

Thesis Title	Microstructure-Property Relationships in Monofilament Fibres for Use as Absorbable Surgical Sutures	
Author	Miss Wasinee Channuan	
Degree	Doctor of Philosophy (Chemistry)	
Thesis Advisory Committee	Assoc. Prof. Dr. Jintana Siripitayananon	Chairperson
	Dr. Robert Molloy	Member
	Prof. Geoffrey R. Mitchell	Member

ABSTRACT

L-lactide (LL), ϵ -caprolactone (CL) and glycolide (G) were used to synthesize random and block terpolymers. The random terpolymer, P(LL-co-CL-co-G), with a composition ratio of LL:CL:G = 76:19:5 mol % was obtained by bulk ring-opening polymerization using stannous octoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) as the initiator. The random terpolymer obtained had a number-average molecular weight of $\overline{M}_n = 33,000$, glass transition temperatures (T_g) = 35°C, a melting range (peak) (T_m) = 144°C and an initial thermal degradation temperature (T_d) = 252°C. The block terpolymer, P[(LL-co-G)-b-(LL-co-CL)-b-(LL-co-G)], with LL:CL:G = 71:25:4 mol % was obtained via a 2-step reaction using $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ and diethylene glycol as the initiator and coinitorator respectively. In the first step, the center block, P(LL-co-CL) prepolymer was prepared from a comonomer feed ratio of LL:CL = 20:25 mol %. LL and G were then added to the prepolymer in the second step to form the two end blocks. The block terpolymer obtained had values of $\overline{M}_n = 27,000$, $T_g = 42^\circ\text{C}$, $T_m = 156^\circ\text{C}$ and $T_d = 254^\circ\text{C}$. The different T_g and T_m values of the two terpolymers reflected their different microstructures. ^{13}C and ^1H -NMR analyses showed the average LL sequence lengths in both terpolymers to be ~ 9 -10. The crystallization behavior of the terpolymers was investigated by means of a specially developed 4-circle X-ray diffractometer, optical microscopy, and confirmed by differential scanning calorimetry (DSC). The results

showed that the block terpolymer crystallized at a higher rate of about twice that of the random terpolymer due to the greater regularity of its end blocks but eventually led to the same maximum level of crystallinity. The random terpolymer displayed highly developed lamellar stack-type SAXS patterns, suggesting better-defined crystals which could be attributed to the greater extent to which non-lactide units could be incorporated into the crystal interfaces of lamellar crystals to provide a smoother crystal face.

As-spun fibres of the terpolymers produced by melt spinning were almost completely amorphous with low crystallinity and orientation. Modification of terpolymer morphology by hot-drawing under various conditions was employed to improve the fibre's mechanical properties. A novel representation of the X-ray fibre pattern as a series of spherical harmonic functions considerably facilitated the comparison of the scattering from the minor crystalline phase with hot-drawn fibres prepared from a poly(L-lactide) homopolymer. Although both terpolymers fibres exhibited rather disordered structures, the crystal structure was equivalent to the α -form in poly(L-lactide). The analysis results from WAXD and DSC demonstrated that hot-drawing of a fibre to a higher draw ratio induced molecular orientation and crystallization without any changes in the crystal structure within the fibre. The crystal thickness of both terpolymers was invariant but the crystal width increased with draw rate, although the random fibre contained thinner crystallites. From mechanical testing, all tensile properties of the block terpolymer hot-drawn fibres were found to be better than those of the random fibres. The strongest fibre of the block terpolymer was obtained by hot-drawing at 70°C with a draw rate of 5280 %/min to a draw ratio of 7.5 and showed potential for further development as a suture material. The superior tensile strength of the block terpolymer fibre was attributed to its larger crystal size, higher crystallinity, two-phase (lamellar stack) structure, and greater orientation in both the crystalline and amorphous phases. Finally, SEM micrographs of fracture surfaces displayed higher plastic deformation and more pronounced fibrillar strips in the case of the random fibre resulting from its greater chain flexibility.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	ความสัมพันธ์ของโครงสร้างจุลภาคและสมบัติของเส้นใย โมโนฟิลาเมนต์สำหรับการใช้เป็นไหมละลายในงาน ศิลปกรรม	
ผู้เขียน	นางสาววาสนี จันทน์นวล	
ปริญญา	วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (เคมี)	
คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รศ.ดร.จินตนา สิริพิทยานานนท์	ประธานกรรมการ
	ดร. โรเบิร์ต มอลลอย	กรรมการ
	Prof. Geoffrey R. Mitchell	กรรมการ

บทคัดย่อ

แอล-แลคไทด์ (LL) เอบไซลอน-แคปโรแลคโตน (CL) และไกลโคไลด์ (G) ได้ถูกใช้สังเคราะห์เป็นเทอร์พอลิเมอร์แบบสุ่มและแบบบล็อก พอลิเมอร์แบบสุ่ม P(LL-co-CL-co-G) ที่มีอัตราส่วนของ LL:CL:G เท่ากับ 76:19:5 โมลเปอร์เซ็นต์ เตรียมโดยวิธีการบัลค์พอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงโดยใช้สแตนนัสออกโทเอท ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา เทอร์พอลิเมอร์แบบสุ่มที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนของ \overline{M}_n เท่ากับ 33,000 อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (ทีจี) เท่ากับ 35 องศาเซลเซียส ช่วงหลอมเหลว (พีค) (ทีเอ็ม) เท่ากับ 144 องศาเซลเซียส และ อุณหภูมิเริ่มการสลาย (ทีดี) เท่ากับ 252 องศาเซลเซียส การสังเคราะห์เทอร์พอลิเมอร์แบบบล็อก P[(LL-co-G)-b-(LL-co-CL)-b-(LL-co-G)] ที่มีอัตราส่วนของ LL:CL:G เท่ากับ 71:25:4 โมลเปอร์เซ็นต์ ทำเป็นสองขั้นตอนโดยใช้สแตนนัสออกโทเอทและไดเอทิลีนไกลคอลเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา และตัวริเริ่มปฏิกิริยาร่วมตามลำดับ ขั้นตอนแรกเป็นการเตรียมบล็อกกลาง P(LL-co-CL) พรีพอลิเมอร์อัตราส่วนของ LL:CL ที่ใช้เท่ากับ 20:25 โมลเปอร์เซ็นต์ และขั้นตอนที่สอง เดิมแอล-แลคไทด์และไกลโคไลด์ลงในพรีพอลิเมอร์ เพื่อให้เกิดเป็นบล็อกปลาย เทอร์พอลิเมอร์แบบบล็อกที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนเท่ากับ 27,000 อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วเท่ากับ 42 องศาเซลเซียส ช่วงหลอมเหลว (พีค) เท่ากับ 156 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิเริ่มการสลายเท่ากับ 254 องศาเซลเซียส ความแตกต่างของค่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว และอุณหภูมิหลอมเหลวของเทอร์พอลิเมอร์ทั้งสองแสดงถึงความแตกต่างทางโครงสร้างจุลภาค การวิเคราะห์ด้วยคาร์บอน 13 และ

โปรตอน-เอ็นเอ็มอาร์ แสดงความยาวลำดับต่อเนื่องเฉลี่ยของแอล-แลคไทด์ในเทอร์พอลิเมอร์ทั้งสองมีค่า 9 ถึง 10 พฤติกรรมการเกิดผลึกของเทอร์พอลิเมอร์ทั้งสองถูกศึกษาโดยโพร์เซอร์เคิล เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ที่พัฒนาขึ้นโดยเฉพาะ กล้องจุลทรรศน์ รวมทั้งยืนยันด้วยดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี (ดีเอสซี) ผลแสดงให้เห็นว่าเทอร์พอลิเมอร์แบบบล็อกมีอัตราการเกิดผลึกเร็วกว่าประมาณสองเท่าของแบบสุ่ม เนื่องจากบล็อกปลายมีความเป็นระเบียบสม่ำเสมอมากกว่า แต่ในที่สุดเทอร์พอลิเมอร์ทั้งสองนี้จะมีปริมาณผลึกสูงสุดเท่ากัน จากรูปแบบการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ในช่วงมุมแคบพบว่า เทอร์พอลิเมอร์แบบสุ่มแสดงการพัฒนาโครงสร้างแบบชั้นลามลาร์ได้ชัดเจนกว่า ซึ่งบ่งชี้ว่าผลึกมีผิวหน้าเรียบกว่าเนื่องจากมาจากหน่วยอื่นที่ไม่ใช่แอล-แลคไทด์สามารถเข้าร่วมในแผ่นผลึกได้กลมกลืนจนผลึกมีผิวเรียบ

การขึ้นรูปเส้นใยแอส-สปันจากเทอร์พอลิเมอร์นั้นทำโดยการปั่นหลอม เส้นใยแอส-สปันมีโครงสร้างส่วนใหญ่เป็นอสัณฐาน มีปริมาณผลึกต่ำและมีการจัดเรียงตัวน้อย การพัฒนาสัณฐานวิทยาของเทอร์พอลิเมอร์โดยการดึงยืดขณะร้อนภายใต้สภาวะต่างๆ ทำเพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลของเส้นใย วิธีการวิเคราะห์แบบใหม่ของแพทเทิร์นจากรังสีเอ็กซ์ของเส้นใยในรูปอนุกรมของสเฟียริคอลลอโอมอนิกฟังก์ชันทำให้สามารถเปรียบเทียบการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์จากส่วนของผลึกที่มีค่อนข้างน้อย กับของเส้นใยโพลิเมอร์ของพอลิแอล-แลคไทด์ที่ดึงยืดขณะร้อน แม้ว่าเส้นใยเทอร์พอลิเมอร์ทั้งสองนี้จะแสดงโครงสร้างที่ค่อนข้างไม่เป็นระเบียบ แต่โครงสร้างผลึกที่ปรากฏนั้นเป็นแบบแอลฟาเหมือนของพอลิแอล-แลคไทด์ ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในช่วงมุมกว้างและดีเอสซีแสดงให้เห็นว่า การดึงยืดขณะร้อนไปที่อัตราส่วนการยืดสูงๆจะเหนี่ยวนำให้เกิดการเรียงตัวของโมเลกุลและเกิดผลึกมากขึ้น โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกภายในเส้นใย ความหนาของผลึกเทอร์พอลิเมอร์ทั้งสองไม่เปลี่ยนแปลงแต่ความกว้างของผลึกจะเพิ่มขึ้นตามอัตราเร็วในการดึง ในขณะที่เทอร์พอลิเมอร์แบบสุ่มมีผลึกที่บางกว่า จากการทดสอบสมบัติเชิงกล สมบัติการรับแรงดึงโดยรวมของเส้นใยเทอร์พอลิเมอร์แบบบล็อกพบว่าดีกว่าแบบสุ่ม เส้นใยที่แข็งแรงที่สุดของเทอร์พอลิเมอร์แบบบล็อกได้จากการดึงที่ 70 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราเร็ว 5280 เปอร์เซ็นต์ต่อนาที จนมีอัตราส่วนการยืดเท่ากับ 7.5 ผลการทดสอบแสดงให้เห็นถึงการมีศักยภาพที่จะสามารถพัฒนาให้เป็นไหมละลายได้ต่อไป เส้นใยเทอร์พอลิเมอร์แบบบล็อกมีความแข็งแรงดีกว่าเนื่องจากมีขนาดผลึกที่ใหญ่กว่า มีปริมาณผลึกมากกว่า มีโครงสร้างการอยู่ร่วมกันของสองเฟส (ชั้นลามลาร์) และมีการจัดเรียงตัวที่ดีกว่าในทั้งสองเฟสของผลึกและอสัณฐาน สุดท้ายภาพถ่ายเอซอีเอ็มแสดงการขาดที่ผิวของเส้นใยเทอร์พอลิเมอร์แบบสุ่ม มีการขาดแบบยืดมากกว่าและเห็นลักษณะเป็นเส้นๆในแนวเส้นใยได้อย่างชัดเจน ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากมีความอ่อนนุ่มมากกว่า