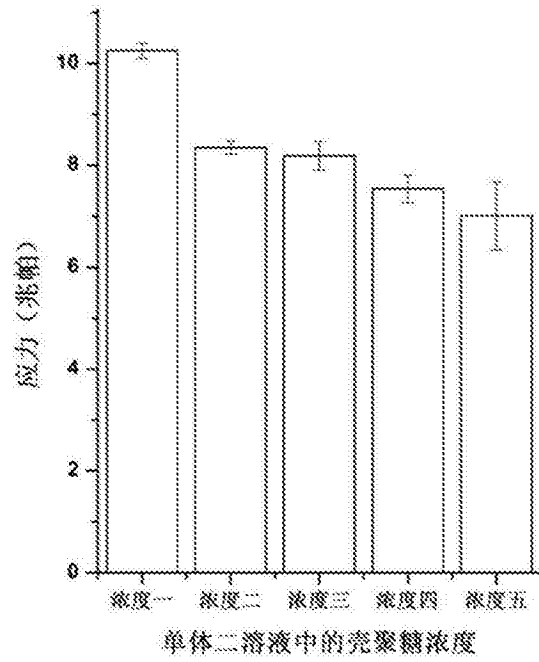


图1

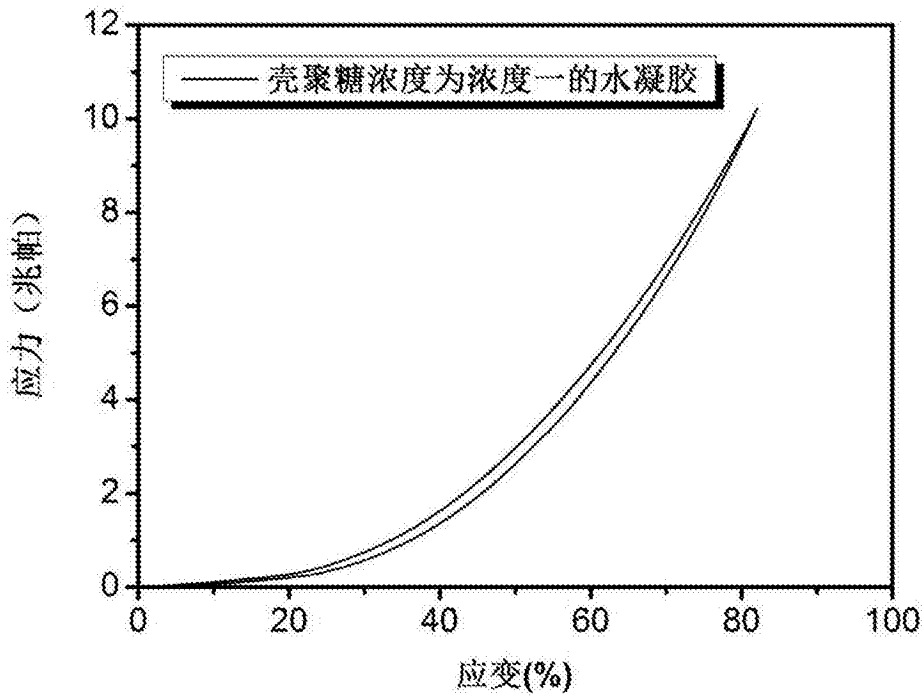


图2

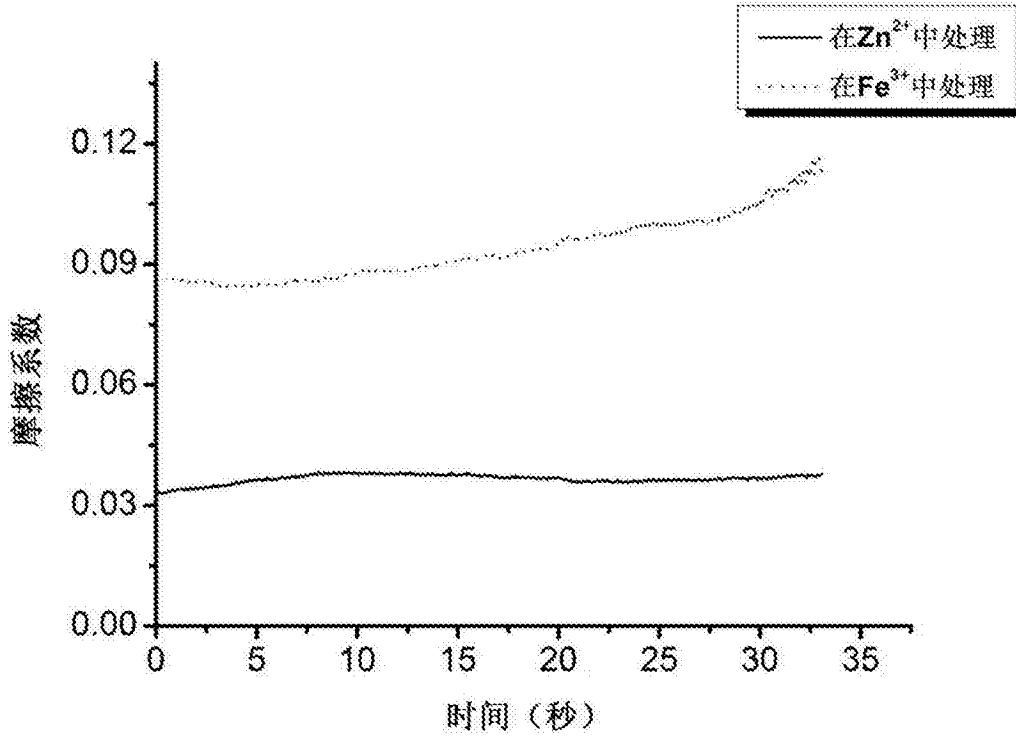


图3