

Thesis Title	Design, Synthesis and Characterisation of Segmented Block Terpolymers of L-Lactide, Glycolide and ϵ -Caprolactone for Use as Absorbable Monofilament Surgical Sutures	
Author	Mr. Yodthong Baimark	
Degree	Doctor of Philosophy (Chemistry)	
Thesis Advisory Committee	Dr. Robert Molloy	Chairperson
	Dr. Nipapan Molloy	Member
	Asst. Prof. Dr. Sugunya Wongpornchai	Member

ABSTRACT

A-B-A segmented triblock co- and terpolymers of L-lactide (LL), ϵ -caprolactone (CL) and glycolide (G), designated as P(LL-*b*-(LL-co-CL)-*b*-LL) and P((LL-co-G)-*b*-(LL-co-CL)-*b*-(LL-co-G)) respectively, were synthesized via two-step ring-opening polymerisations in bulk using stannous octoate as initiator and diethylene glycol as coinitiator. In the first step, approximately 50:50 mol % P(LL-co-CL) random copolymers (prepolymers) were prepared as the middle (B) blocks. This was then followed in the second step by terminal block copolymerisation with more monomer(s). In each case, the % conversion was near-quantitative (> 95%). The prepolymer and triblock polymer products were characterised by a combination of analytical techniques: molecular weight methods (dilute-solution viscometry and GPC), spectroscopic methods (IR, $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$), thermal analysis methods (DSC and TG) and X-ray diffraction (XRD). The number-average molecular weights, \bar{M}_n , of the P(LL-co-CL)

prepolymers from the first step were controlled by the diethylene glycol concentration. The stannous octoate concentration was more influential on the rate of polymerisation as well as on the polydispersity and monomer sequencing. All triblock polymers had molecular weights higher than their prepolymers. Information regarding the monomer sequencing was derived mainly from the ^{13}C -NMR spectra which confirmed that the prepolymers contained at least some random character and that the triblock polymers consisted of additional terminal end blocks. From the DSC results, the prepolymers could partially crystallise by themselves despite their random nature. However, this crystallisability was suppressed when they were constrained between the rigid end blocks. This observation supported the triblock structure of the final polymer products. For processing, the triblock polymers were melt spun into monofilament fibres using a small-scale fibre extrusion apparatus. The as-spun fibres were largely amorphous and therefore weak and highly extensible. Subsequent off-line hot-drawing and annealing operations were able to develop the fibres' oriented semi-crystalline morphology with the result that tensile strengths in the range of 300-400 MPa were obtained for the high molecular weight triblock polymers. The changes in matrix morphology brought about by hot-drawing and annealing were clearly demonstrated by DSC and tensile testing. In conclusion, the monofilament fibres produced in this work show potential for use as absorbable surgical sutures but require further refinements to both their chemical microstructure and fibre morphology before they can be considered to be comparable to current commercial materials.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์

การออกแบบ สังเคราะห์ และ หาลักษณะเฉพาะของ เซกเมนต์บล็อกเทอร์พอลิเมอร์ของ แอล-แลคไทด์ โกลโคไลด์ และ เอปไซลอน-แคโพรแลคโตน สำหรับใช้เป็น โหมเย็บแผลแบบเส้นเดี่ยวชนิดละลายได้

ผู้เขียน

นายยอดธง ไบมาก

ปริญญา

วิทยาศาสตร์ดุจบัณฑิต (เคมี)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ดร. โรเบิร์ต มอลลอย

ประธานกรรมการ

ดร. นิภาพันท์ มอลลอย

กรรมการ

ผศ.ดร. สุกัญญา วงศ์พรชัย

กรรมการ

บทคัดย่อ

การสังเคราะห์ไตรบล็อกโค- และเทอร์พอลิเมอร์แบบ A-B-A บล็อกของ แอล-แลคไทด์ (LL) เอปไซลอน-แคโพรแลคโตน (CL) และโกลโคไลด์ (G) ซึ่งเรียกชื่อเป็น P(LL-b-(LL-co-CL)-b-LL) และ P((LL-co-G)-b-(LL-co-CL)-b-(LL-co-G)) ตามลำดับ ทำโดยวิธีบิลค์พอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง 2 ขั้นตอนโดยมีสแตนท์บล็อกโทเททเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา และไดเอทิลีนไกลคอลเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาร่วม ขั้นตอนแรกเป็นการเตรียมโคพอลิเมอร์แบบสุ่ม(พรีพอลิเมอร์)ของ P(LL-co-CL) ที่มีอัตราส่วนประมาณ 50:50 โมล % เพื่อใช้เป็น บล็อกกลาง (บล็อก B) ตามด้วยขั้นตอนที่สองเติมมอนอเมอร์ลงไปโคพอลิเมอไรซ์จากปลายสายโซ่ ในการสังเคราะห์แต่ละครั้ง % คอนเวอร์ชันมีค่าเกือบใกล้สมบูรณ์ (> 95%) ได้มีการหาลักษณะเฉพาะของพรีพอลิเมอร์ และไตรบล็อกพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้โดยอาศัยเทคนิคการวิเคราะห์หลายวิธีร่วมกันคือ วิธีหาน้ำหนักโมเลกุล (การหาความหนืดของสารละลายเจือจาง และจีพีซี) วิธีทางสเปคโทรสโกปี (ไออาร์ โพรตอน-เอ็นเอ็มอาร์ และคาร์บอน13-เอ็นเอ็มอาร์) วิธีทางความร้อน (ดีเอสซี และทีจี) และเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (เอ็กซ์อาร์ดี) พบว่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (\bar{M}_n) ของ P(LL-co-CL) พรีพอลิเมอร์ที่ได้

จากขั้นตอนแรกถูกควบคุมโดยความเข้มข้นของไดเอทริลีนไกลคอล ส่วนความเข้มข้นของสแตน
นัสออกโทเทพบว่ามีผลต่ออัตราพอลิเมอร์ไรเซชันเช่นเดียวกันกับที่มีต่อพอลิดีสเพอร์ซีที และ
ลำดับการจัดเรียงตัวของมอนอเมอร์ น้ำหนักโมเลกุลของไตรบล็อกพอลิเมอร์ทั้งหมดมีค่าสูงกว่า
ของพรีพอลิเมอร์ที่ใช้สังเคราะห์ ข้อมูลของลำดับการจัดเรียงตัวของมอนอเมอร์ได้มาจากสเปก
ตรารของคาร์บอน13-เอ็นเอ็มอาร์ ซึ่งยืนยันว่าพรีพอลิเมอร์มีลักษณะแบบสุ่มประกอบอยู่ด้วย และ
สำหรับไตรบล็อกพอลิเมอร์มีปลายเป็นแบบบล็อก ผลจากดีเอสซีพบว่าถึงพรีพอลิเมอร์จะมีโครง
สร้างโมเลกุลแบบสุ่มแต่ก็เกิดผลึกขึ้นได้ในบางส่วน อย่างไรก็ตามความสามารถในการเกิดผลึก
นี้ได้ลดลงเมื่อพรีพอลิเมอร์ถูกจำกัดให้อยู่ระหว่างบล็อกปลายที่มีความแข็ง ซึ่งเป็นการ
สนับสนุนโครงสร้างแบบไตรบล็อกของพอลิเมอร์สุดท้ายที่สังเคราะห์ได้ สำหรับการขึ้นรูปพอลิ
เมอร์ถูกนำไปปั้นหลอมเป็นเส้นใยโมโนฟิลาเมนต์โดยใช้เครื่องเอ็กทราชันขนาดเล็ก เส้นใยแอส-
สปีนที่ได้ส่วนใหญ่เป็นแบบอสัณฐานซึ่งมีความแข็งแรงต่ำ และถูกดึงยึดได้มาก เมื่อนำเส้นใย
มาดึงยึดขณะร้อน (นอกกระบวนการทำเป็นเส้นใย) และนำมาแอนนิลพบว่าสามารถเหนียวนำให้
เส้นใยมีการเรียงตัวเกิดสัณฐานแบบกึ่งผลึก ทำให้ได้ค่าความแข็งแรงในการรับแรงดึงของเส้นใย
ของไตรบล็อกพอลิเมอร์ชนิดน้ำหนักโมเลกุลสูงอยู่ในช่วง 300-400 MPa เทคนิคดีเอสซี และ
การทดสอบสมบัติการรับแรงดึงสามารถแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของสัณฐานของเส้นใยที่ผ่าน
การดึงยึดขณะร้อน และแอนนิลอย่างชัดเจน โดยสรุปเส้นใยโมโนฟิลาเมนต์ที่ผลิตขึ้นในงานวิจัย
นี้แสดงศักยภาพสำหรับใช้เป็นไหมละลายได้ แต่ยังคงต้องมีการปรับปรุงเพิ่มเติมทางด้านโครงสร้าง
จุลภาคทางเคมี และสัณฐานของเส้นใยก่อนที่จะมีคุณภาพเทียบเท่ากับไหมละลายเชิงพาณิชย์
ปัจจุบัน