معرفی

علی‌رغم پیشرفت‌های بی‌سابقه در بقای جراحات در میدان نبرد، خونریزی کنترل‌نشده بر اثر جراحات مرطبت با سلاح های جنگی علت اصلی مرگ‌های نظامی و یکی از علل اصلی مرگ غیرنظامیان است. 1-4 بین سال‌های 2001 و 2011، خونریزی عامل 90 درصد از مرگ‌های پیش بیمارستانی در میدان نبرد بود که توسط یک هیئت بازبینی از موسسه تحقیقات جراحی ارتش ایالات متحده، "بالقوه قابل زنده ماندن" (PS) در نظر گرفته شد.. بسیاری از کاندیدهای عامل هموستاتیک (عامل بند آورنده خون )‌ پیشرفته در 15 سال گذشته برای رسیدگی به این مسائل ایجاد شده اند، از جمله HemCon و QuikClot که به سرعت توسط نیروهای ارتش ایالات متحده در اوایل دهه 2000 علیرغم حداقل آزمایش بالینی به کار گرفته شدند. 3،5 پس از آن که نتایج میدانی حاصل شد ، نسل بعدی این خون بند ها از جمله عوامل گرانولی بر پایه کیتوزان (Celox) یا خاک رس اسمکتیت (Woundstat) و همچنین یک گاز آغشته به خاک رس کائولن از سازندگان QuikClot، به نام Combat Gauze،توسعه پیدت کرد. نامزدهای پانسمان هموستاتیک پیش بیمارستانی مشمول مجموعه‌ای از معیارهای دقیق هستند، از جمله توقف سریع خونریزی شدید ناشی از آسیب‌های شدید شریانی و وریدی، سادگی استفاده، سازگاری با انواع زخم، برداشتن ایمن و آسان، وزن سبک، دوام در انبار و کم بودن هزینه.3،6،7 بسیاری از کاندیداهای پیشرفته 8-15 با توانایی ثابت شده برای توقف خونریزی در مدل‌های حیوانی، به دلایلی از جمله هزینه، پیچیدگی ذخیره‌سازی، نیاز به مراحل مقدماتی، و مشکلات مرتبط با استفاده از مایع به یک زخم نفوذی با خونریزی شدید.

در یک زخم سوراخ کشاله ران شریانی کشنده در خوک، عوامل گرانولی Woundstat و Celox با چندین معیار از جمله بقا از هشت نامزد هموستات دیگر در میدان نبرد بهتر عمل کردند. 16 این عوامل گرانولی می توانند با انواع مختلف شکل هندسی مطابقت داشته باشند به سرعت مقدار زیادی خون را جذب کنند و پس از آ» هتگام باز کردن پانسمان به سرعت جدا شوند. نویسندگان دو عامل سرعت و انطباق با شکل فضایی هندسی زخم این جنبه‌ها را برای مهر و موم کردن آن حیاتی می‌دانستند زخم می شود و خونریزی را به سرعت متوقف می کند، که مکانیسم های کندتر تحریک لخته را قادر می سازد تا به طور موثر عمل کنند. با این حال، حذف کامل عوامل گرانول دشوار است، و در یک مطالعه Woundstat به سیستم گردش خون خوکی نفوذ کرده ، باعث انسداد عروق و آمبولی شد. 17 بنابراین، هموستات‌های مبتنی بر گاز، از جمله گاز رزمی و همچنین پانسمان‌های آغشته به کیتوزان، در حال حاضر به دلیل ترکیبی از ایمنی و اثربخشی، پیشرفته‌ترین فناوری محسوب می‌شوند. گاز 3،16،17 چندین مزیت دارد: (الف) یک بستر سازگار برای سازگاری با هندسه های مختلف زخم، (ب) جذب خون توسط فتیله یا تورم، و (ج) انسجام مکانیکی (سختی)، تسهیل حذف ایمن و کامل هموستات بعد از درمان با این وجود، نوع اولیه گاز رزمی با برچسب "X-sponge" کمتر از نیمی از خون Celox و Woundstat را جذب کرد که منجر به نرخ بقای کمتری شد. بنابراین، انتظار می‌رود که بستری که به میزان بیشتری در خون متورم می‌شود، اما به اندازه کافی سفت باقی می‌ماند تا امکان برداشت بی‌خطر را فراهم کند، مستقل از مکانیسم‌های لخته‌سازی ترکیب شده، اثر هموستاتیک را بهبود بخشد.

با توجه به نیاز به جذب بالا، طبیعی است که به اصطلاح "هیدروژل های سخت" 18-23 را به عنوان یک جزء بالقوه در این پانسمان ها در نظر بگیریم. کار اخیر بر روی هیدروژل‌های مقاوم 23-27 تقویت‌شده با الیاف نشان می‌دهد که می‌توان با تعبیه یک شبکه فیبری گاز مانند در یک ماتریکس انعطاف‌پذیر که در تماس با خون به سرعت متورم می‌شود، به عملکرد بهتری دست یافت. چنین ماده ای به شکل یک نوار خشک انعطاف پذیر ممکن است بستر بهبود یافته ای برای کائولن، کیتوزان، یا سایر عوامل هموستاتیک پیشرفته ارائه دهد که در حال حاضر تنها روی گاز عرضه می شوند. با این حال، مقیاس‌های زمانی تورم گزارش‌شده برای هیدروژل‌های سخت مانند «شبکه‌های دوگانه»، 28 آکریل آمید-آلژینات، 21 و پلی آمفولیت‌های 22 معمولاً در حد چند روز یا هفته است، و برای تثبیت زخم در حال تخلیه بسیار کند است. علاوه بر این، اجزای متداول هیدروژل سخت مانند پلی آکریل آمید، جامدات شکننده در حالت خشک هستند که توانایی آنها را برای انطباق با هندسه های مختلف زخم محدود می کند.

بر اساس ملاحظات فوق، یک بستر ایده آل برای پانسمان هموستاتیک میدان نبرد پیش بیمارستانی، بستری است که در حالت خشک انعطاف پذیر و منطبق باشد، به سرعت مقادیر زیادی آب را در یک محیط خون مانند جذب کند و در حالی که متورم است، سخت باقی بماند. در این مقاله ما یک پلت فرم هیدروژل سخت متورم کننده سریع را بر اساس اصلاح شیمیایی ساده کوپلیمر سه بلوکی پلی استایرن پلی بوتادین-پلی استایرن (SBS) الاستومر ترموپلاستیک کالا ارائه می کنیم. این ماده نسبت به این اهداف از عملکرد یک پانسمان هموستاتیک مبتنی بر گاز پیشرفته فراتر می رود، همانطور که با استفاده از تست های جذب وابسته به ضخامت و تست کشش تک محوری نشان داده شده است. علاوه بر این، این ماده را می توان با گاز ترکیب کرد تا یک کامپوزیت هیدروژل تقویت شده با الیاف با خواص تورم و مکانیکی امیدوار کننده را تشکیل دهد. میکروسکوپ الکترونی عبوری و پراکندگی نوترون با زاویه کوچک برای نشان دادن اینکه این ویژگی‌ها از مورفولوژی جداشده از میکروفاز ناشی می‌شوند که هم تورم سریع و هم پیوستگی مکانیکی را تسهیل می‌کند، استفاده می‌شود.

بخش تجربی

2.1. مواد. وکتور 8508A و وکتور 6241A گریدهای بدون آنتی اکسیدان از کوپلیمر سه بلوک پلی استایرن-پلی بوتادین-پلی استایرن (SBS) هستند که توسط Dexco Polymers ارائه شده و در صورت دریافت مورد استفاده قرار می گیرند. آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل) (AIBN) از متانول تبلور مجدد شد و تا زمان استفاده در دمای 2 درجه سانتیگراد نگهداری شد. اسید اکریلیک قبل از استفاده از یک پلاگین آلومینا پایه برای حذف بازدارنده عبور داده شد. آب دیونیزه (DIW) با مقاومت 18 MΩ توسط یک سیستم فیلتراسیون Milli-Q (شرکت Millipore) تولید شد. گاز انعقادی پیشرفته QuikClot (ACG) از کیت های پزشکی Adventure به دست آمد و در صورت دریافت مورد استفاده قرار گرفت. تمام مواد شیمیایی دیگر از تامین کنندگان اصلی (سیگما-آلدریچ، VWR، یا فیشر علمی) تهیه شده و در صورت دریافت مورد استفاده قرار گرفتند، مگر اینکه در غیر این صورت ذکر شده باشد.

2.2. بسپارش

6 گرم SBS در 250 میلی لیتر تتراهیدروفوران حل شد. مقادیر مورد نظر اسید اکریلیک (AA) و آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل) (AIBN) (به جدول 1 مراجعه کنید) اضافه شد و محلول توسط سه چرخه انجماد-پمپ-ذوب گاز زدایی شد. محلول به مدت 24 ساعت در اتمسفر نیتروژن رفلکس شد و پس از آن تقریباً نیمی از حلال توسط یک روتوف خارج شد. متانول سرد شده اضافه شد و باعث رسوب یک جامد سفید لاستیکی شد که به مدت 24 ساعت در متانول رفلکس کننده در یک استخراج کننده سوکسله غوطه ور شد و سپس در مخلوط 5/95 THF/آب (v/v) از طریق استخراج سوکسله به مدت 8 ساعت حل شد. آب اضافی از محلول با سه چرخه تبخیر و انحلال مجدد در THF حذف شد.

2.3. کروماتوگرافی حذف اندازه (SEC).

نمونه‌های PAA و SBS-g-AA به جرم ثابت خشک شدند و در THF درجه HPLC حل شدند تا محلول 15 میلی‌گرم بر میلی‌لیتر ساخته شود. پس از عبور از یک فیلتر سرنگ PTFE 0.15 میکرومتری، 100 میکرولیتر از هر محلول به یک سیستم HPLC Infinity Agilent 1260 تزریق شد که THF را با سرعت 1.0 میلی لیتر در دقیقه از طریق دو ستون Varian PLGel 5 میکرومتر Mixed D به دنبال آن یک Wyatt- DAWN پمپ می کرد. آشکارساز پراکندگی نور چند زاویه ای II و آشکارساز ضریب شکست افتراقی Wyatt Optilab rEX (dRI). مقادیر وزن مولکولی مطلق (M) با استفاده از هر دو آشکارساز با فرض بازیابی 100٪ جرم برای محاسبه dn/dc از آثار dRI محاسبه شد. برای M نسبی با کالیبراسیون معمولی (SEC-CC)، ستون ها با استفاده از استانداردهای پلی استایرن Viscotek PolyCAL با پیک M 1050، 2790، 6040، 13 400 و 19 000 Da، با استفاده از کالیبراسیون خطی بین حجم نگهداری و log M کالیبره شدند. بهترین تناسب در این محدوده وزن مولکولی 2.4. ریخته گری فیلم و نمک درمانی. محلول‌های SBS-g-AA در THF تا 100 میلی‌گرم بر میلی‌لیتر رقیق شده و با استفاده از تیغه دکتر با ارتفاع 94/0 میلی‌متر روی صفحات شیشه‌ای ریخته می‌شوند. فیلم ها با یک درب شل پوشیده شدند و اجازه دادند یک شبه خشک شوند، سپس در هوای بدون پوشش به مدت 1-2 ساعت خشک شدند، سپس تحت خلاء در دمای 35 درجه سانتیگراد به مدت 3-5 ساعت خشک شدند. فیلم‌هایی با ضخامت‌های متفاوت با ریخته‌گری چندین لایه از مواد روی یکدیگر با خشک‌کردن هوای ۴۰ تا ۶۰ دقیقه‌ای در زیر یک ظرف پتری نگهدارنده بین هر ریخته‌گری تشکیل شدند. فیلم‌های TEM و SANS توسط یک ظرف پتری با بستر شیشه‌ای، با یک مخزن کوچک از آب و THF در داخل ظرف پوشانده شدند و یک شبه رها شدند، پس از آن حلال‌ها تبخیر شدند و لایه‌ها در برابر لمس خشک شدند. آنها به مدت چند ساعت بدون پوشش در هوا خشک شدند و سپس مانند بالا با خلاء خشک شدند. فیلم های خشک شده در آب دیونیزه (DIW) غوطه ور شدند تا به حذف از شیشه کمک کنند. سپس فیلم‌های انتخاب شده در بی‌کربنات سدیم آبی اشباع، هیدروکسید کلسیم 15 میلی‌مولار یا استات روی 15 میلی‌مولار غوطه‌ور و تکان داده شدند تا به ترتیب نمک پلی (اکریلیک اسید) Na+، Ca2+ یا Zn2+ تشکیل شود. به دنبال آن سه تکان دادن متوالی 1 ساعته در آب DI برای حذف نمک اضافی انجام شد. فیلم ها برای خشک شدن در هوا آویزان شدند و سپس در طول شب در دمای 50 درجه سانتی گراد با خلاء خشک شدند. ضخامت فیلم با استفاده از میکرومتر (Mitutoyo) با دقت 0.5 ± میکرو متر اندازه گیری شد. نمونه های آزمایش کشش با استفاده از پرس هیدرولیک و قالب های استاندارد پانچ شدند.

2.5. کامپوزیت های گاز انعقادی پیشرفته

(ACG). کامپوزیت‌های ACG/SBSg-AA با ریخته‌گری محلول‌های THF SBS-g-AA بر روی ورقه‌های دریافتی ACG روی یک صفحه شیشه‌ای و پوشاندن یک شبه تشکیل شدند. کامپوزیت ها مانند لایه های پلیمری تمیز خشک شده و به نمک سدیم تبدیل شدند. کسرهای جرمی فیبر M f با وزن کردن سه مربع 1 سانتی متری هر کدام از ACG و کامپوزیت، با استفاده از فرمول Mf = mACG/mc، که m ACG و mc به ترتیب میانگین جرم ACG تمیز و کامپوزیت هستند، برآورد شد. انحراف استاندارد سه اندازه گیری به عنوان خطای هر فرمول گزارش شده است.

2.6. تجزیه و تحلیل مکانیکی دینامیکی کنترل شده با رطوبت

بخش‌های فیلم مستطیلی به عرض 6.4 میلی‌متر × 20 میلی‌متر طول در حالت کشش لایه نازک روی دستگاه TA Instruments (New Castle, DE) Q800 DMA-RH با محفظه کنترل‌شده رطوبت مورد آزمایش قرار گرفتند. نمونه‌های خشک در گیره‌ها با گشتاور 5 اینچ پوند بسته شدند و تحت یک سری جاروهای رطوبتی در دمای 25 درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند، در حالی که یک کرنش نوسانی 0.2٪ در 1 هرتز با حداقل نیروی تنظیم شده روی 0.013 نیوتن اعمال شد. رطوبت نسبی 5٪ تا 95٪ (RH)، سپس به RH 5٪، و سپس تا 95٪ RH، با زمان خیساندن بین 1 تا 20 دقیقه به ازای هر افزایش 1٪ RH در دو رمپ آخر. رمپ نهایی از 5% تا 95% RH گزارش شده است. جاروهای RH منفی و مثبت نهایی با سرعت یکسان، موقعیت مشابهی از پیک را در tan δ نشان دادند، که نشان می‌دهد سرعت جارو به اندازه کافی آهسته است تا به RH تعادل برسد که در آن دمای انتقال شیشه PAA Tg برابر با دمای اتاق است.

2.7. تورم وابسطه به جذب آب

بخش‌هایی از فیلم‌های خشک وزن شده و سپس در آب اضافی DI یا 100 میلی‌مولار سالین بافر شده با فسفات (سیگما آلدریچ) غوطه‌ور شدند. در فواصل زمانی مشخص، آنها را برداشته، به آرامی روی حوله کاغذی خشک می‌کردند، روی یک میکروبالانس وزن می‌کردند و سپس دوباره در مایع غوطه‌ور می‌کردند.

2.8. تست کشش

بخش علامت زده شده هر نمونه ASTM D412 نوع D در یک حوله کاغذی آغشته به DIW به مدت 3 تا 5 دقیقه پیچیده شد، به طوری که بخش گیج به حالت تعادل متورم شد در حالی که بخش های دستگیره خشک باقی ماندند. نمونه در یک قاب Instron 1122 با لودسل 5 پوندی (Honeywell) و دستگیره های دندانه دار بسته شد. ابعاد متورم اندازه‌گیری شد و نمونه توسط یک لوله پلاستیکی به طول 250 میلی‌متر × قطر 127 میلی‌متر پوشیده شده با حوله‌های کاغذی آغشته به آب محصور شد. نرخ جابجایی ثابت 24 میلی متر در دقیقه اعمال شد. تنش به عنوان بار اندازه گیری شده تقسیم بر سطح مقطع متورم اولیه گزارش می شود، در حالی که کرنش به عنوان جابجایی اندازه گیری شده تقسیم بر علامت شده متورم اولیه گزارش می شود.

پراکندگی نوترونی با زاویه کوچک (SANS). فیلم های SBS-g-AA (هر دو فرم پروتونه شده و سدیم) در اکسید دوتریوم اضافی (D2O) تکان داده شدند و قبل از تجزیه و تحلیل خشک شدند تا پروتون های اسید PAA با دوتریوم مبادله شوند. داده‌های SANS روی خط SANS عمومی CG-2 در راکتور ایزوتوپی شار بالا، آزمایشگاه ملی Oak Ridge (ORNL)، در طول‌های دوربین 0.3، 2.0 و 18 متر، با طول موج نوترونی λ = 4.75 Å جمع‌آوری شد، که q را ایجاد کرد. محدوده 0.0038-0.61 Å-1، که در آن q قدر بردار پراکندگی است. داده‌های SANS ابتدا روی لایه‌های خشکی که بین پنجره‌های کوارتز در سلول‌های مسی جداشدنی که با حلقه‌های O لاستیکی مهر و موم شده بودند، جمع‌آوری شد. سپس نمونه‌ها از سلول‌ها خارج شدند، تا حد تعادل در مقدار D2 O بیش از حد متورم شدند و سپس دوباره به سلول‌ها وارد شدند. حجم باقیمانده در سلول ها با D2 O پر شد. سلول ها در طول کل جمع آوری داده های SANS در دمای 22 درجه سانتیگراد نگهداری شدند. داده‌های خام SANS برای انتقال، نویز پس‌زمینه و نویز تاریک آشکارساز، قبل از مقیاس‌بندی تا شدت مطلق تصحیح شدند. کاهش داده ها با استفاده از نرم افزار Wavemetrics Igor Pro و بسته های توسعه یافته در ORNL و موسسه ملی استاندارد و فناوری (NIST) انجام شد. تجزیه و تحلیل با استفاده از نرم افزار موجود از آزمایشگاه ملی Argonne انجام شد.29

2.10. میکروسکوپ الکترونی انتقالی

نمونه‌های TEM با استفاده از اولترامیکروتوم لایکا EM UC7 با کریستاژ لیکا EM FC7 با استفاده از چاقوی الماس 35 درجه دیاتوم تهیه شد. مقاطع در دمای -160 درجه سانتیگراد به ضخامت 50-70 نانومتر بریده شدند و برای جلوگیری از تشکیل یخ تا دمای اتاق تحت نیتروژن گرم شدند. مقاطع به یک نگهدارنده TEM نیتروژن مایع منجمد شیب دار Gatan مدل 626 تحت یک جو خشک و دمای اتاق منتقل شدند. سپس نمونه‌ها با استفاده از نیتروژن مایع برای آزمایش‌های میکروسکوپی بعدی تا دمای -160 درجه سانتی‌گراد سرد شدند. یک آشکارساز JEOL JEM-2100F TEM و یک آشکارساز TEM (HAADF STEM) حلقوی با زاویه بالا Gatan 806 برای جمع‌آوری داده‌های میدان تاریک از هر نمونه استفاده شد. TEM در 200 کیلوولت، با دیافراگم کندانسور 40 میکرومتر، زاویه جمع آوری HAADF STEM 48-168 mrad و اندازه نقطه 0.2 نانومتر کار می کرد. نسخه میکروگراف دیجیتال Gatan

برای جمع آوری و تجزیه و تحلیل داده ها از 1.85.1535 استفاده شد.

3

. نتایج و بحث

3.1. سنتز و خصوصیات مولکولی

کوپلیمرهای سه بلوک استایرن مانند پلی استایرن-پلی بوتادین پلی استایرن (SBS) الاستومرهای گرمانرم کالای مهمی هستند که در کاربردهایی مانند چسب‌ها، اصلاح‌کننده‌های آسفالت، شبیه‌سازهای بافت و بسیاری دیگر استفاده می‌شوند. 30-32 SBS یک مورفولوژی جدا شده از نانوفاز برگشت پذیر حرارتی را تشکیل می دهد که سفتی و استحکام پلی استایرن شیشه ای را با شکل پذیری لاستیک پلی بوتادین ترکیب می کند. خواص مکانیکی را می توان با ترکیب یک حلال انتخابی بلوک میانی مانند روغن معدنی، تشکیل یک ژل الاستومری گرمانرم غیرآبی (TPEG) که ثبات ابعادی و چقرمگی را به دلیل حوزه‌های PS شیشه‌ای که به‌عنوان پیوندهای متقاطع فیزیکی در یک محیط عمل می‌کنند، در طیف وسیعی تنظیم کرد. ماتریس نرم 30،33 اگرچه SBS در آب متورم نمی شود، بلوک میانی پلی بوتادین دارای مرزهای دوگانه منظم است که به آسانی با حمله رادیکال پیوند می شوند، 34،35 که امکان پیوند یک پلیمر آبدوست برای تشکیل یک هیدروژل الاستومری گرمانرم را ارائه می دهد، که می توان انتظار داشت توانایی تورم و چقرمگی خوب به دلیل ساختار نانوفاز به خوبی تعریف شده است.

در این کار، SBS با پلی (آکریلیک اسید) (PAA) از طریق پلیمریزاسیون رادیکال آزاد در محلول رقیق تتراهیدروفوران (THF) پیوند شد، همانطور که در شکل 1a نشان داده شده است. اسید اکریلیک به دلیل هزینه کم و توانایی آن در جذب سریع مقادیر زیادی آب، به ویژه به شکل نمک سدیم که در پلیمرهای سوپرجاذب استفاده می شود، انتخاب شد. 36 علاوه بر این، SBS و PAA هر دو زیست سازگار هستند.

سری دوم دقیقا مشابه سری اول تا تکرارپذیری پلیمریزاسیون ها ساخته شده تست شود و سری سوم با استفاده انواع مختلف تجاری SBS ساخته شد: Vector 8508A و Vector 6241A،Dexco Polymers به ترتیب حاوی 29 و 43 درصد وزنی استایرن هستند. که به V6241A مدول بیشتر و شکل‌پذیری کمتری نسبت به V8508A می‌دهد، در حالی که V8508A دارای وزن مولکولی 20٪ بیشتر از V6241A و 50٪ از بلوک میانی بوتادین بزرگ‌تر است که به آن اجازه می‌دهد تا ترکیب بیشتری از AA را در خود جای دهد.

کروماتوگرافی (SEC)

با انکسارسنج دیفرانسیل و آشکارسازهای پراکندگی نور چند زاویه ای که در اینجا به عنوان چند آشکارساز SEC یا MD-SEC نامیده می شود انجام شد. همچنین نتایج MD-SEC برای یک سری از همپلیمرهای PAA سنتز شده با استفاده از فرمولاسیون مشابه سری 1، اما بدون SBS نشان داده شده است. پلیمرهای پیوندی و همپلیمرهای PAA به طور سیستماتیک با [AA] 0 / [AIBN] 0 0.5 افزایش می‌یابد، همانطور که پیش‌بینی شد. این نتایج به شکل طرحی از توپولوژی کوپلیمر پیوند در شکل 1c تفسیر شده است. همانطور که در بخش اطلاعات پشتیبان S1 بحث شد، ما از اندازه‌گیری‌های MD-SEC، تراکم تقریبی پیوند 6 ± 28 پیوند PAA را در هر ستون فقرات SBS تخمین می‌زنیم، که به نظر نمی‌رسد به طور سیستماتیک با فرمولاسیون سری 1 تغییر کند. بر اساس این تخمین، کسرهای حجمی تقریبی هر جزء در شکل 1d به عنوان تابعی از PAA منگنز رسم شده است.

کوپلیمریزاسیون پیوند منجر به مقدار زیادی PAA پیوند نشده می شود که از محصول SBS-g-AA جدا شد. PAA پیوند نشده از نظر وزن مولکولی برابر با PAA پیوندی فرض می شود، زیرا پلیمریزاسیون زمانی که به خوبی هم زده شود و چگالی پیوند به اندازه کافی بالا نباشد که بتوان اثرات محصور شدن را انتظار داشت، همگن است. 35،43 PAA معمولاً در THF تجزیه و تحلیل نمی‌شود، 44،45 و اندازه‌گیری‌های MD-SEC در THF مقادیر نامنظمی را برای PAA ایجاد شده در حضور SBS، احتمالاً به دلیل برهم‌کنش با ناخالصی‌هایی مانند تالک اضافه شده به SBS برای پردازش، نشان می‌دهد (جزئیات را ببینید. در بخش اطلاعات پشتیبانی S1). از سوی دیگر، میانگین وزن مولکولی نسبی برآورد شده با استفاده از کالیبراسیون معمولی نسبت به استانداردهای پلی استایرن (که در اینجا به عنوان SEC-CC نامیده می شود) از روندهای مورد انتظار با توجه به ترکیب، تورم و خواص مکانیکی پیروی کردند، اما مقادیر آنها مطلق نیستند. از آنجایی که داده های قابل اعتماد از هر دو MD-SEC و SEC-CC برای هموپلیمرهای PAA خالص تولید شده در غیاب SBS به دست آمد (شکل 1b)، یک منحنی کالیبراسیون ساده برای تخمین میانگین وزن مولکولی کمی از نتایج SEC-CC برای سایر واکنش ها ساخته شد. . میانگین وزن مولکولی PAA (میانگین تعداد، منگنز، و میانگین وزن، Mw) برآورد شده با این روش در جدول 1 و جاهای دیگر مقاله گزارش شده است. جزئیات ارتباط بین MD-SEC و SEC-CC را می توان در بخش اطلاعات پشتیبانی S1 یافت.

پس از استخراج PAA پیوند نشده در متانول، کوپلیمرهای پیوند SBS-gAA در THF حل شده و به لایه‌هایی ریخته می‌شوند. فیلم‌های انتخاب شده با غوطه‌وری در بی‌کربنات سدیم اشباع و سپس شستشوی کامل در آب DI و خشک کردن به شکل نمک سدیم PAA تبدیل شدند. فیلم های تیمار شده با نمک های دو ظرفیتی شامل Ca 2 + و Zn 2 + با روش مشابهی تشکیل شدند و در بخش 3.5 مورد بحث قرار خواهند گرفت.

3.2. تجزیه و تحلیل مکانیکی دینامیکی

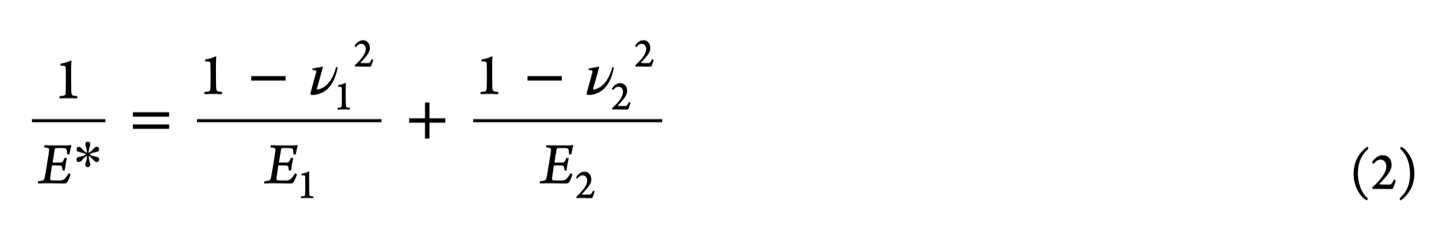
با استفاده از رطوبت کنترل شده پیوند پروتونه (SBS-g-AA-H) و فرم سدیم (SBS-g-AA-Na+) به دلیل جذب آب نرم شد ه ،لایه‌های کوپلیمری با استفاده از تکنیک جاروب‌های رطوبت نسبی آهسته (RH) در آنالیز مکانیکی دینامیکی کنترل‌شده با RH مورد مطالعه قرار گرفت. DMA-RH). شکل‌های 2a و 2b مدول ذخیره‌سازی E' و مماس تلفات tan δ را به ترتیب برای فیلم‌های سری 1 به عنوان تابعی از RH نشان می‌دهند. با افزایش RH، افت E' تقریباً 3 مرتبه بزرگی دارد، که محدوده مشابهی را برای همه فیلم‌ها از جمله H و Na + پوشش می‌دهد، به جز 10-1. منحنی‌های Tan δ دارای یک اوج برجسته همزمان با این افت هستند، که نشان می‌دهد دمای انتقال شیشه‌ای Tg فاز PAA به دلیل جذب آب کاهش می‌یابد تا زمانی که به دمای اتاق در مقدار مشخصه RH برسد که RHg نامیده می‌شود. این مشخصه RHg برای همه فیلم‌های یک شکل معین (H یا Na+)، دوباره به جز 10-1 مشابه است، اما برای فیلم‌های Na + حدود 15٪ کمتر از فیلم‌های H است، که نشان می‌دهد بخشی از آب در فیلم‌های Na + کاهش یافته است. فعالیت ناشی از فعل و انفعالات با گروه های اسید دپروتون شده. رفتار منحصر به فرد 10-1 فیلم در هر دو شکل، که مدول خشک کمتر و RH g بالاتری نسبت به سایر ترکیبات نشان می‌دهند، احتمالاً به دلیل عدم اتصال دامنه‌های PAA جدا شده از میکروفاز است، همانطور که در بخش 3.6 نشان داده خواهد شد.

در حفره‌های زخم با اندازه‌های مختلف وارد می‌شود و در حین فشرده‌سازی داخل زخم، جایی که ماده باید تماس نزدیکی با خطوط بافت آسیب‌دیده داشته باشد تا از نظر فیزیکی مانع از جریان خون شود. برای اولین تقریب، حداکثر مدول مجاز برای انطباق ژل با یک هندسه معین را می توان از مکانیک تماس ساده تخمین زد. در داخل زخم، ما اندازه ویژگی مربوطه را خود رگ‌های خونی فرض می‌کنیم، به‌ویژه شریان‌هایی که دیواره‌های ضخیمی دارند و کمتر از سیاهرگ‌ها جمع‌شونده هستند. 46 اگر انتهای یک شریان پارگی را به صورت a تقریب کنیم

نیمکره شعاع R، می‌توانیم عمق δ نفوذ آن به ژل را تخمین بزنیم



که در آن F نیروی اعمال شده است، مانند نیرویی که به دلیل فشرده کردن دستی پانسمان توسط شخص به یک زخم است. در اینجا ما شریان و ژل را به عنوان مواد جامد الاستیک ساده در نظر می گیریم و به دلیل بزرگ بودن F از نیروهای سطحی و چسبندگی چشم پوشی می کنیم. مدول کاهش یافته E\* با تعریف می شود



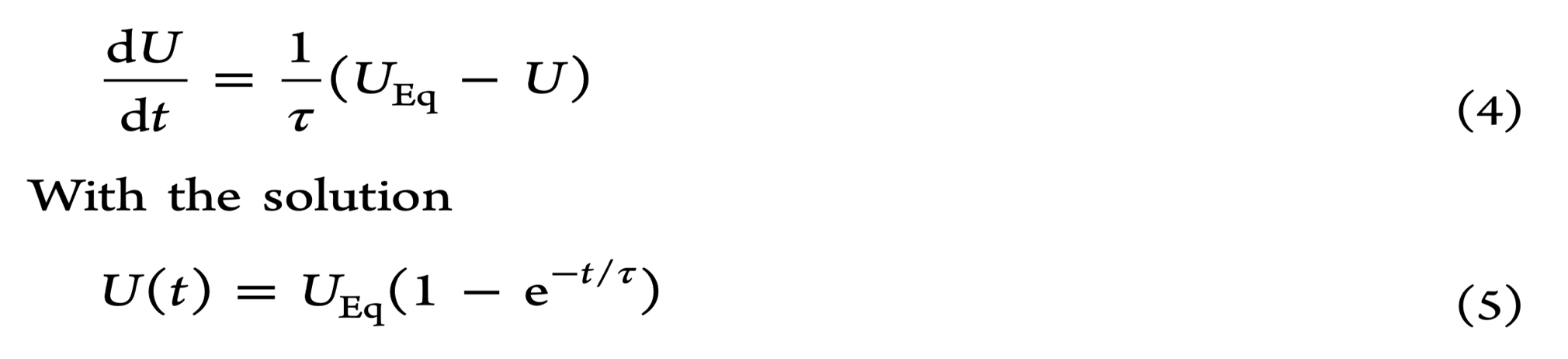
که ν نسبت پواسون است، E مدول الاستیک است، و زیرنویس های 1 و 2 به ترتیب به هیدروژل و رگ خونی اشاره دارند. برای شریان‌های به اصطلاح الاستیک، بزرگترین و سفت‌ترین شریان‌های بدن انسان، E2 معمولاً 1-2 مگاپاسکال است. 47 اگر δ = R را تنظیم کنیم (یعنی انتهای شریان به طور کامل به ژل نفوذ می کند)، تحت بار F = 100 نیوتن (نیروی معمولی که توسط بازوی سرباز اعمال می شود) و فرض کنیم که ژل و بافت هر دو تراکم ناپذیر هستند (ν 1 = ν2 = 0.5)، متوجه شدیم که فیلم‌های SBS-g-AA در حالت هیدراته (E1 <5 × 106 Pa) می‌توانند به طور کامل در اطراف یک شریان با حداکثر شعاع R≈ 6.3 میلی‌متر منطبق شوند. این مقدار کمی کوچکتر از آئورت (R = 7-17 میلی متر) 48،49 است اما بزرگتر یا برابر با سایر شریان ها، از جمله شریان های ایلیاک (R = 4.5-6 میلی متر) و شریان های ساب کلاوین (R = 4-5 میلی متر) است. ) 49 که هر دو از مناطق متقابل عبور می کنند که بخش قابل توجهی از مرگ و میر ناشی از خونریزی در میدان نبرد رخ می دهد. بنابراین، شکل 2 نشان می دهد که ژل ها در حالت هیدراته به اندازه کافی انعطاف پذیر هستند تا با اکثریت قریب به اتفاق اندازه ویژگی هایی که احتمالاً برای کنترل خونریزی حیاتی هستند مطابقت داشته باشند. در بخش بعدی نشان خواهیم داد که این هیدراتاسیون پس از غوطه ور شدن فیلم ها در محیط های خون مانند بسیار سریع اتفاق می افتد.

3.3. تورم فیلم های SBS-g-AA در آب و نمک.

جذب آب U که به صورت تعریف شده است



در جایی که زیرنویس‌های s و d به ترتیب به جرم متورم و خشک m اشاره دارند، با غوطه‌ور کردن لایه‌های خشک SBS-gAA-H و SBS-g-AA-Na + در آب دیونیزه اضافی (DIW) یا نمک بافر فسفات (PBS) اندازه‌گیری شدند. که در آن قدرت یونی کل حدود 0.1 M بود. U در شکل 3a-c برای لایه های مختلف به عنوان تابعی از زمان غوطه وری ترسیم شده است. منحنی های شکل 3a-c با یک مدل سینتیکی مرتبه اول منطبق هستند:50،51



این مدل امکان تخمین تعادل جذب U Eq را برای هر نمونه فراهم می کند. ثابت زمان تورم τ تقریباً 15% tEq است، زمان رسیدن به U = UEq، همانطور که در شکل S3a از اطلاعات پشتیبان نشان داده شده است.

از شکل 3a،b می توان دید که U Eq با وزن مولکولی پیوند افزایش می یابد و فیلم های SBS-g-AA-Na + بسیار سریعتر متورم می شوند و آب بسیار بیشتری نسبت به فیلم های SBS-g-AA-H جذب می کنند. فیلم‌های غوطه‌ور در PBS، که شوری خون را تقلید می‌کند، کمتر از DIW متورم می‌شوند که مطابق با کاهش گرادیان فشار اسمزی است. با این وجود، بیشتر فرمولاسیون های Na + همچنان بیش از 100 درصد وزنی در PBS متورم می شوند. شکل 3c نشان می دهد که زمان تورم با ضخامت لایه در DIW و PBS افزایش می یابد. شکل S3 منحنی‌های تورم را برای نمونه‌های اضافی نشان می‌دهد که از همان روندهای شکل 3a-c پیروی می‌کنند.

مدل معروف Tanaka و Fillmore 56 سینتیک تورم ژل را به ضریب انتشار D پلیمر در سیال مرتبط می کند:

که در آن a بعد خطی نمونه است. معادله 6 یک تقریب مفید 57 برای مقایسه روند بین مواد مشابه است. با این حال، ضرایب انتشار گزارش شده در اینجا فقط باید به عنوان برآوردهای مرتبه بزرگی در نظر گرفته شوند. همانطور که در شکل 3d نشان داده شده است، با استفاده از مقادیر τ به دست آمده از معادله 5 و ضخامت لایه خشک برای a، داده های ما به خوبی با پوسته پوسته شدن a 2 پیش بینی شده توسط معادله 6 مطابقت دارد، و ضرایب انتشار تقریباً 1 × 10-6 - BS برای S. -g-AA-H در DIW و تقریباً 1 × 10-5 cm2 /s برای SBS-g-AA-Na + در آب DI و PBS. به عبارت دیگر، SBS-g-AA-Na + حدود یک مرتبه سریعتر از SBS-g-AA-H متورم می شود. این ممکن است به دلیل گرادیان فشار اسمزی بیشتر برای پلی الکترولیت SBS-g-AA-Na+ و همچنین تحرک قابل توجه زنجیره های PAA باشد که فقط توسط محل پیوند آنها به بلوک میانی بوتادین در جای خود ثابت می شود، که خود یک پیوند لاستیکی بین اتصالات عرضی فیزیکی PS شیشه ای. تورم SBS-g-AA-Na + در DIW و PBS به طور مشابه سریع است، که نشان می دهد اگرچه جذب تعادلی به دلیل محیط اسمزی PBS کاهش می یابد، نرخ تورم تحت تأثیر قرار نمی گیرد.

بسیاری از هیدروژل های سخت گزارش شده در مقالات به طور معمول در محیط های متورم (معمولا DIW) برای چند روز انکوبه می شوند تا به تعادل برسند. این نمونه ها معمولاً در حالت متورم ضخامت حدود میلی متر دارند. با استفاده از رابطه