บทคัดย่อ

197869

โคและเทอร์พอลิเมอร์แบบสุ่มของ แอล-แลคไทด์ (LL) แอปซิลอน-คาโปรแลคโทน (CL) และ ไกลคอไลด์ (G) สังเคราะห์ได้โดยผ่านกระบวนการบัลค์ พอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง โดยใช้สแตนนัสแอซิเตทเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโปรตอน-เอ็นเอ็มอาร์ พบว่าโคพอลิเมอร์ P(LL-co-CL) มีอัตราส่วน LL : CL เท่ากับ 75 : 25 โมลเปอร์เซ็นต์ และเทอร์พอลิเมอร์ P(LL-co-CL-co-G) มีอัตราส่วน LL : CL : G เท่ากับ 73 : 16 : 11 โมลเปอร์เซ็นต์ ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคคาร์บอน-เอ็นเอ็มอาร์ พบว่าพอลิเมอร์ที่ได้มีความยาวของบล็อค LL เฉลี่ย เท่ากับ 6 และ 4 สำหรับโคและเทอร์พอลิเมอร์ ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเจลเพอร์มิเอชันโครมาโตกราฟี พบว่าโคพอลิเมอร์ $\overline{M}_n$ มีค่าเท่ากับ 10760 $\overline{M}_w$ เท่ากับ 28400 มีการกระจายน้ำหนักโมเลกุล ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) เท่ากับ 2.64 ขณะที่เทอร์พอลิเมอร์มีค่า $\overline{M}_n$ เท่ากับ 12670 และ $\overline{M}_w$ เท่ากับ 24850 มีการกระจายน้ำหนักโมเลกุล ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) เท่ากับ 1.96 ค่าความหนืดอินทรินสิก [η] ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด เท่ากับ 0.59 ในเตตระไฮโดรฟลูแรน ที่อุณหภูมิ 40 °C โดยแสดงอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m, peak) เท่ากับ 144 °C และ 120 °C (จากดีเอสซี) และมีอุณหภูมิเริ่มสลายตัว (T_d) เท่ากับ 262 °C และ 251°C (จากทีจีเอ) สำหรับโคและเทอร์พอลิเมอร์ ตามลำดับ

โคและเทอร์พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ถูกปั่นหลอมเป็นเส้นใยโมโนฟิลาเมนต์ลงในน้ำเย็น 10-15 °C ได้เส้นใยปั่นหลอมมีโครงสร้างภายในเป็นอสัณฐาน ไม่แข็งแรง แต่หลังการปรับปรุงสมบัติเชิงกลด้วยการดึงยืดอัตราเร็วสูงสุด ที่อุณหภูมิ 70 °C (โคพอลิเมอร์) และ 50 °C (เทอร์พอลิเมอร์) ได้เส้นใยที่แข็งแรงขึ้นโดยมีความเค้นขณะขาด เท่ากับ 320 MPa สำหรับโคพอลิเมอร์และความเค้นขณะขาด = 196 MPa สำหรับเทอร์พอลิเมอร์ ความแข็งแรงของเส้นใยสามารถเพิ่มขึ้นได้อีกด้วยการดึงยืดสลับกับการแอนนีล ซึ่งพบว่าหลังการดึงยืดครั้งแรกที่อุณหภูมิ 50 °C แล้วนำไปแอนนีลแบบตรึงภายใต้สุญญากาศที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ได้เส้นใยที่มีความแข็งแรงลดลงแต่มีความยืดหยุ่นมากขึ้น เนื่องจากเกิดการผ่อนคลายโมเลกุลภายในโครงสร้าง จากนั้นถ้าทำการดึงยืดอีกครั้งที่อุณหภูมิ 60 °C พบว่าเส้นใยมีความแข็งแรงขึ้นอีกความเค้นขณะขาด เท่ากับ 257 MPa และ 229 MPa สำหรับโคและเทอร์พอลิเมอร์ ผลการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่าทั้งเส้นใยโคและเทอร์พอลิเมอร์ที่ผลิตได้ทนแรงดึง 50 % และ 43 % ของไหมละลายเชิงพาณิชย์ที่มีขนาดใกล้เคียงกัน ตามลำดับ

Abstract

197869

Random co- and terpolymers of L-lactide (LL), ε-caprolactone (CL) and glycolide (G) were synthesized via ring-opening bulk polymerization using as stannous acetate as the initiator at 120 °C for 48 hrs. From ^{1}H-NMR, the random copolymer, P(LL-co-CL), had a composition of LL : CL = 75 : 25 mol % while the random terpolymer, P(LL-co-CL-co-G), had a composition of 73 : 16 :11 mol %. From ^{13}C-NMR, the average LL sequence lengths were 6 and 4 for the co- and terpolymer respectively. From GPC analysis the copolymer had values of $\overline{M}_n$ = 10760, $\overline{M}_w$ = 28400 and PD ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) = 2.64, while for the terpolymer the values were $\overline{M}_n$ = 12670, $\overline{M}_w$ = 24850 and PD ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) = 1.96. The intrinsic viscosity [η] of both the co- and the terpolymer was 0.59 dL/g in THF as solvent at 40 °C. the peak melting temperatures (T_m peak) were 144 °C and 120 °C (from DSC) and the initial weight loss temperatures (T_d) were 262 °C and 251 °C (from TG) for the co- and terpolymer respectively.

The random co- and terpolymers were melt spun as monofilament fibres into an ice-cooled water bath (10-15°C). The as-spun fibres obtained were amorphous and very weak. However, after hot-drawing at 70 °C (copolymer) and 50 °C (terpolymer) at maximum draw rate, the mechanical properties improved to a stress at break = 320 MPa for the copolymer and a stress at break = 196 MPa for the terpolymer. Further increases in strength could be obtained by alternate hot- drawing and annealing. It was found that, after the first hot-drawing at 50 °C, fixed annealing under vacuum at 60 °C for 5 hrs decreased the strength of the fibres but increased their flexibility due to molecular relaxation. Then if the fibres were hot-draw for the second time at 60 °C , their become stronger again (stress at break = 257 and 229 for co- and terpolymers). The results of this study have shown that copolymer and terpolymer fibres can be produced which have tensile strength of 50 % and 43 % respectively of that of commercial PDS sutures of comparable size.