

**Thesis Title**     Synthesis and Characterisation of New Biodegradable Polyesters for Use as Absorbable Surgical Sutures

**Author**             Miss Sirirat Fuangfungkul

**M.S.**                 Chemistry

**Examining Committee**

Lect. Dr. Robert Molloy	Chairman
Lect. Dr. Nipapan Molloy	Member
Asst. Prof. Dr. Sugunya Mahatheeranont	Member

**ABSTRACT**

ABA segmented triblock copolymers of L-lactide (LLA) and  $\epsilon$ -caprolactone (CL), designated as PLLA-b-P(LLA-co-CL)-b-PLLA, were synthesized via ring-opening bulk copolymerisation using diethylene glycol as an initiator and stannous octoate as a catalyst. In the first stage of the synthesis, P(LLA-co-CL) random prepolymers were prepared as the centre blocks at a reaction temperature of 140°C. This was then followed in the second stage by terminal block copolymerisation with more L-lactide at 115°C. In this study, two different catalyst concentrations were employed, one 60 times higher than the other, for two different reaction times, 24 and 48 hours for each of the two stages. Together with the respective homopolymers, PLLA and PCL, the P(LLA-co-CL) random prepolymers and the PLLA-b-P(LLA-co-CL)-b-PLLA block copolymers were characterized according to their chemical structure and composition (IR,  $^1\text{H-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrometry), thermal properties (DSC, TG) and molecular weight (GPC). The  $^{13}\text{C-NMR}$  spectra of the P(LLA-co-CL) prepolymers confirmed

that they contained at least some random character in their monomer sequence distributions while those of the PLLA-b-P(LLA-co-CL)-b-PLLA final products were consistent with the addition of terminal PLLA blocks in a triblock copolymer structure. From the DSC results, the P(LLA-co-CL) random prepolymers were all amorphous materials as a consequence of their near equimolar LLA : CL compositions whereas the PLLA-b-P(LLA-co-CL)-b-PLLA block copolymers were semi-crystalline. However, the DSC melting peaks of the PLLA-b-P(LLA-co-CL)-b-PLLA products were much broader, smaller and at a lower temperature when compared with homopolymeric PLLA. This indicated that, while the triblock copolymers were semi-crystalline due to the attachment of the PLLA blocks, the PLLA crystalline domains were smaller, fewer and less well-ordered than in the PLLA homopolymer matrix. Finally, the number-average molecular weights,  $\bar{M}_n$ , of the P(LLA-co-CL) first-stage products were in the range of 800-10,608 while those of the PLLA-b-P(LLA-co-CL)-b-PLLA second-stage products were in the range of 3,800-16,600. These molecular weights were lower than expected, possibly due to the occurrence of degradative side reactions, such as transesterification, during synthesis.

**ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์** การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของพอลิเอสเตอร์ตัวใหม่  
ที่สามารถสลายตัวทางชีวภาพที่ใช้เป็นไหมละลายเย็บแผล

**ชื่อผู้เขียน** นางสาว สิริรัตน์ เพ็ญพุกกุล

**วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต** สาขาวิชาเคมี

**คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์**

อ. ดร. โรเบิร์ต มอลลอย	ประธานกรรมการ
อ. ดร. นิภาพันท์ มอลลอย	กรรมการ
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุกัญญา มหาธีรานนท์	กรรมการ

### บทคัดย่อ

การสังเคราะห์ไตรบลิออคโคพอลิเมอร์แบบเอปีเอปลิออคของ แอลแลคไทด์ (แอลแอลเอ) และ เอปไซลอนคาโปรแลคโตน (ซีแอล) ซึ่งเรียกชื่อเป็น พีแอลแอลเอ-บี-พี(แอลแอลเอ-โค-ซีแอล)-บี-พีแอลแอลเอ ทำโดยวิธีบดโคพอลิเมอร์เชิงเส้นแบบเปิดวงโดยมีไดเอทิลีนไกลคอลเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา และสแตนนีสออกโทเอทเป็นตัวเร่ง ในขั้นตอนแรกเป็นการเตรียมพรีโคพอลิเมอร์แบบสุ่มพี(แอลแอลเอ-โค-ซีแอล) ที่อุณหภูมิ 140 °ซ เพื่อให้เป็นบลิออคกลาง ตามด้วยขั้นตอนที่สอง เต็มแอลแลคไทด์ลงไปโคพอลิเมอร์จากปลายสายโซ่ที่อุณหภูมิ 115 °ซ ในการศึกษานี้ได้ใช้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาสองความเข้มข้นที่แตกต่างกันถึง 60 เท่าในการสังเคราะห์ที่ใช้เวลา 24 และ 48 ชั่วโมงทั้งสองขั้นตอน โพลิเมอร์พีแอลแอลเอ พีซีแอล พร้อมกับพรีโคพอลิเมอร์แบบสุ่มพี(แอลแอลเอ-โค-ซีแอล) และ บลิออคโคพอลิเมอร์พีแอลแอลเอ-บี-พี(แอลแอลเอ-โค-ซีแอล)-บี-พีแอลแอลเอ ได้ถูกนำมาหาลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างทางเคมีและองค์ประกอบ (ไออาร์, โปรตอน-เอ็นเอ็มอาร์ และคาร์บอน13-เอ็นเอ็มอาร์ สเปกโตรเมตรี) สมบัติทางความร้อน (ดีเอสซี และทีจี) และ มวลโมเลกุล (จีพีซี) ผลจากคาร์บอน13-เอ็นเอ็มอาร์ ยืนยันว่าพรีโคพอลิเมอร์พี(แอลแอลเอ-โค-ซีแอล) แสดงลักษณะบางอย่างของการเรียงตัวแบบสุ่ม ในขณะที่พีแอลแอลเอ-บี-พี(แอลแอลเอ-โค-ซีแอล)-บี-พีแอลแอลเอ นั้นแสดงการต่อบลิออคของพีแอลแอลเอที่ปลายสายโซ่ของพรีโคพอลิเมอร์ทำให้ได้โครงสร้างไตรบลิออค ผลจากดีเอสซีพบ

ว่าพรีโคพอลิเมอร์แบบสุ่มพี(แอลแอลเอ-โค-ซีแอล)เป็นอสังฐานอันเป็นผลเนื่องจากองค์ประกอบโดยโมลของแอลแอลเอต่อซีแอลเกือบเป็นหนึ่งต่อหนึ่ง ในขณะที่ พีแอลแอลเอ-พี(แอลแอลเอ-โค-ซีแอล)-พี(แอลแอลเอ) นั้นเป็นแบบกึ่งผลึก แต่อย่างไรก็ตามพบว่าพีคการหลอมเหลวของ พีแอลแอลเอ-พี(แอลแอลเอ-โค-ซีแอล)-พี(แอลแอลเอ)จะกว้าง และ เล็กกว่า และ มีตำแหน่งอยู่ที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่า ซึ่งแสดงว่าในขณะที่ไตรบลิคโคพอลิเมอร์มีโครงสร้างเป็นกึ่งผลึกเพราะมีบลิคของพีแอลแอลเอต่ออยู่ตรงปลาย และ ส่วนที่เป็นผลึกของพีแอลแอลเอที่ต่อเข้าไปนั้นมีขนาดที่เล็กกว่า มีจำนวนน้อยกว่า และมีระเบียบต่ำกว่าในเมทริกซ์ของไฮโมพอลิเมอร์พีแอลแอลเอท้ายสุดพบว่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน,  $M_n$ , ของพี(แอลแอลเอ-โค-ซีแอล) ที่เตรียมได้ในขั้นตอนแรกอยู่ในช่วง 800-10,600 ขณะที่ของ พีแอลแอลเอ-พี(แอลแอลเอ-โค-ซีแอล)-พี(แอลแอลเอ) จากขั้นตอนที่สองอยู่ในช่วง 3,800-16,600 น้ำหนักโมเลกุลที่ได้นี้มีค่าต่ำกว่าที่คาดไว้ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากเกิดปฏิกิริยาการสลายตัว เช่น ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์