

โคและเทอร์พอลิเมอร์ของแอล-แลคไทด์ (LL) เอปอไซลอน-แคโพนแลคโตน (CL) และ ไกลโคลไคด์ (G) อัตราส่วนโมลต่างๆ สังเคราะห์โดยผ่านกระบวนการบัตช์พอลิเมอไรเซชันแบบ เปิดวง ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง โดยการสังเคราะห์แบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่ใช้มอนอเมอร์เอปไซลอน-แคโพนแลคโตน เป็นสารตั้งต้น โดยมีสแตนนัสออกโทเอท 0.1 โมลเปอร์เซ็นต์ และไดเอริลีนไกลคอล 0.05 โมลเปอร์เซ็นต์เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา ได้พอลิเมอร์ ที่มีอัตราส่วนโมลเปอร์เซ็นต์ของมอนอเมอร์ LL:CL:G เท่ากับ 50:50 59:41 และ 59:37:4 อีกกลุ่ม หนึ่งใช้พอลิแคโพรแลคโตน ไดออกไซด์ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก ( $\bar{M}_w$ ) เท่ากับ 2000 เป็น สารตั้งต้นแทน CL มีสแตนนัสออกโทเอท 0.1 โมลเปอร์เซ็นต์ เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาเท่านั้น ได้พอลิ เมอร์ที่มีอัตราส่วนโมลเปอร์เซ็นต์ของมอนอเมอร์ LL:CL:G เท่ากับ 49:51 59:41 49:46:5 และ 62:35:3 ผลการวิเคราะห์ด้วย  $^{13}\text{C}$ -NMR GPC viscosity DSC และ TG พบว่าพอลิเมอร์ในกลุ่มที่ 2 นี้มีโครงสร้างย่อยไม่เป็นแบบสุม มีน้ำหนักโมเลกุลและความหนืดต่ำ ( $\bar{M}_w < 10^4$  และ  $[\eta] < 0.1 \text{ dl/g}$ ) จึงไม่สามารถขึ้นรูปเป็นท่อได้

จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคเดียวกัน พอลิเมอร์ในกลุ่มแรกพบว่ามีโครงสร้างย่อยเป็น แบบสุมมากเพียงพอจนไม่สามารถเกิดผลึกได้ แต่ได้ค่าน้ำหนักโมเลกุลและความหนืดอินทรี นสิกสูง ( $\bar{M}_w \sim 10^4$  และ  $[\eta] > 0.4 \text{ dl/g}$ ) ซึ่งน้ำหนักโมเลกุลสูงเพียงพอในการขึ้นรูปเป็นท่อได้ทั้ง สองวิธีคือ dip-coating และ melt-extrusion ผลการทดสอบแผ่นฟิล์มที่เตรียมได้จากวิธี film casting ได้แผ่นฟิล์มที่มีความยืดหยุ่น แต่ไม่แข็งแรง เพราะไม่มีผลึก (stress at break = 14-17 MPa และ Strain at break = 420-540 %) การผลิตท่อโดยวิธี melt-extrusion ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ได้ท่อผิวไม่เรียบ มีฟองอากาศจำนวนมาก ขณะที่วิธี dip-coating ผลิตได้เป็นท่อที่มีผิวเรียบ ขนาด สม่ำเสมอ (หนา 0.3-0.4 มม. เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 1.2 มม.) และมีความคงรูปดี สามารถกด แล้วสปริงตัวกลับได้ทันที เมื่อทดสอบการสลายตัวทางชีวภาพภายนอกในร่างกายที่อุณหภูมิ 50 องศา เซลเซียส พีเอช 7.4 พบว่า พอลิเมอร์ที่มีอัตราส่วนโมลของ LL:CL เท่ากับ 59:41 มีความสามารถในการ สลายตัวช้าที่สุด โดยเริ่มมีการสูญเสียรูปร่างภายในสัปดาห์ที่ 8 และแตกเป็นชิ้นในสัปดาห์ที่ 10

## ABSTRACT

197117

Co- and terpolymers of L-lactide (LL),  $\epsilon$ -caprolactone (CL) and glycolide (G) with various compositions were synthesized via bulk ring-opening polymerization at 120°C for 48 hrs. Two synthesis procedures were employed. In the first procedure, LL and CL or LL, CL and G monomer were co/terpolymerized using stannous octoate 0.1 mol % and diethyleneglycol 0.05 mol % as the initiating system. The co/terpolymer obtained had mole % ratios of LL:CL:G = 50:50:0, 59:41:0 and 59:37:4. In the second procedure, polycaprolactone diol with a weight-average molecular weight ( $\overline{M}_w$ ) of 2000 was used instead of CL with only stannous octoate 0.1 mol % as an initiator. The polymers obtained had mole % ratios of LL:CL:G = 49:51:0, 59:41:0, 49:46:5 and 62:35:3. From  $^{13}\text{C}$ -NMR, GPC, viscometry, DSC and TG analyses, the polymers from the second procedure were blocky rather than random with low molecular weights and solution viscosities ( $\overline{M}_w < 10^4$  and  $[\eta] < 0.1$  dl/g in tetrahydrofuran at 40 °C). As a result, these polymers could not be processed into tubes.

However, from the same analyses the polymers from the first procedure showed enough random microstructure to be non-crystalline with high molecular weights and solution viscosities ( $\overline{M}_w \sim 10^4$  and  $[\eta] > 0.4$  dl/g). Therefore, they could be fabricated into tubes by either of two methods: dip-coating from solution and melt-extrusion. Polymer films prepared from film casting showed elastic properties but were weak due to their lack of crystallinity (stress at break = 14-17 MPa and strain at break = 420-540 %). From the melt-extrusion method at 80°C, tubes with rough surfaces and internal voids were obtained. In contrast, the dip-coating method gave tubes with smooth surfaces and uniform dimension of 0.3-0.4 mm wall thickness and 1.2 mm internal diameter. The tube showed good elastic recovery following deformation. *In vitro* hydrolysis testing at 50°C in a phosphate buffer saline solution of pH 7.4 showed that the copolymer of composition LL: CL = 59:41 degraded the slowest only starting to lose its shape within week 8 and breaking into pieces in week 10.