(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108452375 B
(45)授权公告日 2021.03.05

(21)申请号 201810521888.1

(22)申请日 2018.05.25

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108452375 A

(43)申请公布日 2018.08.28

(73)专利权人 广州贝奥吉因生物科技有限公司
地址 510663 广东省广州市广州高新技术产业开发区瑞泰路2号自编(1)栋C栋厂房第二层

(72)发明人 郭瑞 蓝咏 冯龙宝 朱麒宇 刘玉 李丹 毛宇

(74)专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司 44202
代理人 宋静娜 郝传鑫

(51)Int.Cl.
A61L 27/22(2006.01)
A61L 27/18(2006.01)
A61L 27/08(2006.01) (续)

(56)对比文件
CN 104815351 A,2015.08.05
CN 103980682 A,2014.08.13
CN 104399119 A,2015.03.11
CN 105903071 A,2016.08.31
CN 107551320 A,2018.01.09
CN 107663377 A,2018.02.06
WO 2015/195483 A2,2015.12.23
WO 2018/085936 A1,2018.05.17
Xuan Zhou 等.3D bioprinted graphene oxide-incorporated matrix for promoting chondrogenic differentiation of human bone marrow mesenchymal stem cells.《Carbon》.2017,第116卷615-624.
房子琛.明胶接枝PCL共聚物的合成与性质研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2013,(第5期),B016-146.
Feng Yakai(冯亚凯)等.Synthesis and Characterization of Degraded Gelatin Grafted Poly(ε-caprolactone) Copolymers.《Transactions of Tianjin University》.2013,第19卷182-187.

审查员 王田

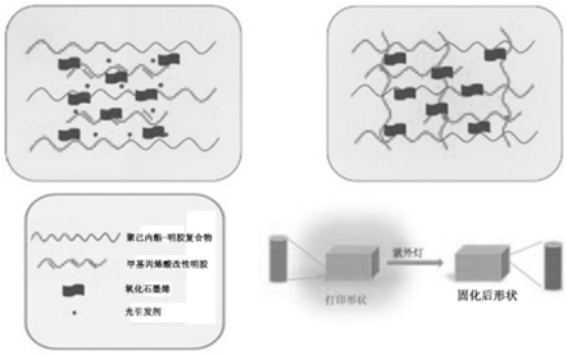
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54)发明名称

一种3D打印的氧化石墨烯导电水凝胶及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开一种3D打印的氧化石墨烯导电水凝胶的制备方法,包括如下步骤:(1)制备打印墨水:将聚己内酯-明胶复合物、甲基丙烯酸改性明胶、氧化石墨烯和光引发剂加入去离子水中,混合均匀,制得打印墨水,保存待用;(2)设计与载入3D模型:用3DS Max软件设计模型,将所述模型导入3D打印机控制软件,切片处理并设计内部的打印结构;(3)3D打印制备:将步骤(1)制得的打印墨水转移至3D打印机的挤出筒内,打印制得氧化石墨烯导电水凝胶初品,然后立即用紫外线照射固化,即得所述氧化石墨烯导电水凝胶。本发明实现了内部精细结构和外部结构可控的导电水凝胶的制备,本导电水凝胶的孔隙率高、韧性、弹性好,具有较好的生物相容性和导电性。



CN 108452375 B

[转续页]

[接上页]

(51)Int.Cl.

A61L 27/50(2006.01)
A61L 27/52(2006.01)
A61L 27/56(2006.01)
B33Y 10/00(2015.01)
B33Y 70/10(2020.01)
B33Y 80/00(2015.01)

1.一种3D打印的氧化石墨烯导电水凝胶的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1)制备打印墨水:将聚己内酯-明胶复合物、甲基丙烯酸改性明胶、氧化石墨烯和光引发剂加入去离子水中,混合均匀,制得打印墨水,保存待用;

(2)设计与载入3D模型:用3DS Max软件设计模型,将所述模型导入3D打印机控制软件,切片处理并设计内部的打印结构;

(3)3D打印制备:将步骤(1)制得的打印墨水转移至3D打印机的挤出筒内,打印制得氧化石墨烯导电水凝胶初品,然后立即用紫外线照射固化,即得所述氧化石墨烯导电水凝胶;

所述打印墨水的原料组分的质量体积浓度为:聚己内酯-明胶复合物0.05～0.1g/mL、甲基丙烯酸改性明胶0.03～0.05g/mL、氧化石墨烯0.05～0.3mg/mL和光引发剂0.2～1mg/mL;

所述步骤(3)中3D打印的打印温度为26℃,打印速度为10～15mm/s,打印压强为0.4～0.8kPa,打印平台的温度为30℃,打印喷头直径为0.25～0.4mm。

2.如权利要求1所述的氧化石墨烯导电水凝胶的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中使用380nm紫外线灯照射固化所述氧化石墨烯导电水凝胶初品,照射时间为3～6min。

3.如权利要求1所述的氧化石墨烯导电水凝胶的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)将制得的打印墨水放在34℃水浴锅中保存待用。

4.如权利要求1所述的氧化石墨烯导电水凝胶的制备方法,其特征在于,所述氧化石墨烯为氧化石墨烯纳米片。

5.如权利要求1～4任一项所述的氧化石墨烯导电水凝胶的制备方法,其特征在于,所述聚己内酯-明胶复合物的制备方法为:将纯化的明胶加入二甲基亚砜中,加热至65℃,配成质量分数为18%的明胶溶液;将聚己内酯与异佛尔酮二异氰酸酯均匀混合并溶解于二甲基亚砜中,得到溶液A;向所述明胶溶液中滴加10～20滴的二月桂酸二丁基锡催化剂后,缓慢滴加所述溶液A,65℃高速搅拌6～7h,反应结束后,将产物转移到氯仿中,再将产物沉淀到正己烷中,真空干燥,得到所述聚己内酯-明胶复合物;所述聚己内酯的分子量为1000～9000;所述聚己内酯与明胶的质量比为1:1,所述明胶溶液与所述溶液A的体积比为1:1,所述聚己内酯与异佛尔酮二异氰酸酯的质量比为30:1。

6.如权利要求1～4任一项所述的氧化石墨烯导电水凝胶的制备方法,其特征在于,所述甲基丙烯酸改性明胶的制备方法为:将2g纯化的明胶溶解于pH＝7～8的PBS溶液中,配成质量分数为10%的明胶溶液;向所述明胶溶液中缓慢滴加0.7～1.0mL的甲基丙烯酸,维持反应温度50℃,高速搅拌4h,反应结束后,向反应体系加入3倍体积的所述PBS溶液,常温透析5天,冷冻干燥,得到所述甲基丙烯酸改性明胶。

7.一种3D打印的氧化石墨烯导电水凝胶,其特征在于,由权利要求1～6任一项所述的制备方法制得。

一种3D打印的氧化石墨烯导电水凝胶及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种水凝胶，尤其涉及一种基于3D打印技术制备的氧化石墨烯导电水凝胶及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 组织工程学是一门涉及生命科学、工程学和材料学等多领域的新兴学科。组织工程的基本原理是：把种子细胞附着在具有良好生物相容性的生物材料上，通过生长因子的刺激和诱导促进种子细胞的增殖和分化，与此同时，生物材料被逐渐降解和吸收，最终形成具有一定功能形态的相应组织和器官，实现组织修复、重建、再生的目标。电刺激可调节细胞的多重功能(如黏附、增殖、迁移和分化)，而导电聚合物由于其独特的导电性可智能地传递细胞电化学信号，被广泛应用于组织工程领域。水凝胶是组织工程支架的一大类材料，具有类似细胞外基质的结构、良好的生物相容性及优越的药物输送载体，在软组织构建与器官再生方面具有良好的应用前景。在外界物理和化学因素如温度、pH值、光、电、磁、声、力和化学物质等的刺激下，某些聚合物水凝胶的自身性质如相、体积、形状、光学、力学、电场、表面积、反应速率以及识别性能等将随之发生变化，同时对外做功，这种对外界环境变化具有刺激响应性的水凝胶成为智能水凝胶。智能水凝胶是集感知、驱动和信息处理于一体，形成类似于生物体、具有智能属性的一类功能材料。近年来，导电水凝胶作为智能水凝胶家族的一员受到人们广泛的关注。目前，对水凝胶的研究主要集中在机械性能和载物性能上，对水凝胶内部精细结构的研究十分缺失，而内部结构的不同会导致水凝胶在机械强度、药物控释及细胞培养等方面存在显著差异。现有制备导电水凝胶的方法常会遇到水凝胶成型速度慢、力学性能差及导电性欠佳等问题。

[0003] 为此，本发明提供一种能用3D打印技术制备的导电水凝胶，一方面实现了导电水凝胶的结构(包括外部结构和内部结构)可控化制备，能根据人体特定组织器官的生理特性进行匹配制备，另一方面提高了水凝胶的导电性，在生物医学上具有广泛的应用价值。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于解决上述现有技术存在的缺点和不足，提供一种3D打印的氧化石墨烯导电水凝胶及其制备方法和应用。

[0005] 为解决其技术问题，本发明所采用的技术方案为：一种3D打印的氧化石墨烯导电水凝胶的制备方法，包括如下步骤：

[0006] (1)制备打印墨水：将聚己内酯-明胶复合物、甲基丙烯酸改性明胶、氧化石墨烯和光引发剂加入去离子水中，混合均匀，制得打印墨水，保存待用；

[0007] (2)设计与载入3D模型：用3DS Max软件设计模型，将所述模型导入3D打印机控制软件，切片处理并设计内部的打印结构；

[0008] (3)3D打印制备：将步骤(1)制得的打印墨水转移至3D打印机的挤出筒内，打印制得氧化石墨烯导电水凝胶初品，然后立即用紫外线照射固化，即得所述氧化石墨烯导电水

凝胶。

[0009] 优选地，所述3D打印机为挤出型生物3D打印机。

[0010] 本发明以聚己内酯-明胶复合物和甲基丙烯酸改性明胶为基料制备导电水凝胶，有效地改善了导电水凝胶的成型速度，且本发明的基料适用于3D打印技术，实现了导电水凝胶的结构可控化制备，制得的导电水凝胶具有良好的生物相容性。聚己内酯-明胶复合物是聚己内酯和明胶的复合产物，具有组织工程支架需要的降解率和生物相容性，解决了单用聚己内酯或单用明胶时所存在的降解和生物相容性问题；甲基丙烯酸改性明胶是用甲基丙烯酸对明胶进行改性后的产物，有效地提升了明胶的理化性能，使其能在正常体温条件下长时间保持凝胶形态。在紫外光和光引发剂的共同作用下，甲基丙烯酸改性明胶会与聚己内酯-明胶复合物发生交联，生成结构稳定、具有良好机械性能及高孔隙率的导电水凝胶。

[0011] 作为本发明所述氧化石墨烯导电水凝胶的制备方法的优选方案，所述打印墨水的原料组分的质量体积浓度为：聚己内酯-明胶复合物0.05～0.1g/mL、甲基丙烯酸改性明胶0.03～0.05g/mL、氧化石墨烯0.05～0.3mg/mL和光引发剂0.2～1mg/mL。本发明人通过创造性劳动获得具有良好打印效果和固化效果的配方，其中，当打印模型的高度大于5mm时，在本发明配方的前提下，选取较高浓度的聚己内酯-明胶复合物；当打印模型的内部结构较精密时，在本发明配方的前提下，选取较高浓度的甲基丙烯酸改性明胶。所述氧化石墨烯的浓度为0.05～0.3mg/mL时，水凝胶的导电性能较好，且毒性较小，不会对人体造成危害。所述光引发剂能调节水凝胶的模量变化，所述光引发剂的浓度为0.2～1mg/mL时，水凝胶的固化效果较好，且不会对人体造成危害。当水凝胶用于软组织时，在本发明配方的前提下，选取较低浓度的光引发剂。

[0012] 作为本发明所述氧化石墨烯导电水凝胶的制备方法的优选方案，所述步骤(3)中3D打印的打印温度为26℃，打印速度为10～15mm/s，打印压强为0.4～0.8kPa，打印平台的温度为30℃，打印喷头直径为0.25～0.4mm。本发明人通过创造性劳动得到适合3D打印制备所述氧化石墨烯导电水凝胶的打印条件，使制得的氧化石墨烯导电水凝胶能够有效地固化成型，并具有精细的内部结构及良好的生物相容性。

[0013] 作为本发明所述氧化石墨烯导电水凝胶的制备方法的优选方案，所述步骤(3)中使用380nm紫外线灯照射固化所述磁共振显影水凝胶初品，照射时间为3～6min。

[0014] 作为本发明所述氧化石墨烯导电水凝胶的制备方法的优选方案，所述步骤(1)将制得的打印墨水放在34℃水浴锅中保存待用。

[0015] 作为本发明所述氧化石墨烯导电水凝胶的制备方法的优选方案，所述氧化石墨烯为氧化石墨烯纳米片。所述氧化石墨烯纳米片是一种优良的导电材料，拥有丰富的官能团，具有优异的载药性能，还能有效提升导电水凝胶的机械性能，增强导电水凝胶的柔韧性。

[0016] 本发明所述的聚己内酯-明胶复合物和甲基丙烯酸改性明胶可采用现有的制备方法制备而得，也可以通过购买等方式得到，本发明对其不作限定，其实施皆在本发明的保护范围之内。

[0017] 优选地，所述聚己内酯-明胶复合物的制备方法为：将纯化的明胶加入二甲基亚砜(DMSO)中，加热至65℃，配成质量分数为18％的明胶溶液；将聚己内酯与异佛尔酮二异氰酸酯均匀混合并溶解于二甲基亚砜中，得到溶液A；向所述明胶溶液中滴加10～20滴的二月桂

酸二丁基锡催化剂后，缓慢滴加所述溶液A，65℃高速搅拌6～7h，反应结束后，将产物转移到氯仿中，再将产物沉淀到正己烷中，真空干燥，得到所述聚己内酯-明胶复合物。优选地，所述聚己内酯的分子量为1000～9000；优选地，所述聚己内酯与明胶的质量比为1:1，所述明胶溶液与所述溶液A的体积比为1:1，所述聚己内酯与异佛尔酮二异氰酸酯的质量比为30:1。

[0018] 优选地，所述甲基丙烯酸改性明胶的制备方法为：将2g纯化的明胶溶解于pH＝7～8的PBS溶液中，配成质量分数为10％的明胶溶液；向所述明胶溶液中缓慢滴加0.7～1.0mL的甲基丙烯酸，维持反应温度50℃，高速搅拌4h，反应结束后，向反应体系加入3倍体积的所述PBS溶液，常温透析5天，冷冻干燥，得到所述甲基丙烯酸改性明胶。优选地，所述PBS溶液的pH＝7.3。

[0019] 本发明还提供一种3D打印的氧化石墨烯导电水凝胶，其由本发明所述的氧化石墨烯导电水凝胶的制备方法制得。

[0020] 本发明所述的氧化石墨烯导电水凝胶具备水凝胶的特性和良好的导电性，可作为组织工程支架应用于组织工程修复领域，尤其是在心肌和神经等组织修复中的应用。

[0021] 与现有技术相比，本发明的有益效果为：本发明的制备方法结合了3D打印技术，能根据人体组织器官的生理特性和理化特性构建个性化的打印模型，实现了内部精细结构和外部结构可控的导电水凝胶的制备，从而实现了组织工程修复方面的个性化有效治疗，匹配不同患者的临床需求。由本发明制备方法制得的氧化石墨烯导电水凝胶在紫外线和光引发剂的作用下能迅速固化定型，孔隙率高，韧性和弹性好，具有较好的生物相容性和导电性，能为细胞的生长提供营养和代谢通道，在神经、肌肉和心肌等特定组织上能为细胞生长提供所需的特殊微环境。

附图说明

[0022] 图1为本发明氧化石墨烯导电水凝胶的交联原理图；

[0023] 图2为本发明实施例1的氧化石墨烯导电水凝胶的外形结构图；

[0024] 图3为本发明实施例2的氧化石墨烯导电水凝胶的外形结构图；

[0025] 图4为本发明氧化石墨烯导电水凝胶的弹性模量测试结果图；

[0026] 图5为本发明实施例1～3的氧化石墨烯导电水凝胶的储能模量测试结果图；

[0027] 图6为本发明实施例1～3的氧化石墨烯导电水凝胶的损耗模量测试结果图；

[0028] 图7为本发明实施例1的氧化石墨烯导电水凝胶的扫描电镜(SEM)图；

[0029] 图8为本发明实施例2的氧化石墨烯导电水凝胶的扫描电镜(SEM)图；

[0030] 图9为本发明实施例3的氧化石墨烯导电水凝胶的扫描电镜(SEM)图；

[0031] 图10为本发明氧化石墨烯导电水凝胶的细胞毒性实验结果图。

具体实施方式

[0032] 本发明实施例的光引发剂为2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮。

[0033] 本发明提供一种聚己内酯-明胶复合物的制备方法，包括如下步骤：

[0034] (1)在烧瓶中加入纯化的明胶和二甲基亚砜中，加热至65℃，配成质量分数为18％的明胶溶液；

[0035] (2)将聚己内酯与异佛尔酮二异氰酸酯均匀混合并溶解于二甲基亚砜中,得到溶液A,聚己内酯与明胶的质量比为1:1,明胶溶液与溶液A的体积比为1:1,聚己内酯与异佛尔酮二异氰酸酯的质量比为30:1,所述聚己内酯的分子量为1000～9000;

[0036] (3)向上述明胶溶液中滴加15滴的二月桂酸二丁基锡催化剂后,缓慢滴加上述溶液A,65℃高速搅拌6.5h,反应结束后,将产物转移到氯仿中,再将产物沉淀到正己烷中,真空干燥,得到所述聚己内酯-明胶复合物。

[0037] 本发明提供一种甲基丙烯酸改性明胶的制备方法,包括如下步骤:

[0038] (1)以pH＝7.3的PBS溶液为溶剂,加入2g纯化的明胶,配制质量分数为10％的明胶溶液;

[0039] (2)量取1.0mL的甲基丙烯酸,缓慢加入步骤(1)的明胶溶液中,维持反应温度50℃,高速搅拌4h,反应结束后,加入3倍体积的pH＝7.3的PBS溶液,常温透析5天,冷冻干燥,得到所述甲基丙烯酸改性明胶。

[0040] 实施例1

[0041] 一种3D打印的氧化石墨烯导电水凝胶的制备方法,包括如下步骤:

[0042] (1)制备打印墨水:以去离子水为溶剂,加入聚己内酯-明胶复合物、甲基丙烯酸改性明胶、氧化石墨烯纳米片和光引发剂,在磁力搅拌下均匀混合,制得打印墨水,放在34℃水浴锅中保存待用;打印墨水的原料组分的质量体积浓度为:聚己内酯-明胶复合物0.05g/mL、甲基丙烯酸改性明胶0.03g/mL、氧化石墨烯纳米片0.05mg/mL和光引发剂0.2mg/mL;

[0043] (2)设计与载入3D模型:针对临床的常见伤患模型,用3DS Max软件进行模型设计,然后将模型导入3D打印机控制软件,切片处理并设计内部的打印结构;

[0044] (3)3D打印制备:将步骤(1)制得的打印墨水转移至打印机挤出筒内,打印机采用挤出型生物3D打印机,设定打印温度为26℃、打印速度为10mm/s、打印压强为0.4kPa及打印平台的温度为30℃,打印喷头直径为0.25mm,打印制得氧化石墨烯导电水凝胶初品,然后立即用380nm紫外线灯照射3min固定初始形状,得到氧化石墨烯导电水凝胶。

[0045] 用马尔文粒度电位仪对本实施例的氧化石墨烯导电水凝胶进行导电率测定,测定三次,取均值。测定结果:本实施例的氧化石墨烯导电水凝胶的电导率为$2.09\pm0.41\times10^{-4}$ S cm^{-1}。

[0046] 实施例2

[0047] 一种3D打印的氧化石墨烯导电水凝胶的制备方法,包括如下步骤:

[0048] (1)制备打印墨水:以去离子水为溶剂,加入聚己内酯-明胶复合物、甲基丙烯酸改性明胶、氧化石墨烯纳米片和光引发剂,在磁力搅拌下均匀混合,制得打印墨水,放在34℃水浴锅中保存待用;打印墨水的原料组分的质量体积浓度为:聚己内酯-明胶复合物0.08g/mL、甲基丙烯酸改性明胶0.04g/mL、氧化石墨烯纳米片0.1mg/mL和光引发剂0.4mg/mL;

[0049] (2)设计与载入3D模型:针对临床的常见伤患模型,用3DS Max软件进行模型设计,然后将模型导入3D打印机控制软件,切片处理并设计内部的打印结构;

[0050] (3)3D打印制备:将步骤(1)制得的打印墨水转移至打印机挤出筒内,打印机采用挤出型生物3D打印机,设定打印温度为26℃、打印速度为12mm/s、打印压强为0.6kPa及打印平台的温度为30℃,打印喷头直径为0.3mm,打印制得氧化石墨烯导电水凝胶初品,然后立即用380nm紫外线灯照射5min固定初始形状,得到氧化石墨烯导电水凝胶。

[0051] 用马尔文粒度电位仪对本实施例的氧化石墨烯导电水凝胶进行导电率测定，测定三次，取均值。测定结果：本实施例的氧化石墨烯导电水凝胶的电导率为$4.55\pm0.19\times10^{-4}$S cm^{-1}。

[0052] 实施例3

[0053] 一种3D打印的氧化石墨烯导电水凝胶的制备方法，包括如下步骤：

[0054] (1)制备打印墨水：以去离子水为溶剂，加入聚己内酯-明胶复合物、甲基丙烯酸改性明胶、氧化石墨烯纳米片和光引发剂，在磁力搅拌下均匀混合，制得打印墨水，放在34℃水浴锅中保存待用；打印墨水的原料组分的质量体积浓度为：聚己内酯-明胶复合物0.1g/mL、甲基丙烯酸改性明胶0.05g/mL、氧化石墨烯纳米片0.3mg/mL和光引发剂1mg/mL；

[0055] (2)设计与载入3D模型：针对临床的常见伤患模型，用3DS Max软件进行模型设计，然后将模型导入3D打印机控制软件，切片处理并设计内部的打印结构；

[0056] (3)3D打印制备：将步骤(1)制得的打印墨水转移至打印机挤出筒内，打印机采用挤出型生物3D打印机，设定打印温度为26℃、打印速度为15mm/s、打印压强为0.8kPa及打印平台的温度为30℃，打印喷头直径为0.4mm，打印制得氧化石墨烯导电水凝胶初品，然后立即用380nm紫外线灯照射6min固定初始形状，得到氧化石墨烯导电水凝胶。

[0057] 用马尔文粒度电位仪对本实施例的氧化石墨烯导电水凝胶进行导电率测定，测定三次，取均值。测定结果：本实施例的氧化石墨烯导电水凝胶的电导率为$1.09\pm0.21\times10^{-3}$S cm^{-1}。

[0058] 图4为本发明制备方法制得的氧化石墨烯导电水凝胶，在不同含量的光引发剂下的弹性模量测试结果图。从图4可看出，本发明的氧化石墨烯导电水凝胶中，光引发剂的含量越高，其机械性能越好，且其柔性降低、刚度上升。

[0059] 对实施例1～3制得的氧化石墨烯导电水凝胶进行机械性能测试，其测试结果详见图5和图6所示。其中，图5为对水凝胶的储能模量测试结果，图中的G'表示储能模量；从图5可看出，实施例1～3的氧化石墨烯导电水凝胶都具有较大的储能模量，尤其是实施例3的氧化石墨烯导电水凝胶；说明本发明实施例制备的水凝胶均具有较好的存储弹性变形能量的能力，其变形后的回弹性能较好。图6为对水凝胶的损耗模量测试结果，图中的G″表示损耗模量。从图5和图6可看出，本发明实施例制备的水凝胶具有良好的机械性能，适用于组织工程修复领域。

[0060] 对实施例1～3制得的氧化石墨烯导电水凝胶进行SEM扫描，图7为实施例1的氧化石墨烯导电水凝胶的扫描电镜图，图8为实施例2的氧化石墨烯导电水凝胶的扫描电镜图，图9为实施例3的氧化石墨烯导电水凝胶的扫描电镜图。

[0061] 从电镜扫描的结果可看出，本发明实施例1～3制备的氧化石墨烯导电水凝胶的内部都具有大量孔洞结构，孔隙率高，且孔洞之间的贯通性高，利于细胞的粘附和生长，也利于营养物质的传输和废物的代谢。

[0062] 对实施例1～3制得的氧化石墨烯导电水凝胶进行细胞毒性实验(采用CCK-8ELISA试剂盒进行毒性分析)：实施例1和实施例2的实验结果如图10所示，实施例3的实验结果与实施例2的接近。从实验结果可看出，实施例1～3制得的氧化石墨烯导电水凝胶对细胞无明显毒性抑制作用，能较好地维持细胞的生长。

[0063] 实施例1～3制得的氧化石墨烯导电水凝胶经过ISO101993生物相容性测试，对皮

肤友好。

[0064] 最后所应当说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制,尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

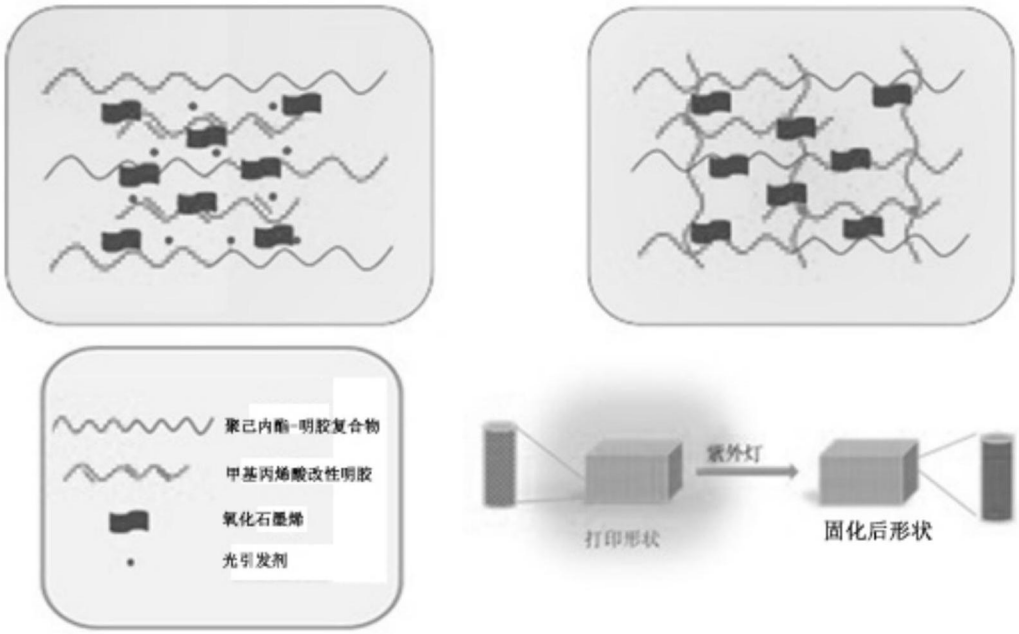


图1

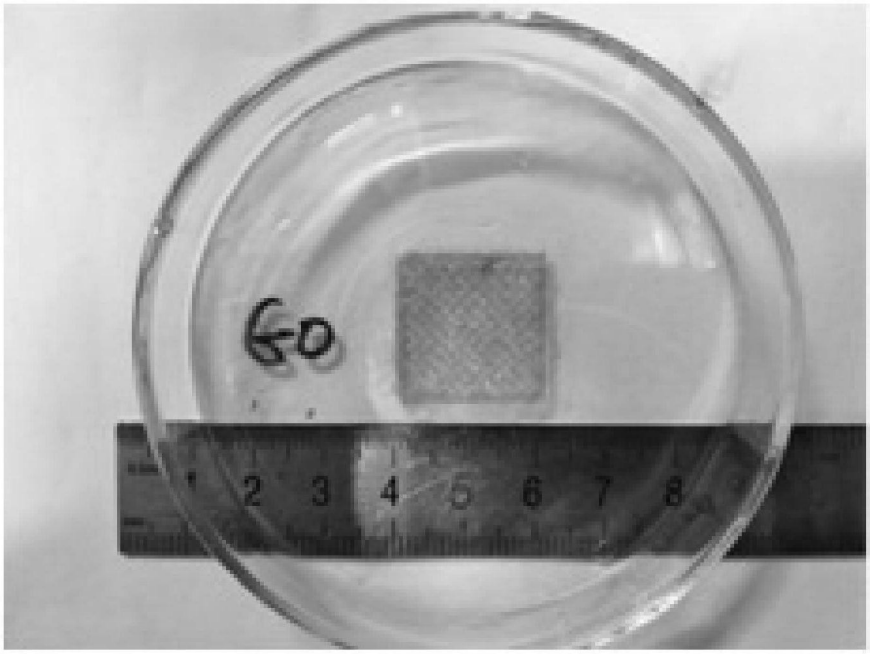


图2

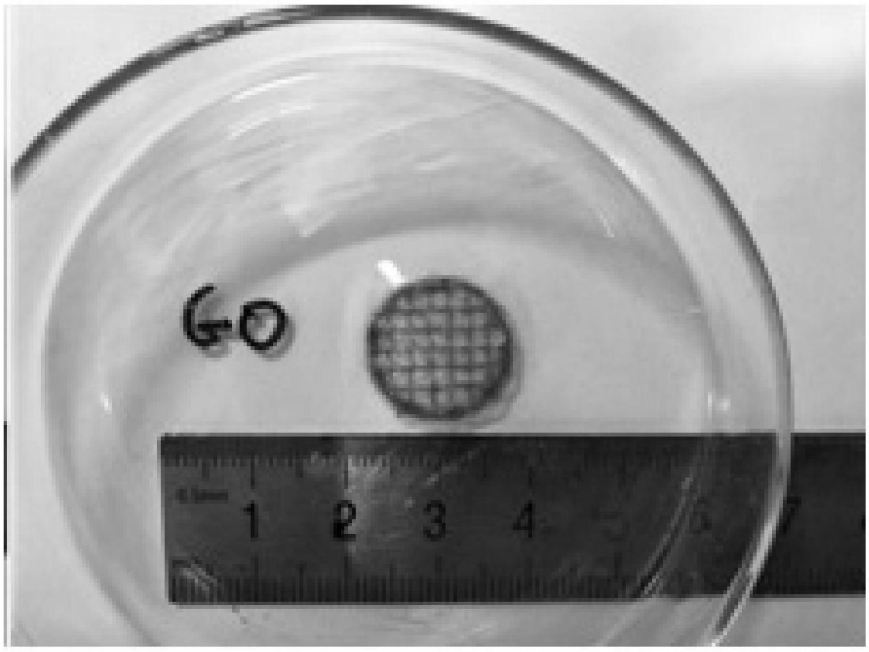

GO
1
2
3
4

图3

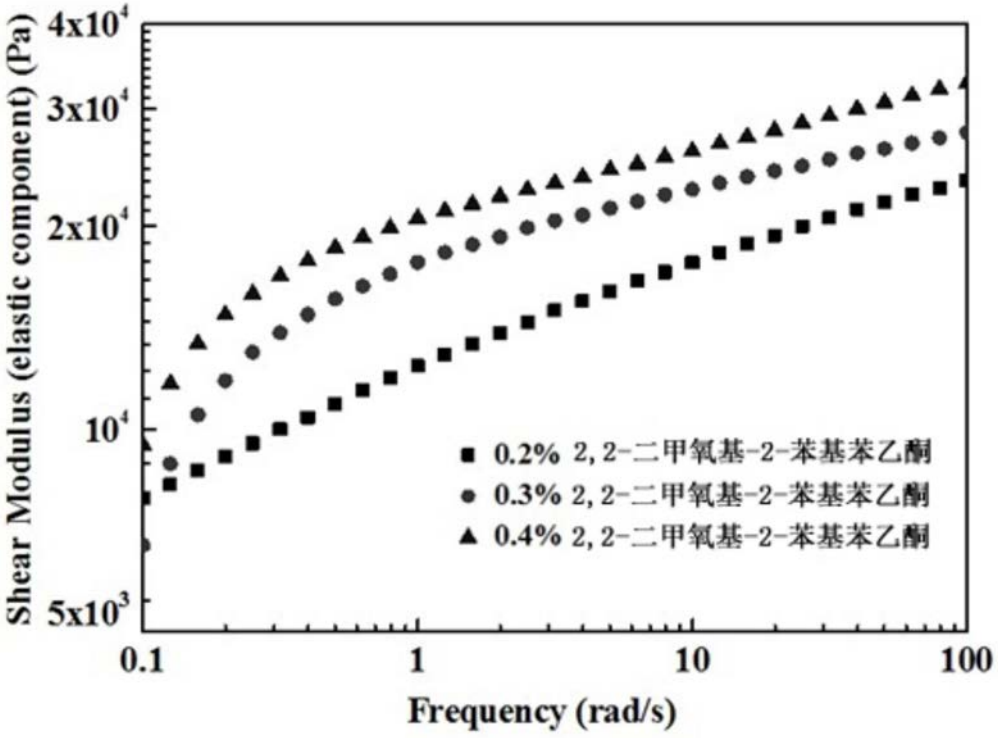

Shear Modulus (elastic component) (Pa)
4x10^4
3x10^4
2x10^4
10^4
5x10^3
0.1
1
10
100
Frequency (rad/s)
0.2% 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮
0.3% 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮
0.4% 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮

图4

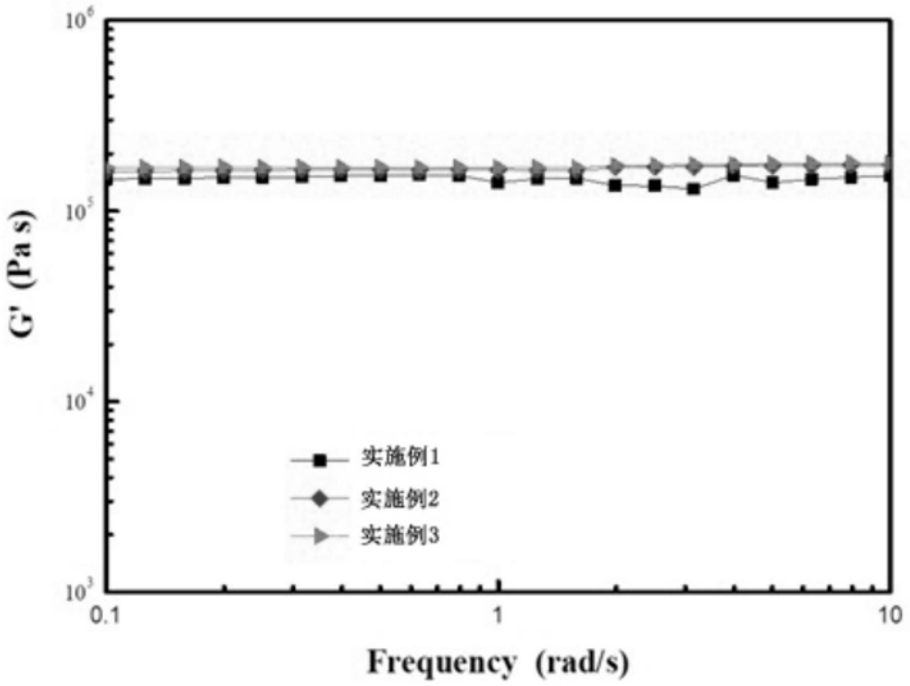

G' (Pa s)
Frequency (rad/s)
实施例1
实施例2
实施例3

图5

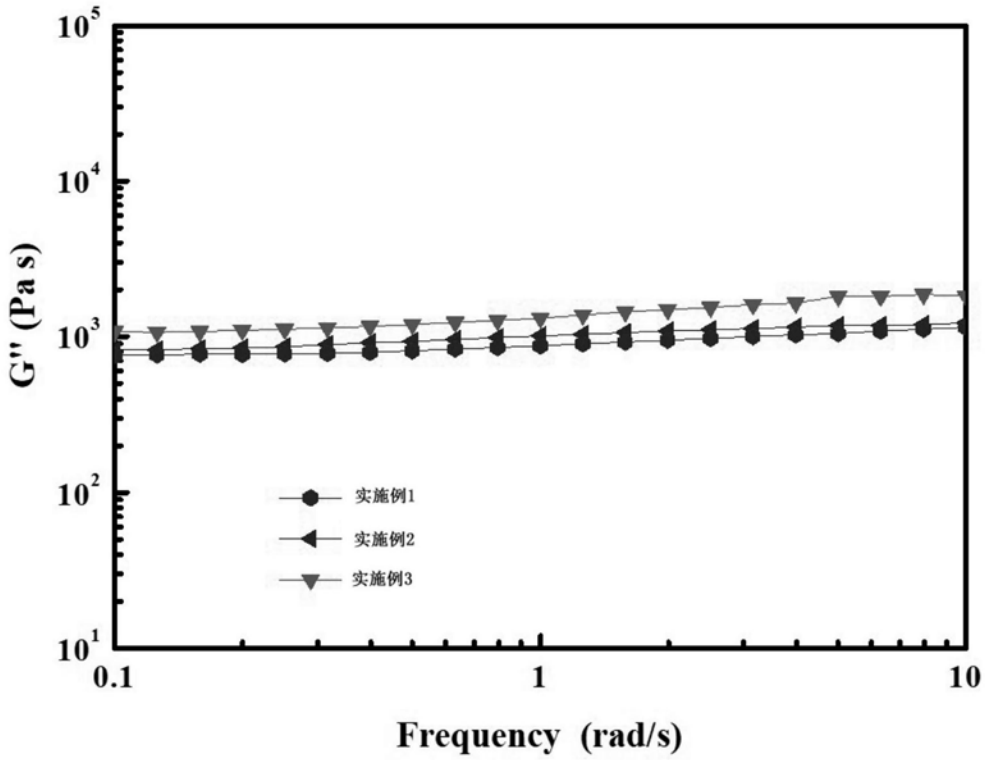

G'' (Pa s)
Frequency (rad/s)
实施例1
实施例2
实施例3

图6

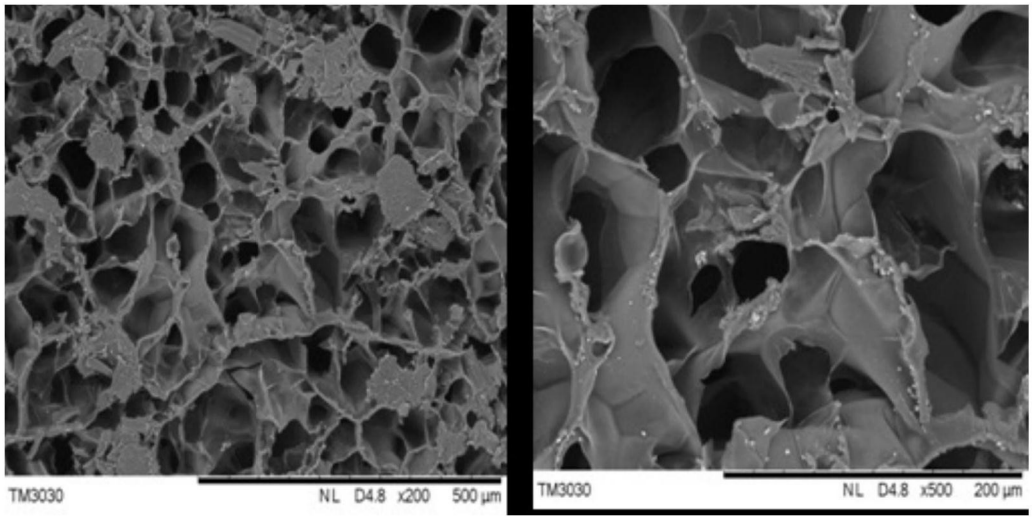

TM3030
NL D4.8 x200 500 µm
TM3030
NL D4.8 x500 200 µm

图7

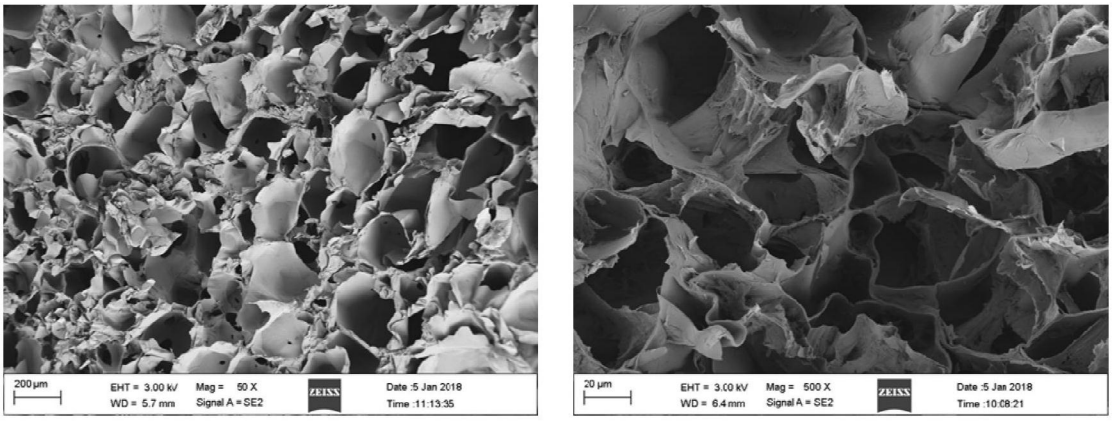

200 µm
EHT = 3.00 kV
WD = 5.7 mm
Mag = 50 X
Signal A = SE2
ZEISS
Date :5 Jan 2018
Time :11:13:35
20 µm
EHT = 3.00 kV
WD = 6.4 mm
Mag = 500 X
Signal A = SE2
ZEISS
Date :5 Jan 2018
Time :10:08:21

图8

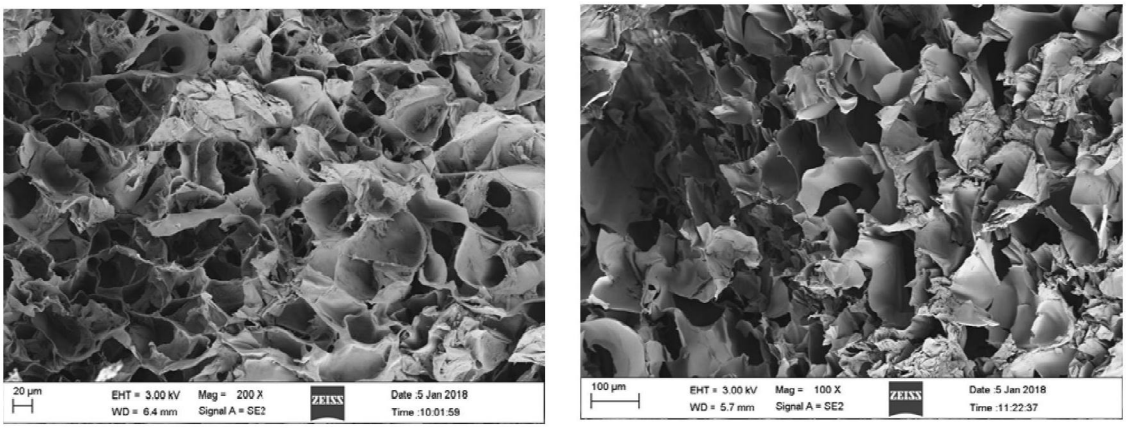

20 µm
EHT = 3.00 kV
WD = 6.4 mm
Mag = 200 X
Signal A = SE2
ZEISS
Date :5 Jan 2018
Time :10:01:59
100 µm
EHT = 3.00 kV
WD = 5.7 mm
Mag = 100 X
Signal A = SE2
ZEISS
Date :5 Jan 2018
Time :11:22:37

图9

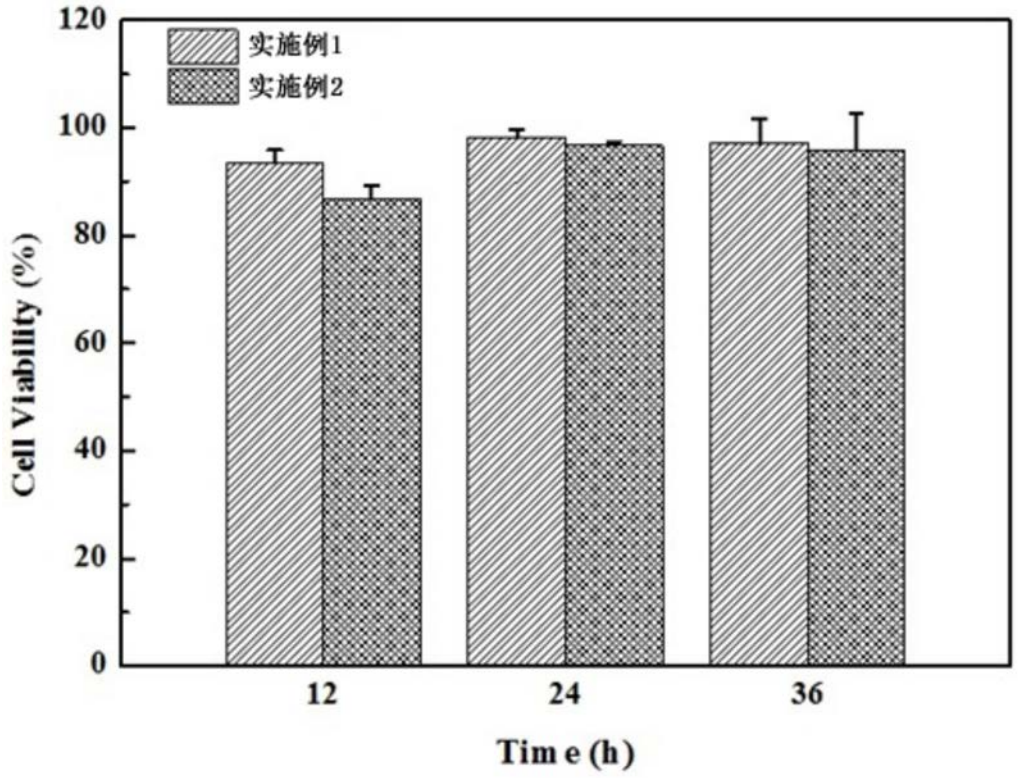


图10