



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113577393 A

(43) 申请公布日 2021.11.02

(21) 申请号 202110992157.7

B33Y 70/10 (2020.01)

(22) 申请日 2021.08.27

(71) 申请人 北京科健生物技术有限公司

地址 100085 北京市海淀区上地三街9号C座6层C703

(72) 发明人 李智峰 黄子容 李湘杰 苟元彬 任芳

(74) 专利代理机构 北京正理专利代理有限公司
11257

代理人 高东丽

(51) Int. Cl.

A61L 27/36 (2006.01)

A61L 27/18 (2006.01)

A61L 27/56 (2006.01)

A61L 27/58 (2006.01)

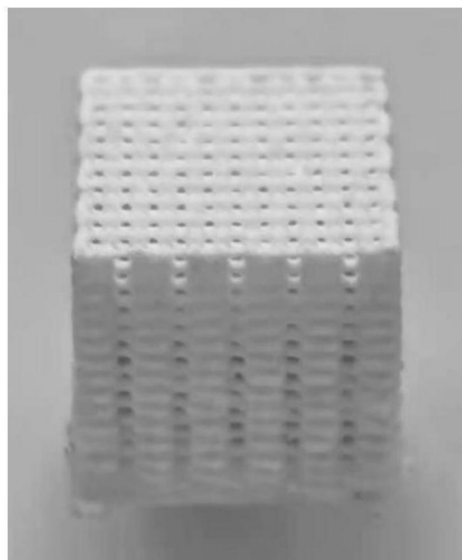
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

一种骨修复材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开一种骨修复材料,其原料包括由骨粉、脱钙骨基质和可生物降解聚合物;其中,所述骨粉、脱钙骨基质和可生物降解聚合物的质量比为70~75:5~20:10~20。该骨修复材料具有与天然松质骨类似的疏松多孔三维结构;骨粉和脱钙骨基质来源相同,且在骨修复材料中的均匀分布,保证了骨修复材料的生物活性和生物相容性;同时,该骨修复材料力学性能优异,其压缩强度可达47.3MPa,压缩模量可达0.4GPa,为骨填充修复中提供细胞所需的生长空间和营养物质的传输通道。因此,由该骨修复材料制作的植入生物支架具有优异的促进骨修复再生能力,应用前景广阔。



1. 一种骨修复材料,其特征在于,其原料包括由骨粉、脱钙骨基质和可生物降解聚合物;

其中,所述骨粉、脱钙骨基质和可生物降解聚合物的质量比为70~75:5~20:10~20;所述骨粉和脱钙骨基质的来源相同。

2. 根据权利要求1所述的骨修复材料,其特征在于,所述骨粉和脱钙骨基质皆来自同种异体骨、猪骨或牛骨;

优选地,所述骨粉和脱钙骨基质皆来自同种异体皮质骨。

3. 根据权利要求1所述的骨修复材料,其特征在于,所述骨修复材料表面暴露有骨粉和脱钙骨基质。

4. 根据权利要求1所述的骨修复材料,其特征在于,所述骨粉和脱钙骨基质的粒径为10~75 μm ;优选地,所述骨粉和脱钙骨基质的粒径为10~50 μm 。

5. 根据权利要求1所述的骨修复材料,其特征在于,所述可生物降解聚合物选自聚乙丙交酯、聚己内酯、聚丙交酯、聚羟基脂肪酸酯中的一种或几种。

6. 根据权利要求1所述的骨修复材料,其特征在于,所述脱钙骨基质的制备过程如下:将骨块磨成粉状,进行脱脂、灭活病毒、脱除杂蛋白、脱钙处理后,纯化水清洗至pH为中性,低压冷冻干燥,得脱钙骨基质。

7. 一种如权利要求1-6任一所述骨修复材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1. 制备骨粉和脱钙骨基质,将骨粉、脱钙骨基质和可生物降解聚合物溶于1,4-二氧六环中,混匀得3D打印材料;

S2. 使用3D打印设备进行低温沉积打印,打印完成后,冷冻干燥,置于二氯甲烷中浸泡,然后超声清洗,灭菌后得骨修复材料。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述3D打印设备的参数设置为:喷头温度为16.5~18 $^{\circ}\text{C}$,喷头直径为200~600 μm ,平台温度为-30 $^{\circ}\text{C}$,丝间距为0.5~1.5mm。

9. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,S2中置于二氯甲烷中浸泡是在提前预冷至-10~-20 $^{\circ}\text{C}$;

优选地,灭菌方式为伽马射线,伽马射线的辐照剂量控制在25~30kGy。

10. 一种如权利要求1-6任一所述骨修复材料在制作植入生物支架方面的应用。

一种骨修复材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及生物材料领域。更具体地,涉及一种复合骨修复材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 在骨填充修复材料的选择中,自体骨移植由于不存在免疫排异反应,生物相容性好,骨诱导及骨传导能力均较强,而被公认为“金标准”。但另一方面,临床应用中自体骨的供骨量有限,术后易发生供区不良反应和神经损伤等问题。

[0003] 同种异体骨和异种骨由于有与自体骨相似的组织构造、生物力学性能,并具有一定的骨诱导和骨传导能力,且相对于自体骨,获取充分,在临床上得到广泛的应用,但是存在材料较难获得、价格不菲等问题。异种骨的来源较为丰富,但是从骨的三维结构和组成成份及骨修复能力来看,不及自体骨和同种异体骨。人工骨由于来源不受限制,可以制备成任意形状、方便应用等优点,近年来得到了广泛的研究,与取自于天然骨材料不同的是,人工骨材料的骨诱导、骨传导能力和生物相容性不及前者,因此大多会复合有骨生长因子或种子细胞等。

[0004] 天然的骨组织根据内部结构不同分为为松质骨和皮质骨两种类型。松质骨具有天然疏松多孔性结构,主要存在于关节头和脊柱椎体内部,比例较少,但因其结构优势,在临床上对各类骨缺损修复均具有良好的修复再生能力。皮质骨存在于四肢骨干等部位,比例较大,虽然其组成成分与松质骨相同,骨活性因子含量高,但是由于结构非常致密,降解非常缓慢,临床上仅用于某些骨缺损的辅助加固支持,应用非常有限。因此有大量的皮质骨类材料得不到充分的应用。

[0005] 目前有多种技术用于将天然的骨粉(主要是皮质骨来源),采用各类加工方法,制备出可以应用于临床的材料。3D打印成型与冷冻干燥法、热致相分离法、粒子致孔法等传统组织工程多孔支架制备方法相比,在支架外形、孔隙率和孔连通率等方面具有可以精确调控的优势,因此逐渐被广泛研究和应用。专利CN 107469153A将牛松质骨或猪肱骨粉置于正丁醇溶液中搅拌、烘干,与聚乳酸或聚乳酸-羟基乙酸共聚物、纳米磷酸钙或磷酸钙纤维、增韧剂混合;通过熔融3D打印成人体或动物体的骨骼结构。配方中骨粉含量占比为10%-20%,含量较低,可能并没有将骨粉的有益作用发挥到最大,此外高温熔融的打印方式可能会使骨粉中的胶原蛋白发生变性,大大减弱了骨粉的生物活性和促进组织再生修复的能力。因此有研究者尝试以骨粉为配方主体,使用生物相容性良好的黏结剂与骨粉混合后,3D打印成支架,用于骨组织修复再生。专利CN 106730009A制备的支架主体由自体骨粉和自体骨胶构成,并且在表面沉积了纳米磷酸钙涂层,以及在支架孔隙中填充自体骨胶,但自体来源非常有限,只能为供者自体应用,不具备广泛推广应用价值。专利CN 105903078A以同种异体骨或异种骨于冷冻研磨机低温研磨后与胶原蛋白等溶液混合制得打印材料,通过3D打印制备成支架后,在京尼平溶液中进行后处理提高支架的力学性能。但是申请人发现以类似于胶原蛋白等的水溶性天然高分子作为黏结剂制备的支架,其力学强度一般较差,使得

支架在组织修复再生中降解过快而崩塌,无法为骨缺损处细胞提供足够的生长空间和营养物质的传输通道。

[0006] 因此,需要提供一种既具有足够的骨粉含量以满足生物活性,又具有优异力学强度的骨修复材料。

发明内容

[0007] 本发明的一个目的在于提供一种骨修复材料,该骨修复材料中骨粉的含量高,配合相同骨组织来源的脱钙骨基质(DBM),能够保证骨修复材料的生物活性和生物相容性;可生物降解聚合物则提高了骨修复材料的力学性能。

[0008] 本发明的另一个目的在于提供一种骨修复材料的制备方法,该方法利用3D低温沉积打印制备近似于人体松质骨结构的疏松多孔性三维网架,同时较好保留了骨修复材料的生物活性。

[0009] 本发明的又一个目的在于提供一种骨修复材料的应用。

[0010] 为达到上述目的,本发明采用下述技术方案:

[0011] 一种骨修复材料,其原料包括由骨粉、脱钙骨基质(DBM)和可生物降解聚合物;

[0012] 其中,所述骨粉、脱钙骨基质(DBM)和可生物降解聚合物的质量比为65~75:5~25:10~20;

[0013] 所述骨粉和脱钙骨基质(DBM)的来源相同。

[0014] 优选地,所述骨粉、脱钙骨基质(DBM)和可生物降解聚合物的质量比为70~75:5~20:10~20。

[0015] 本发明中骨修复材料以天然骨组织为主体材料,其含量(骨粉+脱钙骨基质(DBM))高达80%-90%,孔连通率为100%,能够保证骨修复材料的生物活性,具有优异的骨诱导和骨传导能力;加入生物相容性良好的可生物降解聚合物将骨粉粘结成型,使得制备的骨修复材料的力学强度优于以胶原蛋白等的水溶性天然高分子为粘结剂的骨修复材料,能够在骨填充修复中提供细胞所需的生长空间和营养物质的传输通道;添加的脱钙骨基质(DBM),以颗粒物的形式分散在骨修复材料中,具有骨诱导活性,在体内骨修复材料降解的过程中不断释放,改善支架周围微环境的生物相容性。

[0016] 骨粉和脱钙骨基质(DBM)的来源相同,进一步提高了骨修复材料的生物相容性和生物活性。

[0017] 优选地,所述骨粉和脱钙骨基质(DBM)皆来自同种异体骨、猪骨或牛骨;

[0018] 优选地,所述骨粉和脱钙骨基质(DBM)皆来自同种异体皮质骨。

[0019] 优选地,所述骨修复材料表面暴露有骨粉和脱钙骨基质(DBM)。暴露的骨粉使得骨修复材料表面具有一定的粗糙度,不仅有利于细胞的贴附与聚集,还有利于快速进行破骨和成骨过程,促进骨组织再生。

[0020] 优选地,所述骨粉和脱钙骨基质(DBM)的粒径为10~75 μm ;优选地,所述骨粉和脱钙骨基质(DBM)的粒径为10~50 μm 。

[0021] 首先选择小于75 μm 骨粉的目的是可实现3D打印,若骨粉粒径过大,容易堵塞打印针头。其次,骨粉粒径越小,越容易吸收降解并发挥成骨作用,本技术方案选择天然骨材料,经过研磨方法可制备的最小粒径范围的骨粉为10~75 μm 。

[0022] 优选地,所述可生物降解聚合物包括但不限于聚乙丙交酯(PLGA)、聚己内酯(PCL)、聚丙交酯(PLA)、聚羟基脂肪酸酯(PHA)等。

[0023] 进一步优选地,所述聚乙丙交酯的丙交酯含量为75%,如PLGA7525,重均分子量为10-30万g/mol,3D打印材料中聚乙丙交酯质量与1,4-二氧六环体积的比值为0.1-0.3g/mL。

[0024] 进一步优选地,所述聚己内酯的重均分子量为4~6万g/mol,3D打印材料中聚己内酯质量与1,4-二氧六环体积的比值为0.2-0.4g/mL。

[0025] 优选地,本发明骨修复材料中添加的骨粉和脱钙骨基质(DBM)的制备过程分别如下:

[0026] 骨粉:将同种骨或异体骨来源的皮质骨研磨成粉状,10%双氧水中脱脂72小时,纯化水清洗干净,75%乙醇灭活病毒2小时;氯仿:甲醇混合溶液(体积比3:1)脱除骨粉中杂蛋白4小时,再用75%乙醇和蒸馏水交替清洗,去除氯仿和甲醇,10pa条件下冷冻干燥16小时,获得部分脱蛋白的皮质骨骨粉,其主要成分为天然骨羟基磷灰石与骨胶原。

[0027] 脱钙骨基质(DBM):将骨块磨成粉状,进行脱脂、灭活病毒、脱除杂蛋白、脱钙处理后,纯化水清洗至pH为中性,低压冷冻干燥,得脱钙骨基质。

[0028] 脱钙骨基质(DBM)的一种可能的实施过程为:将同种骨或异体骨来源的皮质骨研磨成粉状,10%双氧水中脱脂72小时,纯化水清洗干净,75%乙醇灭活病毒2小时;氯仿:甲醇混合溶液(体积比3:1)脱除骨粉中杂蛋白4小时,75%乙醇和蒸馏水交替清洗,去除氯仿和甲醇,0.6M盐酸在4℃条件下脱钙24小时,纯化水清洗至pH为中性,10pa条件下冷冻干燥16小时,获得脱钙骨基质(DBM),其主要成分为骨胶原,并含有微量天然骨活性组分。

[0029] 本发明另一方面提供了上述骨修复材料的制备方法,具体包括如下过程:

[0030] S1.制备骨粉和脱钙骨基质(DBM),将骨粉、脱钙骨基质(DBM)和可生物降解聚合物溶于1,4-二氧六环中,混匀得3D打印材料;

[0031] S2.使用3D打印设备进行低温沉积打印,打印完成后,冷冻干燥,置于二氯甲烷中浸泡,然后超声清洗,灭菌后得骨修复材料。

[0032] 优选地,所述3D打印设备的参数设置为:喷头温度为16.5~18℃,喷头直径为200~600μm,平台温度为-30℃,丝间距为0.5~1.5mm;

[0033] 本发明提供的骨修复材料的制备过程采用的是低温沉积3D打印技术,相比高温环境,较好保留了骨修复材料的生物活性;同时,3D打印技术使骨修复材料具有良好的加工性能和宏、微观形貌的可调性。

[0034] 由于1,4-二氧六环完全溶解可降解聚合物,不溶解骨粉和脱钙骨基质(DBM),导致3D打印材料经过冷冻干燥去除溶剂后,材料表面及内部宏观孔隙的表面形成一定厚度的可降解聚合物,完全包裹了骨粉和脱钙骨基质(DBM)。通过控制在二氯甲烷中浸泡的时间和温度,去除孔隙表面层聚合物,致使骨粉和脱钙骨基质(DBM)在材料表面和内部孔隙表面部分暴露,可在植入后快速发挥成骨修复作用。

[0035] 二氯甲烷中浸泡过程具体为:将干燥后的材料置于提前预冷至-10~-20℃的二氯甲烷中浸泡10~15min,同时抽真空使得二氯甲烷由材料表面向内部渗透,然后离心除去多余二氯甲烷,置于真空烘箱中烘干,完全除去二氯甲烷。

[0036] 超声清洗过程可以使用无水乙醇和纯化水反复多次浸泡超声清洗,以除去残留的二氯甲烷溶剂。

[0037] 因伽马射线无有害物质残留,可作为灭菌方式,但是由于伽马射线可降低材料的力学性能,需对射线辐照剂量严格控制在25~30kGy范围内,减小对支架力学的影响。

[0038] 本发明又一方面提供了上述骨修复材料在制作植入生物支架方面的应用。本发明中骨修复材料兼具良好的生物活性和力学性能,在制作植入生物支架方面具有良好的应用前景。

[0039] 本发明的有益效果如下:

[0040] 本发明中骨修复材料的原料以骨粉为主体、可生物降解聚合物作为粘结剂,添加有与骨粉来源相同的脱钙骨基质(DBM),且制备过程中采用了3D低温沉积打印技术,得到的骨修复材料具有与松质骨块类似的疏松多孔三维结构,孔隙率约为80%,通孔率为100%;且骨粉和脱钙骨基质(DBM)在骨修复材料中的均匀分布并镶嵌于材料表面和内部孔隙表面,保证了骨修复材料的生物活性和生物相容性;又提高了骨修复材料力学性能,其压缩强度可达47.3MPa,压缩模量可达0.4GPa,为骨填充修复中提供细胞所需的生长空间和营养物质的传输通道。因此,由该骨修复材料制作的植入生物支架具有优异的促进骨修复再生能力,应用前景广阔。

附图说明

[0041] 下面结合附图对本发明的具体实施方式作进一步详细的说明。

[0042] 图1示出测试例1中立方体形状的骨修复支架照片。

[0043] 图2示出测试例1中立方体形状的骨修复支架放大25倍的照片。

[0044] 图3示出测试例1中立方体形状的骨修复支架放大2000倍的照片。

[0045] 图4示出测试例2中圆柱体骨修复支架的茜素红染色结果。

[0046] 图5示出测试例3中圆柱体骨修复支架的体外降解照片。

[0047] 图6示出测试例3中圆柱体骨修复支架在体外降解8周后的扫描电子显微镜照片。

[0048] 图7示出测试例4中体内动物试验的组织切片结果。

具体实施方式

[0049] 为了更清楚地说明本发明,下面结合优选实施例和附图对本发明做进一步的说明。附图中相似的部件以相同的附图标记进行表示。本领域技术人员应当理解,下面所具体描述的内容是说明性的而非限制性的,不应以此限制本发明的保护范围。

[0050] 实施例1

[0051] 制备骨修复材料过程如下:

[0052] (1) 制备骨粉:将同种异体皮质骨浸入液氮,取出后放入粉碎机中粉碎,研磨成粉状,10%双氧水中脱脂72小时,纯化水清洗干净,75%乙醇灭活病毒2小时;氯仿:甲醇混合溶液(体积比3:1)脱除骨粉中杂蛋白4小时,再用75%乙醇和蒸馏水交替清洗,去除氯仿和甲醇,10pa条件下冷冻干燥16小时,筛网筛选粒径为10-75微米的同种异体皮质骨粉备用。

[0053] (2) 脱钙骨基质(DBM):将同种异体皮质骨研磨成粉状,10%双氧水中脱脂72小时,纯化水清洗干净,75%乙醇灭活病毒2小时;氯仿:甲醇混合溶液(体积比3:1)脱除骨粉中杂蛋白4小时,75%乙醇和蒸馏水交替清洗,去除氯仿和甲醇,0.6M盐酸在4℃条件下脱钙24小时,纯化水清洗至pH为中性,10pa条件下冷冻干燥16小时,筛网筛选粒径为10-75微米的脱

钙骨基质 (DBM) 备用。

[0054] (3) 以1,4-二氧六环为溶剂,在室温条件下将同种异体皮质骨粉、同种异体脱钙骨基质 (DBM)、PLGA7525 (丙交酯含量75mol%,重均分子量10万g/mol) 按照质量百分比为70%、10%和20%的比例充分混合均匀,PLGA质量和1,4-二氧六环体积的比值为0.1g/mL,得到3D打印材料。

[0055] (4) 将3D打印材料加入低温沉积3D打印机,输入3D打印参数为:喷头温度18℃,喷头直径400微米,平台温度为-30℃,丝间距为0.8mm,并开始材料的打印。

[0056] (5) 将步骤(4)打印的材料放入冷冻干燥机内干燥3天。

[0057] (6) 将步骤(5)得到的材料放入提前-20℃预冷的二氯甲烷中浸泡10min,同时抽真空使得二氯甲烷进入材料内部,后将其移入离心机中,1000rpm离心3min,去除材料内外多余的二氯甲烷溶剂,而后放入37℃真空烘箱中烘干。

[0058] (7) 将步骤(6)得到的支架用无水乙醇浸泡超声清洗3次,用纯化水反复浸泡超声清洗5次后,冷冻干燥2天。

[0059] (8) 密封包装后用25kGy伽马射线灭菌,得骨修复材料。

[0060] 测试例1

[0061] 按照实施例1中提供的制备方法制备得到具有特定形状的骨修复支架,骨修复支架的材料即实施例1中的骨修复材料。

[0062] 对骨修复支架进行表征和性能测试,包括孔隙结构、力学性能、支架中同种异体皮质骨粉分布、体外降解实验、体内动物实验等。

[0063] 制得的3D打印立方体形状的同种异体骨修复支架,肉眼观察其结构规整(见图1),通过扫描电子显微镜观察表面形貌(见图2、图3),可以发现大孔孔隙平均直径为380μm,支架表面有部分骨粉暴露。以无水乙醇作为置换液体,利用液体置换法测量出支架的孔隙率约为80%。利用micro-CT成像检测支架孔连通率,为100%。支架测得压缩强度为47.3MPa,压缩模量为0.4GPa。

[0064] 测试例2

[0065] 同种异体皮质骨粉中的钙盐可以通过茜素红染色产生橘红色沉积,通过此种办法可以观察支架中骨粉分布。对直径5mm×高度1mm的圆柱体骨修复支架的茜素红染色结果(见图4)显示支架的各部位都被均匀染成橘红色,证明高比例骨粉在支架成型过程中未发生沉降且在支架中均匀分布。

[0066] 测试例3

[0067] 体外降解实验:按照实施例1的方法制备直径5mm×高度1mm的圆柱体3D打印同种异体骨修复支架,将其放入装有无菌PBS的密闭容器中,使材料完全被液体浸没,37℃振荡孵育,每天更换一次PBS溶液。在第4周、第8周时,将支架捞出,用纯化水反复冲洗浸泡后,放入真空干燥箱中40℃干燥72h。

[0068] 支架宏观照片(见图5)结果显示,在降解第4周时,支架仍能够维持基本的宏观三维结构和大孔孔隙,在降解第8周时,支架降解速度逐渐加快,力学性能逐渐减弱,扫描电子显微镜结果(见图6)显示支架降解明显。

[0069] 测试例4

[0070] 体内动物实验:

[0071] A组:按照实施例1的方法制备直径5mm×高度1mm的圆柱体3D打印同种异体骨修复支架,为实验组;B组:未进行实施例1步骤6表面处理操作的骨修复支架;

[0072] 以雌性5-6周龄SD大鼠为实验动物,在颅骨构建直径为5mm的缺损,并将支架植入缺损中,动物饲养至2、4、8、12、26周后处死。

[0073] 观察发现在第26周时,动物无明显不良反应,缺损处无明显的炎症反应,组织切片HE染色(见图7),结果显示A组支架中有较多新生骨样组织生成,与B组相比,新生骨样组织面积有显著性差异($P < 0.5$)。此外,发现A组缺损处残存的支架材料要少于B组,这为新生成的骨组织提供了更充分的生长空间,不会阻碍新生骨组织生长。B组中骨修复支架表面分布有一层可生物降解聚合物,不利于骨修复支架与周围组织的相容,影响骨样组织的生长。

[0074] 实施例2

[0075] 制备骨修复材料过程如下:

[0076] (1) 骨粉:将同种异体皮质骨浸入液氮,取出后放入粉碎机中粉碎,研磨成骨粉,10%双氧水中脱脂72小时,纯化水清洗干净,75%乙醇灭活病毒2小时;氯仿:甲醇混合溶液(体积比3:1)脱除骨粉中杂蛋白4小时,再用75%乙醇和蒸馏水交替清洗,去除氯仿和甲醇,10pa条件下冷冻干燥16小时,筛网筛选粒径为10-75微米的同种异体皮质骨粉备用。

[0077] (2) 脱钙骨基质(DBM):将同种异体皮质骨研磨成骨粉,10%双氧水中脱脂72小时,纯化水清洗干净,75%乙醇灭活病毒2小时;氯仿:甲醇混合溶液(体积比3:1)脱除骨粉中杂蛋白4小时,75%乙醇和蒸馏水交替清洗,去除氯仿和甲醇,0.6M盐酸在4℃条件下脱钙24小时,纯化水清洗至pH为中性,10pa条件下冷冻干燥16小时,筛网筛选粒径为10-75微米的脱钙骨基质(DBM)备用。

[0078] (3) 以1,4-二氧六环为溶剂,在室温条件下将同种异体皮质骨粉、PCL(分子量4.5万g/mol)、同种异体脱钙骨基质(DBM)按照质量百分比为70%、10%和20%,充分混合均匀,PCL质量与1,4-二氧六环体积比值为0.3g/mL,得到3D打印材料;

[0079] (4) 将3D打印材料加入低温沉积3D打印机,输入3D打印参数为:喷头温度18℃,喷头直径600微米,平台温度为-30℃,丝间距为1.2mm,并开始材料的打印;

[0080] (5) 将步骤(4)打印的材料放入冷冻干燥机内干燥3天;

[0081] (6) 将步骤(5)得到的材料放入提前-20℃预冷的二氯甲烷中浸泡15min,同时抽真空使得二氯甲烷进入支架内部,后将其移入离心机中,1000rpm离心3min,去除材料内外多余的二氯甲烷溶剂,而后放入37℃真空烘箱中烘干;

[0082] (7) 将步骤(6)得到的材料用无水乙醇浸泡超声清洗3次,用纯化水反复浸泡超声清洗5次后,冷冻干燥2天;

[0083] (8) 密封包装后用25kGy伽马射线灭菌。

[0084] 支架测得压缩强度为14.4MPa,压缩模量为0.12GPa。

[0085] 显然,本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定,对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动,这里无法对所有的实施方式予以穷举,凡是属于本发明的技术方案所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之列。

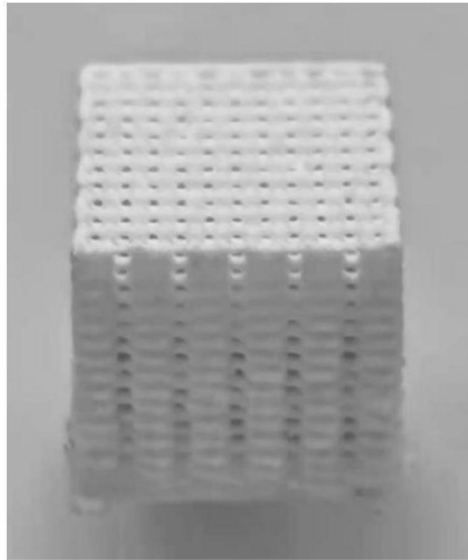


图1

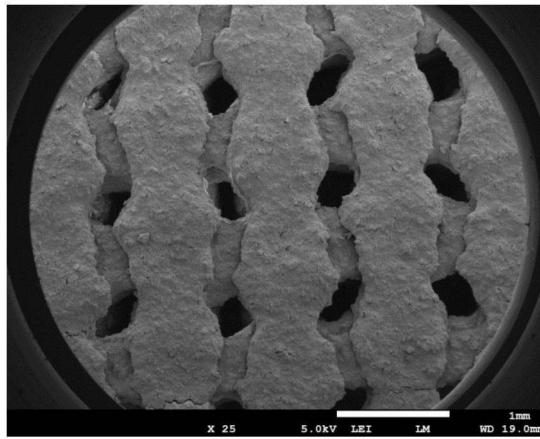


图2

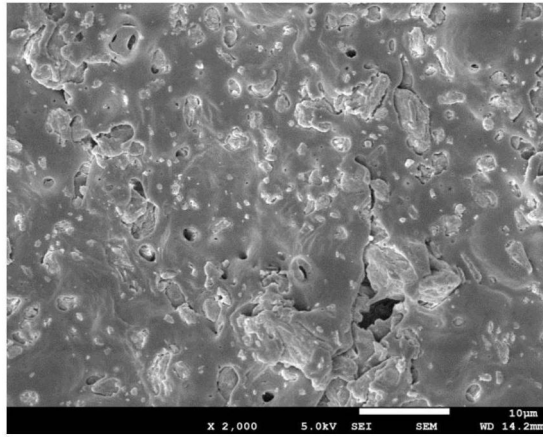


图3

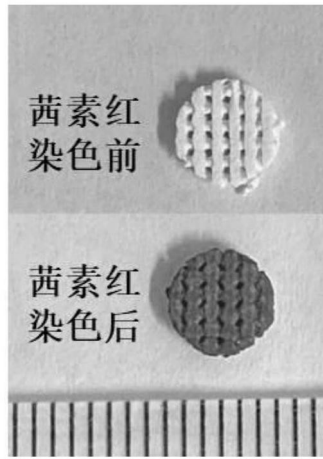


图4

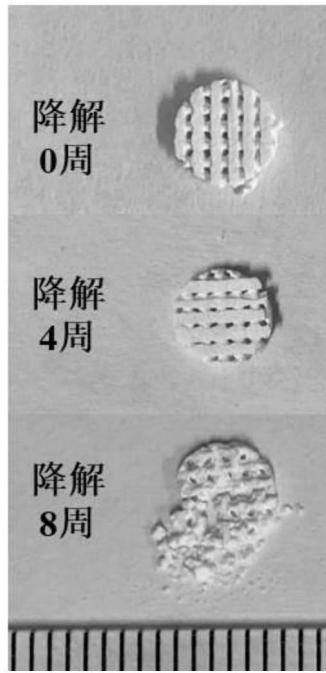


图5

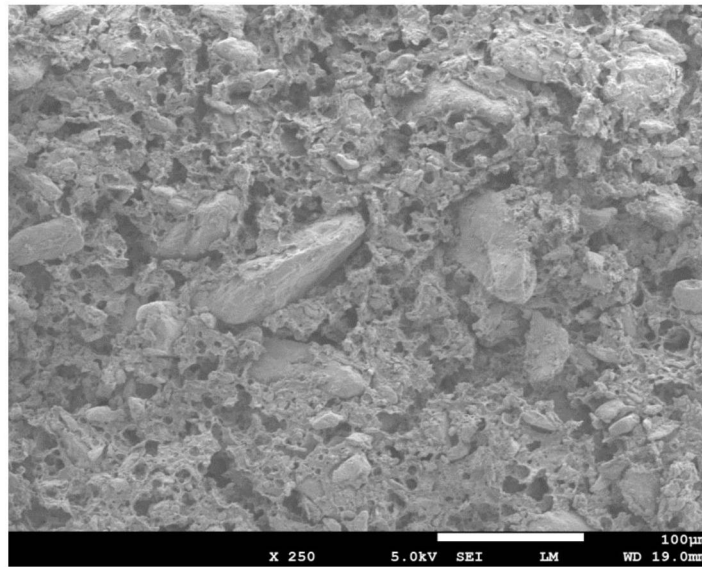


图6

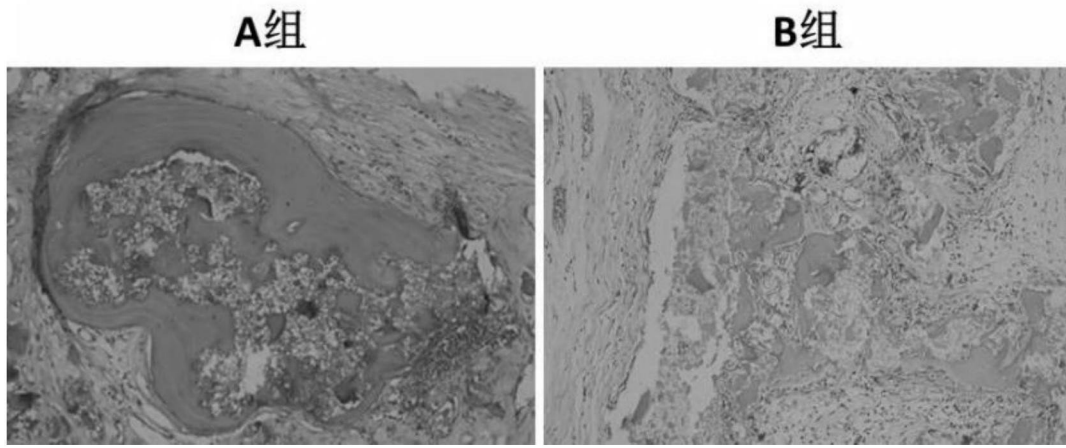


图7