**ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์** การควบคุมการผลิตและการหาลักษณะเฉพาะเชิงโครงสร้างย่อยของสัณฐานสถานะของแข็งในเส้นใยชนิดเส้นเดี่ยวที่ได้จากการปั่นแบบหลอมสำหรับใช้เป็นไหมเย็บแผลชนิดละลายได้

**ชื่อผู้เขียน** นางสาวผุสดี มุหะหมัด

**วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต** สาขาวิชาเคมี

**คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์**

| | |
|---|---|
| รศ. ดร. จินตนา สิริพิทยานานนท์ | ประธานกรรมการ |
| ดร. โรเบิร์ต มอลลอย | กรรมการ |
| ดร. นิภาพันธ์ มอลลอย | กรรมการ |

# บทคัดย่อ

การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ของแอล-เลคไทด์ และ คาร์โปรแลคโตน โดยวิธีบัลค์โคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงและมีสแตนนัสออกโตเอตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง โคพอลิเมอร์ที่ได้มีอัตราส่วน 82 : 18 โมลเปอร์เซนต์ $\overline{M}_w$ เท่ากับ 31670 และ $\overline{M}_n$ เท่ากับ 14363 อุณหภูมิหลอมเหลว ($T_m$) เท่ากับ 153 องศาเซลเซียส อุณหภูมิสลายตัว ($T_d$) เท่ากับ 228 องศาเซลเซียส นำโคพอลิเมอร์มาปั่นเป็นเส้นใยชนิดเส้นเดี่ยวโดยกระบวนการปั่นหลอมลงในน้ำเย็น (5-8 องศาเซลเซียส) ได้เส้นใยปั่นหลอมที่มีโครงสร้างส่วนใหญ่เป็นอสัณฐาน มีความสามารถในการยืด ($\varepsilon_B$) ได้สูงถึง 1200% ก่อนขาด และไม่แข็งแรง เมื่อนำมาแอนนีลที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส 1 คืน เส้นใยมีความคงรูปได้ดีขึ้นคือสามารถยืดได้เพียง 300% ก่อนขาด ทั้งนี้เพราะมีผลึกเกิดมากขึ้นซึ่งแสดงด้วยผลเทอร์โมแกรมของดิฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิ่งคัลลอริเมตรี (DSC) แต่เส้นใยยังไม่แข็งแรงเช่นเดิม เมื่อนำมาศึกษาอัตราการดึงยืดและอุณหภูมิขณะดึงยืด รวมทั้งผลของการแอนนีล พบว่าอัตราการดึงยืด 150% ต่อนาที จากความยาวเริ่มต้น 40 มิลลิเมตร ได้เส้นใยแข็งแรงที่สุด ($\sigma_B$ =97 MPa) ที่อุณหภูมิห้อง (~30 องศาเซลเซียส) แต่ที่อุณหภูมิสูง (60 องศาเซลเซียส) อัตราการดึงยืดที่เหมาะสมคือ 300% ต่อนาที เส้นใยที่ได้จากอัตราการดึงยืดนี้จนได้อัตราส่วนการยืด ($\lambda$) เป็น 4 ตามด้วยแอนนีลที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น คือ

$\sigma_B$ = 150-170 MPa และ $\varepsilon_B$ = 200-250 % และเส้นใยที่ได้นี้สามารถเพิ่มความแข็งแรงได้อีกด้วยการดึงยืดเส้นใยซ้ำอีกครั้งด้วยอัตราเร็ว 200% ต่อนาที จนได้ $\lambda$ = 4X2 = 8 จากการทดสอบพบว่าได้เส้นใยที่มีสมบัติเชิงกลดีขึ้นคือมีค่า $\sigma_B$ =197 MPa และ $\varepsilon_B$ =107% เส้นใยนี้นำไปศึกษาการสลายตัวทางชีวภาพภายนอกร่างกาย แต่ความพยายามในการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของเส้นใยยังดำเนินต่อไป และพบว่าเส้นใยที่ถูกดึงยืดด้วยอัตราเร็วสูง (800% ต่อนาที) แล้วนำมาแอนนีลสลับกับการดึงยืดที่อุณหภูมิเดียวกันคือ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 วัน หรือนำมาแอนนีลภายใต้แรงดึงโดยการห้อยน้ำหนัก 30 กรัม ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน ได้ผลคล้ายกันและดีที่สุด คือมีความแข็งแรงถึง 70% ของ PDS II (size 2-0) แต่ยังมีความกระด้างอยู่มาก และความสามารถในการยืดน้อยเกินไป ซึ่งทั้งสองปัญหานี้อาจแก้ไขได้ด้วยการศึกษาหาอุณหภูมิที่ใช้แอนนีลให้เหมาะสมต่อไป จากผลการศึกษาการสลายตัวทางชีวภาพภายนอกร่างกายในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7.4 ที่อุณหภูมิ 37 50 60 และ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 สัปดาห์ ผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เส้นใยมีความแข็งแรงลดลง 50% ภายใน 4 สัปดาห์แรก แต่ไม่มีการสูญเสียน้ำหนักตลอดระยะเวลา 8 สัปดาห์ การสูญเสียน้ำหนักจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง เช่น ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส น้ำหนักหายไปถึง 31% ภายใน 12 วันเท่านั้น จากการสังเกตลักษณะทางกายภาพโดยใช้กล้องจุลทรรศน์ พบว่าเส้นใยถูกเปลี่ยนสภาพผิวอย่างช้าๆ และในที่สุดแตกหักในลักษณะตั้งฉากกับผิวเส้นใย ซึ่งอาจสรุปได้ว่า เกิดไฮโดรไลซิสที่ผิวเส้นใยก่อนและก่อให้เกิดความเครียดจนนำไปสู่การแตกหักออกจากกัน เมื่อเปรียบเทียบกับ PDS II พบว่า PDS II สูญเสียความแข็งแรงช้ากว่าขณะที่สูญเสียน้ำหนักรวมเร็วกว่า ซึ่งอาจสรุปได้ว่า PDS II มีโครงสร้างที่ประกอบด้วยส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic) มากกว่าจึงเกิดไฮโดรไลซิสได้ดีกว่า แต่มีน้ำหนักโมเลกุลและความเป็นผลึกสูงกว่า

| | |
|---|---|
| Thesis Title | Production Control and Microstructural Characterisation of the Solid-State Morphology in Melt-Spun Monofilament Fibres for Use as Absorbable Surgical Sutures |
| Author | Miss Putsadee Muhamud |
| M.S. | Chemistry |

Examining Committee

| | |
|---|---|
| Assoc. Prof. Dr. Jintana Siripitayananon | Chairman |
| Dr. Robert Molloy | Member |
| Dr. Nipapan Molloy | Member |

## ABSTRACT

Poly(L-lactide-co-ε-caprolactone) 82 : 18 mole % was synthesized via the stannous octoate-initiated ring-opening bulk copolymerisation of L-lactide and ε-caprolactone at 140°C for 24 hrs. Characterisation of the copolymer showed that it had values of $\overline{M}_w$ = 31670, $\overline{M}_n$ =14363, $T_m$ = 153°C and $T_d$ = 228°C. The copolymer was melt spun as a monofilament fibre into an ice-cooled water bath (5-8°C). The as-spun fibre obtained was almost amorphous and exhibited a strain at break ($\varepsilon_B$) of 1200% with low strength. When it was annealed at 80°C overnight, $\varepsilon_B$ decreased to 300% due to induced crystallisation, as evidenced by its DSC thermogram. However, the annealed fibre was still weak. Further studies of the effects of the rate of drawing and the temperatures of drawing and annealing showed that a drawing rate of 150% $min^{-1}$ for an initial gauge length of 40 mm gave the highest strength ($\sigma_B$ = 97 MPa) fibre at room temperature (~30°C). In comparison, at a higher temperature (60°C), the optimum drawing rate was found to be 300% $min^{-1}$. The fibre drawn at this rate to a draw ratio ($\lambda$) of 4, followed by annealing at 80°C, exhibited higher strength ($\sigma_B$ = 150-170 MPa and

$\varepsilon_B$ = 200-250%). Further improvements in this drawn fibre could be made by drawing once more at a rate of 200% $min^{-1}$ to a final $\lambda$ of 4x2=8, yielding a fibre with values of $\sigma_B$ = 197 MPa and $\varepsilon_B$ = 107%. The fibre obtained at this stage was used to study *in vitro* biodegradability. Attempts to further improve the mechanical properties of the fibre were carried out during the final period of study. It was found that when the fibre drawn with a high rate (800% $min^{-1}$) was either alternately annealed and drawn at 60°C for 4 days or annealed continuously under constant stress from a hanging weight of 30 grams at 60°C overnight, the fibres obtained showed similarly good mechanical properties with a strength of about 70% of that of commercial PDS II (size 2-0) monofilament sutures. However, the fibres obtained were still too stiff and showed too little extensibility. These two problems may be overcome in the future by further work to find the optimum temperature for annealing the fibre. The results of *in vitro* biodegradability studies in a phosphate buffer solution of pH 7.4 at 37, 50, 60 and 70°C for 8 weeks showed that, at 37°C, the strength of the fibre decreased by 50% within 4 weeks but with no accompanying mass loss during the whole 8-week period. Mass loss was only observed at the higher temperatures, such as at 70°C where the mass decreased by 31% within the first 12 days. Examination using an optical microscope showed that the fibre surface gradually became rougher in texture until the fibre finally broke into pieces perpendicular to the fibre axis. From this, it was concluded that hydrolysis occurred at the surface and then induced stress cracking leading to fragmentation. When compared with commercial PDS II sutures, it was found that the rate of strength loss of PDS II was lower but its rate of mass loss was higher. It was concluded that this was due to the fact that PDS II was more hydrophilic, and therefore more hydrolysable, but had a higher molecular weight and % crystallinity.