

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์ การหาลักษณะเฉพาะ และการปั่นแบบหลอมของเทอร์พอลิเมอร์แบบบล็อกของแอล-แลคไทด์ เอปิจิลอน-แคโพรแลคโตน และ ไกลคอลไลด์ ที่มีศักยภาพในการใช้เป็นไหมละลายชนิดเส้นเดี่ยว

ชื่อผู้เขียน

นายเกียรติศักดิ์ชาติอารยะวดี

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

รศ.ดร. จินตนา สิริพิทยานานนท์

ประธานกรรมการ.

ดร. โรเบิร์ต มอลลอย

กรรมการ.

ดร. นิภาพันท์ มอลลอย

กรรมการ

บทคัดย่อ

ไตรบล็อกเทอร์พอลิเมอร์แบบเอปิจิลอน-แคโพรแลคโตน (แอลแอล) , เอปิจิลอน-แคโพรแลคโตน (ซีแอล) และ ไกลคอลไลด์ (จี) ซึ่งเรียกชื่อเป็น พี[(แอลแอล-แรน-จี)-บี-(แอลแอล-แรน-ซีแอล)-บี-(แอลแอล-แรน-จี)] ทำได้โดยวิธีบัตช์เทอร์พอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง โดยมีไดเอทิลีนไกลคอลเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา และสแตนนัสออกโทเอทเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในขั้นตอนแรกของการสังเคราะห์เป็นการเตรียมพรีโคโนพอลิเมอร์แบบสุ่ม พี(แอลแอล-แรน-ซีแอล) ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส 10 ชั่วโมง เพื่อให้เป็นบล็อกกลาง จากผลการวิเคราะห์พบว่า มีอัตราส่วนโมลของมอนอเมอร์ทั้งสองเท่ากับ 20:25 \bar{M}_w มีค่าเท่ากับ 5.0×10^4 และ \bar{M}_n เท่ากับ 3.2×10^4 ค่าความหนืดอินทรีนสิก [η] ในคลอโรฟอร์มที่ 30 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 0.74 เดซิลิตรต่อกรัม ตามด้วยขั้นตอนที่สอง เป็นการเติม แอล-แลคไทด์ และ ไกลคอลไลด์ลงไปพอลิเมอไรซ์จากปลายสายโซ่ทั้งสองข้างโดยวิธีบัตช์พอลิเมอไรเซชันที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส 10 ชั่วโมง ได้บล็อกเทอร์พอลิเมอร์ของมอนอเมอร์ทั้งสามในอัตราส่วน แอลแอล : ซีแอล : จี เท่ากับ 70:24:6 โมลเปอร์เซ็นต์ \bar{M}_w มีค่าเท่ากับ 7.4×10^4 และ \bar{M}_n เท่ากับ 4.7×10^4 ค่าความหนืดอินทรีนสิก [η] มีค่าเท่ากับ 0.97 เดซิลิตรต่อกรัม อุณหภูมิหลอมเหลว (T_m ที่พีค) เท่ากับ 146.3 องศาเซลเซียส และ อุณหภูมิสลายตัว (T_d) เริ่มที่ 220 องศาเซลเซียส ไตรบล็อกเทอร์พอลิเมอร์ที่ได้ถูกนำไปปั่นแบบ

หลอมเป็นเส้นใยชนิดเส้นเดี่ยวที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ลงในน้ำที่ 20-25 องศาเซลเซียส เส้นใยปั่นหลอมที่ได้มีโครงสร้างส่วนใหญ่เป็นอสัณฐาน (ปริมาณผลึก 3.4 %) และมีสมบัติเชิงกลต่ำ เมื่อนำมาดึงยืดขณะร้อนด้วยอัตราเร็วสูงสุดที่อุณหภูมิ 30,40,50 และ 60 องศาเซลเซียส พบว่าการดึงยืดที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสด้วยอัตราเร็วสูงสุด (11,000 เปอร์เซ็นต์ต่อนาที) ได้เส้นใยแข็งแรงมากที่สุด (ความเค้นที่จุดขาด = 192.0 เมกะปาสคาล ความเครียดที่จุดขาด = 68.0 เปอร์เซ็นต์ และ โมดูลัส = 909.0 เมกะปาสคาล) และยังพบอีกว่าถ้าใช้อัตราเร็วในการดึงยืดที่ต่ำกว่าคือ 1000, 2000 และ 3000 เปอร์เซ็นต์ต่อนาที จะได้เส้นใยที่มีสมบัติเชิงกลต่ำกว่า จึงอาจสรุปได้ว่าการดึงยืดด้วยอัตราเร็วสูงสุดสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดการเรียงตัวที่ดีที่สุด และเมื่อนำเส้นใยที่ดึงยืดด้วยอัตราเร็วสูงสุดที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส มาแอนนิลที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าเส้นใยมีความแข็งแรงลดลง แต่เมื่อนำเส้นใยหลังการดึงยืดด้วยเงื่อนไขเดียวกันนี้ไปลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วโดยน้ำเย็น (10 องศาเซลเซียส) พบว่าได้เส้นใยที่อ่อนนุ่มลงขณะที่ความแข็งแรงลดต่ำลงเล็กน้อย (ความเค้นที่จุดขาด = 168.0 เมกะปาสคาล ความเครียดที่จุดขาด = 62.0 เปอร์เซ็นต์ และ โมดูลัส = 778.0 เมกะปาสคาล)

Thesis Title	Synthesis, Characterization and Melt Spinning of a Segmented Block Terpolymer of L-Lactide, ϵ -Caprolactone and Glycolide for Potential Use as a Monofilament Absorbable Surgical Suture	
Author	Mr. Kiattisak Chart-arrayavadee	
M.S.	Chemistry	
Examining Committee	Assoc. Prof. Dr. Jintana Siripitayananon	Chairman
	Dr. Robert Molloy	Member
	Dr. Nipapan Molloy	Member

Abstract

ABA segmented triblock terpolymers of L-lactide (LL), ϵ -caprolactone (CL) and glycolide (G), designated as P[(LL-*ran*-G)-b-(LL-*ran*-CL)-b-(LL-*ran*-G)], were synthesized via ring-opening bulk terpolymerisation using diethylene glycol as an initiator and stannous octoate as a catalyst. In the first stage of the synthesis, a random precopolymer of P(LL-*ran*-CL) was prepared at 140 °C for 10 hours to be used as a center block. Structural analysis showed that the mole ratio of LL to CL in the P(LL-*ran*-CL) was 20:25. Molecular weight characterization gave values of $\bar{M}_w = 5.0 \times 10^4$ and $\bar{M}_n = 3.2 \times 10^4$ while the intrinsic viscosity $[\eta]$ in chloroform at 30 °C was 0.74 dl g⁻¹. In the second stage, L-lactide and glycolide were added onto both ends of the P(LL-*ran*-CL) via bulk polymerization at 150 °C for 10 hours. The terpolymer obtained consisted of the three monomers, LL : CL : G = 70:24:6 mol %, $\bar{M}_w = 7.4 \times 10^4$, $\bar{M}_n = 4.7 \times 10^4$, intrinsic viscosity $[\eta] = 0.97$ dl g⁻¹, T_m (peak) = 146.3 °C and $T_d \approx 220$ °C. The triblock terpolymer was melt spun as a monofilament fiber at 160 °C into a water bath (20-25 °C). The as-spun fiber obtained was almost completely amorphous (3.4 % crystallinity) with poor mechanical properties. After hot-drawing at 30, 40, 50 and 60 °C at maximum draw-rates, it was found that drawing at 50 °C with a maximum draw-rate of 11,000 % min⁻¹ gave rise to the strongest fiber

(stress at break = 192.0 MPa, strain at break = 68.0 %, initial modulus = 909.0 MPa). At lower draw-rates of 1000, 2000 and 3000 % min⁻¹, the drawn fibers obtained had less strength. It could therefore be concluded that the highest draw-rate could induce the highest degree of molecular alignment in the drawn fiber. However, after the fiber had been drawn at 50 °C with the maximum rate, annealing the drawn fiber at 50 °C for 24 hours weakened the fiber. On the other hand, if the drawn fiber was quenched in cooled water (10 °C), a more flexible fiber was obtained with only slightly reduced strength (stress at break = 168.0 MPa, strain at break = 62.0 %, initial modulus = 778.0 MPa).