



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118440361 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 06

(21) 申请号 202410555016.2

(22) 申请日 2024.05.07

(71) 申请人 南京工业大学

地址 210009 江苏省南京市江北新区浦珠
南路30号

(72) 发明人 余子夷 刘粤 张静 陈诚

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有
限公司 32103

专利代理师 冯尚杰

(51) Int. Cl.

C08J 3/24 (2006.01)

C08L 5/08 (2006.01)

C08L 55/00 (2006.01)

C08B 37/08 (2006.01)

C08F 299/02 (2006.01)

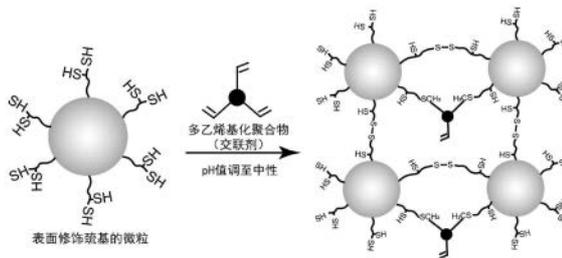
权利要求书2页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

一种孔隙均匀分布的颗粒凝胶及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种孔隙均匀分布的颗粒凝胶及其制备方法和应用。所述颗粒凝胶是由表面修饰巯基的高分子微粒和多乙烯基聚合物交联剂两部分组成；将表面修饰巯基的高分子微粒的分散液与多乙烯基聚合物交联剂进行交联反应，制备得到所述颗粒凝胶。该方法得到的颗粒凝胶的颗粒之间的交联剂不会自发成胶形成凝胶块，堵塞颗粒凝胶的颗粒之间的孔隙，孔隙均匀分布，且颗粒凝胶的制备条件温和，生物性能显著改善。



1. 一种颗粒凝胶的制备方法,其特征在于:所述制备方法包括以下步骤:将表面修饰巯基的微粒的分散液与交联剂进行交联反应,制备得到所述颗粒凝胶;所述交联剂为多乙烯基聚合物;所述表面修饰巯基的微粒选自表面修饰巯基的高分子微粒或表面修饰巯基的无机微粒。

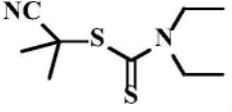
2. 根据权利要求1所述的颗粒凝胶的制备方法,其特征在于:所述表面修饰巯基的高分子微粒选自表面修饰巯基的聚苯乙烯微粒、表面修饰巯基的聚甲基丙烯酸甲酯微粒、表面修饰巯基的聚乳酸微粒、表面修饰巯基的聚乳酸羟基乙酸共聚物微粒、表面修饰巯基的聚丙烯酰胺微粒、表面修饰巯基的葡聚糖微粒、表面修饰巯基的明胶微粒、表面修饰巯基的聚乙烯醇微粒、表面修饰巯基的琼脂糖中的一种或多种的组合。

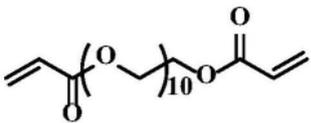
3. 根据权利要求1所述的颗粒凝胶的制备方法,其特征在于:所述表面修饰巯基的高分子微粒通过表面具有双键的高分子微粒与巯基化高分子进行反应制备得到或者由巯基化高分子经过乳化反应一步法制备得到。

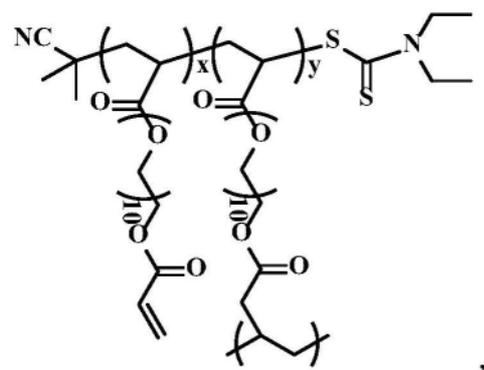
4. 根据权利要求3所述的颗粒凝胶的制备方法,其特征在于:所述巯基化高分子选自巯基化明胶、巯基化透明质酸、巯基化海藻酸钠、巯基化胶原蛋白、巯基化肝素、巯基化果胶及巯基化聚半乳糖酸中的一种或多种的组合;所述巯基化高分子的分子量为10-500万,且巯基接枝率为0.1~0.9 $\mu\text{mol}/\text{mg}$ 。

5. 根据权利要求3所述的颗粒凝胶的制备方法,其特征在于:所述表面具有双键的高分子微粒由超支化聚乙二醇二丙烯酸酯与巯基化透明质酸通过微流控技术制备而成。

6. 根据权利要求5所述的颗粒凝胶的制备方法,其特征在于:所述超支化聚乙二醇二丙烯酸酯由聚乙二醇二丙烯酸酯通过RAFT活性聚合制备得到;优选地,所述RAFT活性聚合采

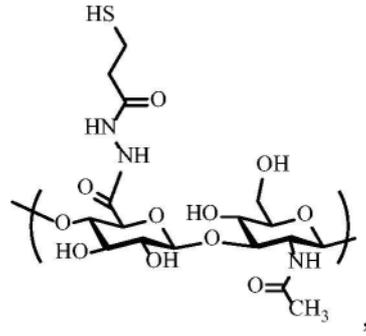
用的链转移剂为  所述聚乙二醇二丙烯酸酯的结构式为

 更优选地,所述超支化聚乙二醇二丙烯酸酯的结构式为:



其双键接枝率为10%-70%,x为0.1-0.7,y为0.3-0.9;

所述巯基化透明质酸的单体单元的结构为：



的分子量为20-40万。

7. 根据权利要求1所述的颗粒凝胶的制备方法,其特征在于:所述交联剂选自丙烯酸化透明质酸和/或丙烯酸化聚环氧乙烷-聚环氧丙烷嵌段共聚物,所述交联剂的双键接枝率为10%~50%。

8. 根据权利要求1所述的颗粒凝胶的制备方法,其特征在于:所述表面修饰巯基的高分子微粒的分散液的pH值在进行交联反应之前被调节至中性。

9. 根据权利要求1所述的颗粒凝胶的制备方法,其特征在于:所述表面修饰巯基的高分子微粒的粒径为5~500微米,所述表面修饰巯基的高分子微粒的分散液中,所述表面修饰巯基的高分子微粒的体积分数为60%~90%。

10. 根据权利要求1所述的颗粒凝胶的制备方法,其特征在于:在表面修饰巯基的微粒的分散液与交联剂的混合物中,所述交联剂的质量体积浓度为0.5wt%~5wt%。

11. 权利要求1-10任一项所述颗粒凝胶的制备方法制备得到的颗粒凝胶。

12. 权利要求1-10所述颗粒凝胶用于细胞培养、生物打印、再生医学或药物递送的用途。

一种孔隙均匀分布的颗粒凝胶及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及水凝胶颗粒技术领域,尤其涉及一种孔隙均匀分布的颗粒凝胶及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 颗粒凝胶是一种由高密度堆积的微小颗粒构成的黏弹性水凝胶材料,具有可注射性、自愈合和大孔特征等独特优势。这种材料在生物打印、再生医学和药物递送等领域有着广泛应用前景。其可注射性使其在医学应用中能够灵活地被注射到目标区域,而自愈合性质使其能够在损伤后重新连接,保持结构的完整性。颗粒凝胶的大孔特征对于细胞生长和药物扩散等方面也具有积极影响,为创新的医疗和材料研究提供了有力支持。颗粒凝胶的烧结是通过物理或化学的方法将凝胶颗粒间交联形成一个块状大孔支架。

[0003] 烧结颗粒凝胶或交联颗粒凝胶是一种通过物理或化学作用,进一步强化颗粒凝胶内部颗粒之间相互作用的材料,从而有助于极大地提升颗粒凝胶材料的机械性能。这种类型的颗粒凝胶在组织工程支架应用中表现出卓越的结构保真度和与宿主组织良好整合性。

[0004] 目前,其凝胶颗粒单元的作用强化可通过多种方式实现,包括化学共价交联、金属离子络合、亲水-疏水作用和酶促反应等。相较于可逆交联或物理交联,化学共价交联具有形成结构更为稳定持久的优势,成为研究的重要方向。然而,传统的交联过程往往需要严苛的条件,如紫外照射、光交联剂或有机化学交联剂,这可能导致颗粒凝胶中活性成分的失活。近年来,通过在颗粒凝胶体系中引入“桥连”组分从而实施凝胶颗粒间的共价连接成为一种热门的颗粒凝胶烧结策略。但是这种引入的组分依然需要上述苛刻的反应条件,并且在颗粒交联过程中还有可能发生“桥连组分”的自交联,形成局部的水凝胶块,堵塞颗粒凝胶的固有互穿大孔网络,牺牲了颗粒凝胶批次间孔隙特征的差异,导致颗粒凝胶的生物性能有所降低。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种孔隙均匀分布的颗粒凝胶的制备方法。该制备方法得到的颗粒凝胶的颗粒之间不会形成凝胶块,颗粒凝胶的颗粒之间的孔隙不会被堵塞,孔隙均匀分布,且颗粒凝胶的制备条件温和,生物性能显著改善。

[0006] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0007] 一种颗粒凝胶的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:将表面修饰巯基的微粒的分散液与交联剂进行交联反应,制备得到所述颗粒凝胶;所述交联剂为多乙烯基聚合物;所述表面修饰巯基的微粒选自表面修饰巯基的高分子微粒或表面修饰巯基的无机微粒。

[0008] 本发明中,多乙烯基化聚合物是指含有三个以上乙烯基的聚合物。

[0009] 本发明中,颗粒凝胶是指颗粒之间紧密堆积,并通过“桥连”组分将颗粒之间交联,使得颗粒凝胶存在固有的、规则的空间孔隙,其不同于传统的凝胶块,传统的凝胶块为链交联互传的高分子网络结构,不存在颗粒的堆积以及颗粒之间的孔隙。

[0010] 在一些实施方式中,所述表面修饰巯基的高分子微粒选自表面修饰巯基的聚苯乙烯微粒、表面修饰巯基的聚甲基丙烯酸甲酯微粒、表面修饰巯基的聚乳酸微粒、表面修饰巯基的聚乳酸羟基乙酸共聚物微粒、表面修饰巯基的聚丙烯酰胺微粒、表面修饰巯基的葡聚糖微粒、表面修饰巯基的明胶微粒、表面修饰巯基的聚乙烯醇微粒、表面修饰巯基的琼脂糖中的一种或多种的组合。

[0011] 本发明中,上述各种表面修饰巯基的高分子微球的制备方法可以采用现有的普通的巯基修饰方法。

[0012] 在一些实施方式中,所述表面修饰巯基的高分子微粒通过表面具有双键的高分子微粒与巯基化高分子进行反应制备得到或者由巯基化高分子经过乳化反应一步法制备得到。

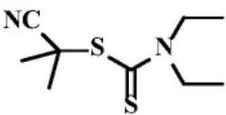
[0013] 在一些实施方式中,所述巯基化高分子选自巯基化透明质酸、巯基化胶原蛋白、巯基化壳聚糖、巯基化明胶、巯基化海藻酸钠中的一种或多种的组合。

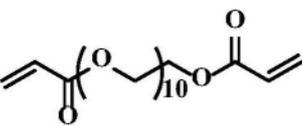
[0014] 巯基化高分子上的巯基与超支化聚乙二醇二丙烯酸酯的双键进行迈克尔加成反应,且在油包水的乳化体系中,过量的疏水的双键会排布于生成的高分子微球的表面,进而得到表面具有双键的高分子微球。

[0015] 在一些实施方式中,所述巯基化高分子的分子量为10-500万,优选为20-40万,且巯基接枝率为0.1~0.9 $\mu\text{mol}/\text{mg}$ 。

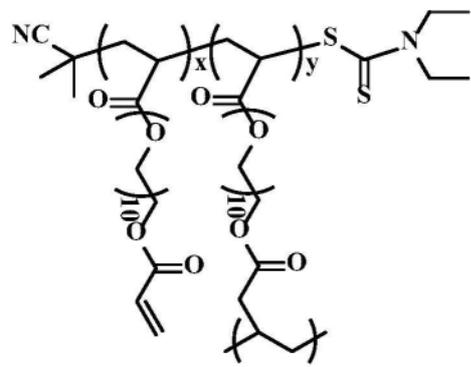
[0016] 在一些实施方式中,所述表面具有双键的高分子微粒由超支化聚乙二醇二丙烯酸酯与巯基化透明质酸通过微流控技术制备而成。

[0017] 在一些实施方式中,所述超支化聚乙二醇二丙烯酸酯由聚乙二醇二丙烯酸酯通过RAFT活性聚合制备得到。

[0018] 在一些实施方式中,所述RAFT活性聚合采用的链转移剂为  所述

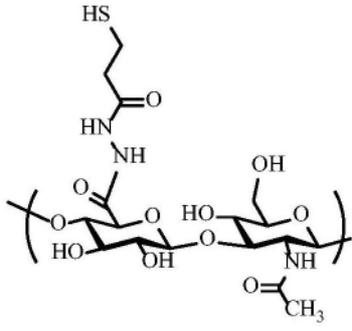
聚乙二醇二丙烯酸酯的结构式为 

[0019] 在一些实施方式中,所述超支化聚乙二醇二丙烯酸酯的结构式为:



其双键接枝率为10%-70%, x 为0.1-0.7, y 为0.3-0.9。

[0020] 在一些实施方式中,所述巯基化透明质酸的单体单元的结构为:



[0021] 在一些实施方式中,巯基化透明质酸的分子量为20-40万。

[0022] 表面具有双键的高分子微球上的双键与巯基化试剂中的巯基进行迈克尔加成反应,得到表面修饰巯基的高分子微球。通过该反应,使高分子微球的表面由双键转变为巯基。

[0023] 在一些实施方式中,所述交联剂选自丙烯酸化透明质酸、丙烯酸化聚环氧乙烷-聚环氧丙烷嵌段共聚物等含有两个及以上的丙烯酸酯键修饰的双键高分子。

[0024] 在一些实施方式中,所述表面修饰巯基的高分子微球的分散液的pH值在进行交联反应之前被调节至中性。

[0025] 在一些实施方式中,所述表面修饰巯基的高分子微球的粒径为5~500微米,所述表面修饰巯基的高分子微球的分散液中,所述表面修饰巯基的高分子微球的体积分数为60%~90%。

[0026] 在一些实施方式中,在表面修饰巯基的微粒的分散液与交联剂的混合物中,所述交联剂的质量体积浓度为0.5wt%~5wt%。

[0027] 在一些实施方式中,所述交联反应在室温下进行,所述交联反应的时间为0.1~2h。

[0028] 本发明还提供了由上述颗粒凝胶的制备方法制备得到的颗粒凝胶。该颗粒凝胶的颗粒之间不会形成凝胶块,颗粒凝胶的颗粒之间的孔隙不会被堵塞,孔隙均匀分布,且颗粒凝胶的制备条件温和,生物性能显著改善。

[0029] 本发明还提供了前述颗粒凝胶用于细胞培养、生物打印、再生医学或药物递送的用途。

[0030] 本申请的发明人通过研究发现,如果将表面修饰双键的高分子微球与具有多巯基的交联剂进行交联反应,则交联剂上的多巯基可能会自发形成交联结构,导致在颗粒凝胶之间形成交联的凝胶块状,该凝胶块状并非颗粒凝胶的颗粒状态,也不具有颗粒凝胶的颗粒之间的孔隙,导致颗粒凝胶的颗粒之间的孔隙堵塞,最终使得得到的颗粒凝胶的力学性能以及细胞培养等生物性能不够好。而本发明先通过油包水乳化分散法合成表面具有双键的高分子微球,再将其与巯基化试剂进行反应,使得高分子微球表面修饰巯基,同时采用多乙烯基聚合物作为交联剂,将二者进行交联反应,形成颗粒凝胶,本发明的多乙烯基聚合物交联剂只在紫外照射,或者高温情况下才会发生自交联,而不会在本发明的常温交联条件下进行自发交联,因此本发明的体系中不存在多乙烯基聚合物交联剂的自发交联,仅在交联剂与表面修饰巯基的高分子微球之间发生交联,进而避免了在颗粒凝胶之间形成凝胶块,可以保证颗粒凝胶的颗粒之间的孔隙,利于提高其后续生物性能。本发明充分考虑到具有多巯基的交联剂与多乙烯基类的交联剂的交联条件的不同,并将其应用到制备颗粒凝胶

的高分子微球和交联剂上,可以巧妙地避免颗粒凝胶间凝胶块的形成,避免颗粒凝胶不同程度的堵塞。

[0031] 由于上述技术方案的运用,本发明与现有技术相比具有下列优点:

[0032] (1) 颗粒单元间的化学共价交联实施条件温和,交联反应活性高

[0033] 本发明的颗粒凝胶体系,表面修饰巯基的高分子微球的表面具有丰富的巯基官能团,其可以与高活性的多乙烯基化聚合物交联剂之间在生理条件下快速地自发发生迈克尔加成反应,无需辐照、加热等条件,并且无需额外引入引发剂、催化剂等组分,具有生物兼容性优异的特点。

[0034] 表面修饰巯基的高分子微球与交联剂可以在生理条件下(pH值为中性)发生迈克尔加成反应,交联过程中不涉及光引发剂、光辐射、热辐射等条件,整个交联体系不涉及有毒试剂的引入,有利于制备的颗粒凝胶材料作为活性组分的载体,对干细胞、外泌体等活性组分进行包埋。

[0035] (2) 具有均匀互穿的微米级孔隙

[0036] 多乙烯基化聚合物作为交联组分,它在中性条件下,可以与表面修饰巯基的高分子微球高效地反应从而有效地交联微球单元;并且,在此过程中,该交联剂组分不会发生自交联(不满足自交联需要的条件),可以有效地保持颗粒凝胶体系均匀互穿的微米级大孔结构特征,避免颗粒凝胶的颗粒之间形成凝胶块和堵塞。

[0037] 不同个表面修饰巯基的高分子微球上的巯基之间也会发生巯基的氧化自交联,形成二硫键,进而可以加强微球之间的连接。

[0038] (3) 易于改性修饰

[0039] 多乙烯基化聚合物作为交联组分,其具有多官能团,能增强交联效率,且在交联反应后未参与反应的官能团可以使得得到的颗粒凝胶在后续应用时可以进行接枝改性等,赋予本发明的颗粒凝胶反应性和利于修饰改性,例如颗粒凝胶后续使用时,可以加入小分子的粘附肽RGD等,这种小分子肽上具有巯基基团,能接枝在未反应的活性双键基团上,增加颗粒凝胶的黏附性,使其可作为大孔组织工程支架,并可用于细胞3D培养。

附图说明

[0040] 图1为本发明的颗粒凝胶的制备流程图;

[0041] 图2为制备例1得到的超支化聚乙二醇二丙烯酸酯的核磁图;

[0042] 图3为制备例2得到的巯基化透明质酸的核磁图;

[0043] 图4为制备例3得到的多乙烯基化聚合物交联剂-丙烯酰化透明质酸的核磁图;

[0044] 图5为使用实施例1制备得到的颗粒凝胶作为生物墨水得到的打印图案;

[0045] 图6为实施例1、对比例1制备得到的颗粒凝胶的墨水浸渍测试结果对比;

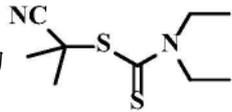
[0046] 图7为实施例1与对比例1的颗粒凝胶的成胶时间流变测试图。

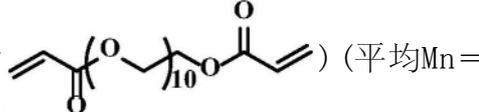
具体实施方式

[0047] 下面结合附图对本发明的技术方案作进一步说明。

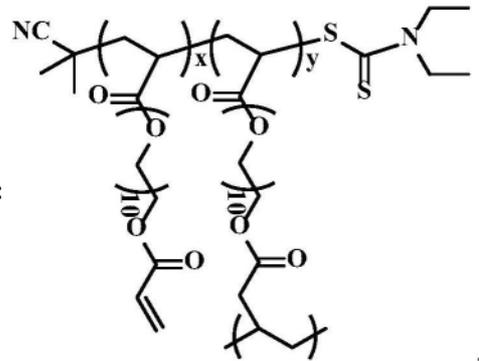
[0048] 制备例1

[0049] 制备超支化聚乙二醇二丙烯酸酯(HB-PEGDA):

[0050] 以DS (结构式为 ) 为RAFT试剂,以2'-偶氮二(2-甲基脞) (AIBN) 为

引发剂,以均聚聚乙二醇二丙烯酸酯PEGDA (结构式为 ) (平均Mn=575) ($0.4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 为单体,在丁酮中在70°C下用进料进行RAFT聚合; [PEGDA]: [DS]: [AIBN]

的摩尔比例为25:1:1.4。得到的HB-PEGDA的结构式为:

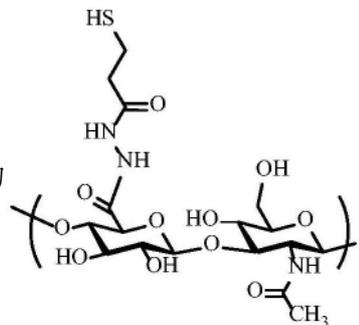


其中双键接枝率为34% (即x为0.34),其核磁表征图如图2所示。

[0051] 制备例2

[0052] 制备巯基化透明质酸 (HA-SH)

[0053] 以透明质酸 (HA) (商购而得,分子量为20-40万)、联硫二丙酰二肼 (DTP) 和二硫苏糖醇 (DTT) 为主要原料,其中HA、DTP和DTT的摩尔比为1:2:12。HA与DTP在酸性条件下加入1-乙基-(3-二甲基氨基丙基) 碳酰二亚胺盐酸盐 (EDCI) 活化反应5h。随后加入NaOH将反应混合物的pH值调至7.0以停止反应,加入DTT后,将混合物pH值调至8.5,搅拌24h,反应结束后将反应物混合液的pH值调至3.5,并透析4d,冷冻干燥后得到巯基改性的透明质酸 (HA-SH),

其单体单元的结构式为  其分子量为20-40万,巯基接枝率为0.6μ

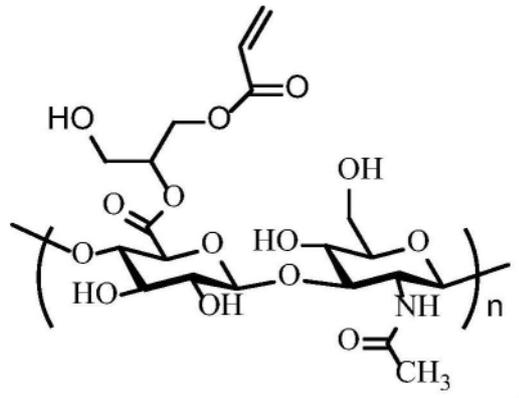
mol/mg,其核磁图如图3所示。

[0054] 制备例3

[0055] 制备多乙烯基化聚合物-丙烯酰化透明质酸 (HA-A)

[0056] 以丙烯酸缩水甘油醚、低分子量透明质酸钠HA (HA-TLM20-40) 为原料,以三乙胺为缚酸剂,在室温、碱性条件下和溶剂DMF中发生亲核加成反应生成丙烯酰化透明质酸 (HA-A),投料摩尔比为丙烯酸缩水甘油醚:三乙胺:透明质酸钠=50:50:1。

[0057] 得到的HA-A的结构式为：



双键接枝率在

38%，其核磁表征图如图4所示。

[0058] 实施例1

[0059] 本实施例制备颗粒凝胶：

[0060] 1) 合成表面具有双键的高分子微球：

[0061] 将表面活性剂(DOWSIL™RSN-0749Resin)溶于二甲基硅油中配制成质量分数为5%的溶液,记为连续相(油相);将20mg巯基化透明质酸(SH-HA)和3mg TCEP硫醇类还原剂溶于1mL去离子水中,配制成SH-HA浓度为2wt%的溶液,并记为分散相1;将100mg前述制备例1制备得到的超支化聚乙二醇二丙烯酸酯(HB-PEGDA)溶于去离子水中,配制成浓度为10wt%的溶液,记为分散相2。将上面制备的连续相、分散相1和分散相2通过管道与微流控芯片连接起来;调节连续相流速为24μL/min,分散相1流速为2μL/min,分散相2流速为2μL/min,通过油包水乳化分散法制备出单分散水凝胶微液滴,等待2h固化后,洗出微球,其粒径分布为100~130μm。

[0062] 2) 合成表面修饰巯基的高分子微球：

[0063] 将制备例2得到的巯基化透明质酸溶解于PBS缓冲溶液中,使其浓度为1wt%;将步骤1)制备得到的表面具有双键的高分子微球分散在PBS中,经7000rpm,5min,去上清得到紧密排列的微球。将上述1wt%的巯基化透明质酸溶液与前述微球按照体积比3:1混合,搅拌3h使得巯基化透明质酸接枝到微球表面上。随后加入1mL的0.1wt%DTT(二硫苏糖醇),进行反应12h,将溶液中形成的二硫键打断。最后加入适量的PBS缓冲溶液,7000rpm、5min离心去上清,洗涤3-4次,得到表面修饰巯基的高分子微球。

[0064] 3) 制备颗粒凝胶：

[0065] 将前述制备例3制备得到的丙烯酰化透明质酸溶解在体积分数为60%的表面修饰巯基微球的分散液中,丙烯酰化透明质酸的最终质量体积浓度为3wt%(w/v),将该混合液的pH值调节至7.0,静置充分反应2h,得到交联的颗粒凝胶材料。最终制备得到的颗粒凝胶可用作生物墨水材料,采用其进行生物打印,可以得到图5所示的图案。

[0066] 对比例1

[0067] 采用表面修饰双键的高分子微球的分散液与具有多巯基的交联剂进行交联反应,来制备颗粒凝胶材料。具体如下：

[0068] 1) 合成表面具有双键的高分子微球：

[0069] 同实施例1步骤1)；

[0070] 2) 制备颗粒凝胶：

[0071] 基本同实施例1步骤3),区别仅在于将实施例1步骤3)中的丙烯酰化透明质酸替换为制备例2制备得到的巯基化透明质酸,将实施例1步骤3)中的表面修饰巯基的高分子微球替换为前述步骤1)制备得到的表面具有双键的高分子微球。

[0072] 将实施例1、对比例1得到的颗粒凝胶材料在室温下分别放入印度墨水(商购,品牌为PHYGENE)中浸渍1h,墨水颗粒的粒径为 $10^{-7} \sim 10^{-5}$ m;随后取出两种颗粒凝胶材料,用蒸馏水冲洗后,观察墨水颗粒在两种颗粒凝胶内部的扩散情况,结果如图5所示,其中实施例1(图中记为颗粒凝胶B)的如图6的上图所示,对比例1(图中记为颗粒凝胶A)的如图6的下图所示。

[0073] 可以看出,对比例1(颗粒凝胶A)仍然具有一定的透明度,而实施例1(颗粒凝胶B)已经完全被墨汁浸透。表明墨水在对比例1的颗粒凝胶A内部的扩散速度远远小于实施例1的颗粒凝胶B的。这是由于颗粒凝胶A的交联剂为巯基化高分子,而巯基化高分子在交联微球形成颗粒凝胶的同时,其发生氧化自交联,会形成胶块堵塞颗粒凝胶的孔隙,导致墨汁无法短时间内快速扩散到凝胶颗粒内部。最终表现为颗粒凝胶A在墨水浸渍后具有一定的透明度,而本发明实施例1的颗粒凝胶B的交联剂为多乙烯基高分子,多乙烯基高分子交联微球形成颗粒凝胶,且多乙烯基不会发生自交联,从而获得了一个均匀多孔的颗粒凝胶材料,这种均匀多孔的结构使得墨水能快速扩散到材料内部。

[0074] 将实施例1、对比例1得到的颗粒凝胶材料进行流变测试,对比其成胶时间以及成胶后的模量对比,结果如图7所示。结果表明,对比例1的颗粒凝胶A比实施例1的颗粒凝胶B的成胶效率低,表现为图中达到平衡模量的时间更长。按照理论,颗粒凝胶A与颗粒凝胶B的模量应基本相似,因为两者的凝胶颗粒材料基本相同,交联剂也是改性透明质酸材料。但是实际上,从图中显示对比例1的颗粒凝胶A的模量在持续升高并远高于颗粒凝胶B,这是因为颗粒凝胶A内部形成了凝胶块,而凝胶块的模量大于颗粒凝胶的。这反映了颗粒凝胶A中的部分孔隙被堵塞,即形成了部分凝胶块,而实施例1的颗粒凝胶B的交联剂为多乙烯基高分子,多乙烯基高分子交联微球形成颗粒凝胶的同时,多乙烯基不会发生自交联,从而获得了一个均匀多孔的颗粒凝胶材料,使得颗粒凝胶B材料内部没有堵塞,形成均匀的颗粒,内部存在一致的孔隙,进而表现为其模量比颗粒凝胶A低。

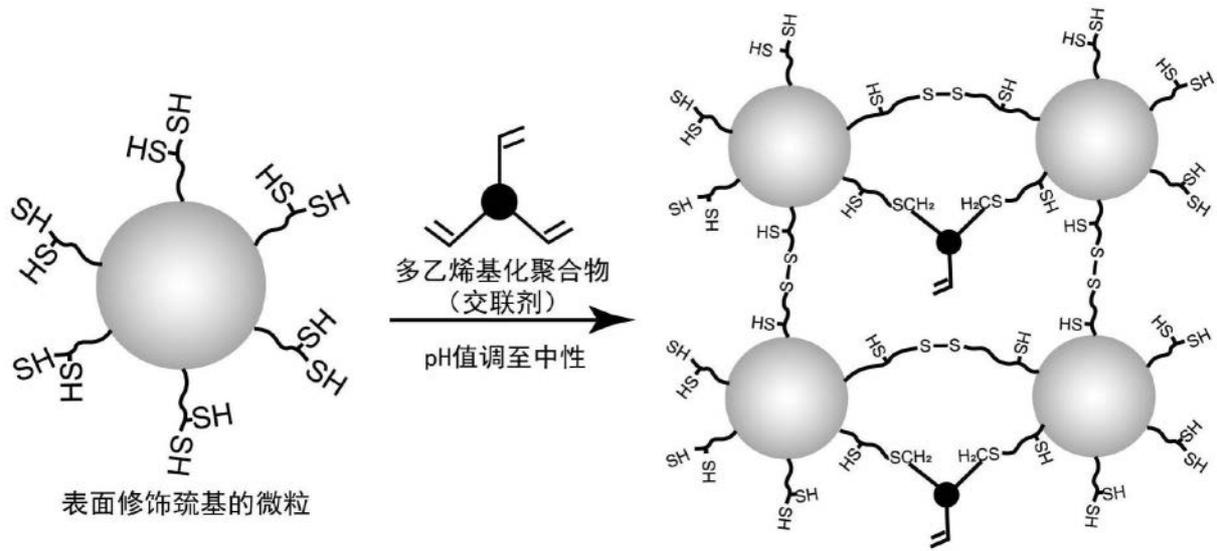


图1

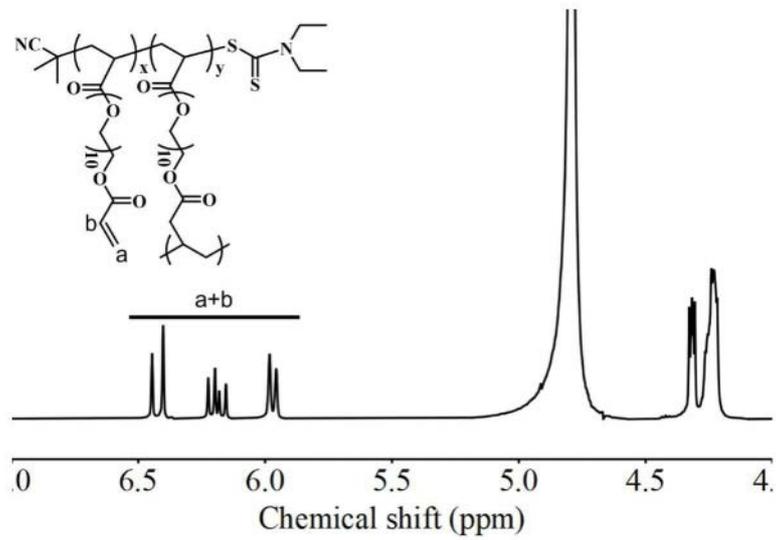


图2

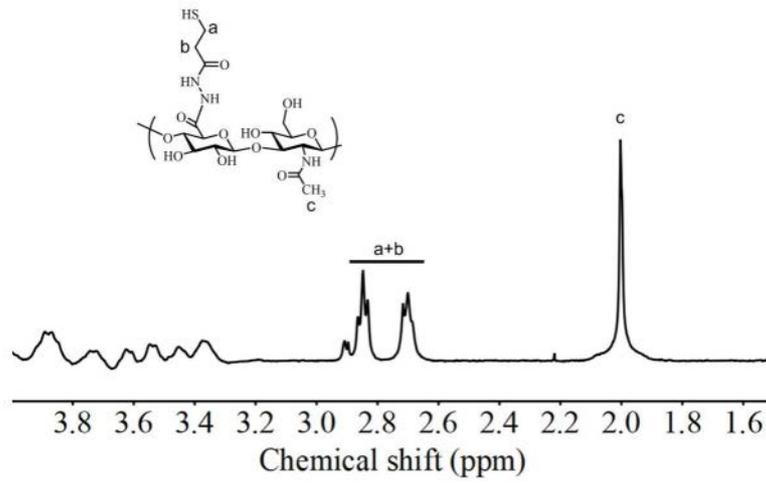


图3

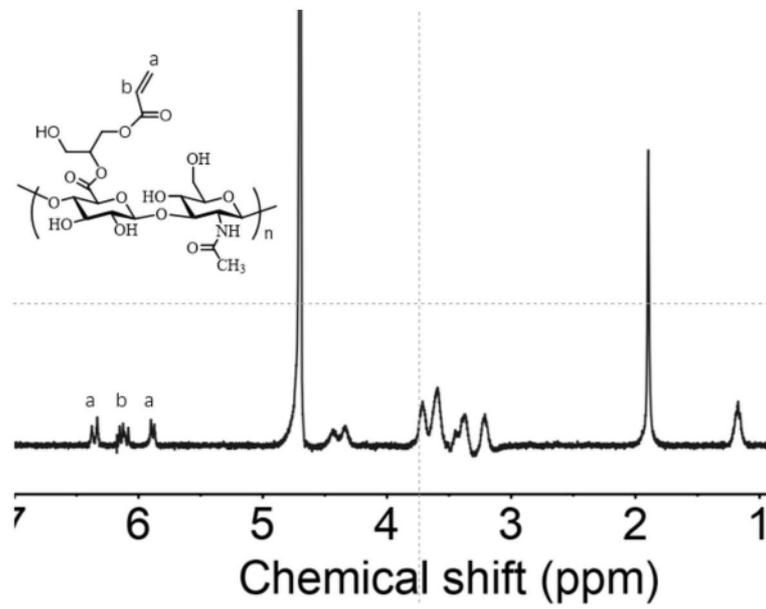


图4

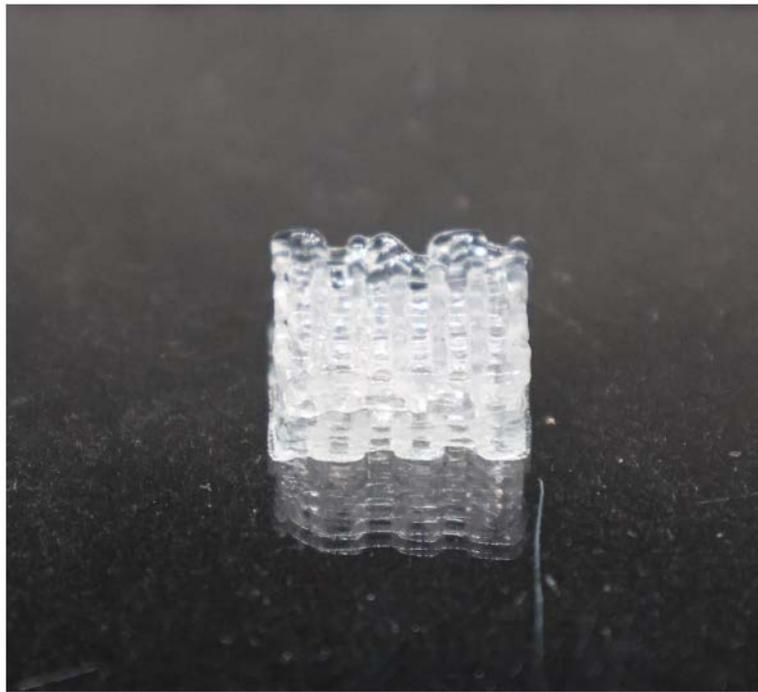


图5

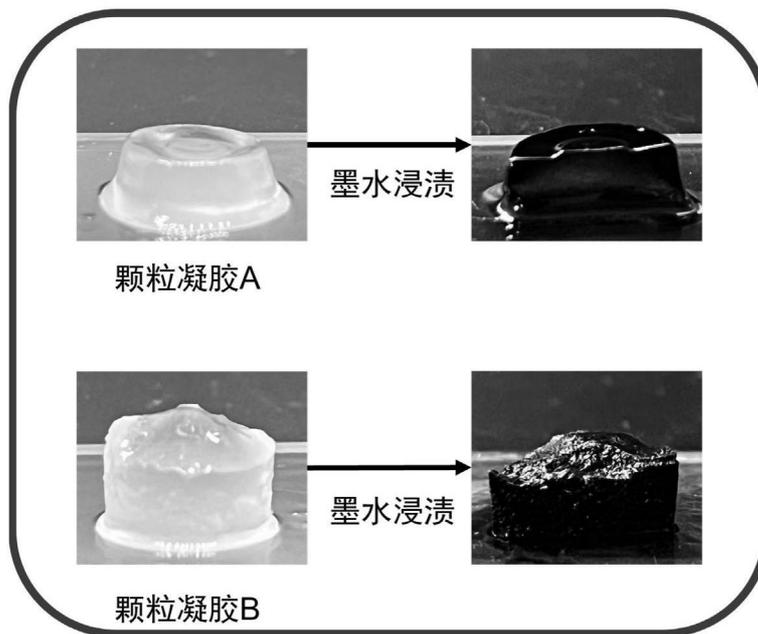


图6

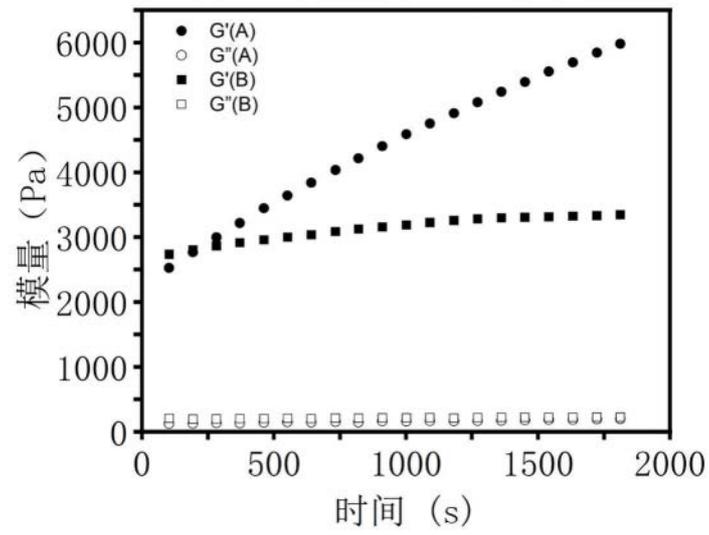


图7