

บทที่ 6

วิจารณ์และสรุปผลการทดลอง

6.1 การสังเคราะห์ P(LLA-co-CL) 8 : 2

การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์แบบสุ่มของ L-lactide และ ϵ -caprolactone โดยวิธีบีลค์พอลิเมอร์ไรเซชัน ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยมี stannous octoate 0.1 โมลเปอร์เซ็นต์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้โคพอลิเมอร์ 91% มีอัตราส่วน 82 : 18 โมลเปอร์เซ็นต์ $\overline{M}_n = 14363$ $\overline{M}_w = 31670$ และมีการกระจายตัว = 2.20 น้ำหนักโมเลกุลที่ได้สูงพอสำหรับผลิตเป็นไหมละลาย จากผลการศึกษาด้วยเทคนิค DSC และ TG พบว่าโคพอลิเมอร์มี $T_g < 30$ องศาเซลเซียส $T_m = 153$ องศาเซลเซียส และ $T_d = 228$ องศาเซลเซียส

6.2 การผลิตและปรับปรุงคุณภาพของไหมละลาย

กระบวนการผลิตเส้นใยจาก poly(L-lactide-co- ϵ caprolactone) อัตราส่วน 82 : 18 โมลเปอร์เซ็นต์ โดยการปั่นแบบหลอม ใช้อุณหภูมิในการหลอมพอลิเมอร์ 149-150 องศาเซลเซียส (เป็นอุณหภูมิที่อ่านโดยเทอร์โมคัปเปิลของเครื่องปั่นหลอม มีความถูกต้องต่ำ) และอัดผ่านสปีนเนอร์แบบรูเดียวขนาด 2 มิลลิเมตร ลงในน้ำเย็นอุณหภูมิ 5-8 องศาเซลเซียส ได้เส้นใยปั่นหลอม (as-spun fibre) ซึ่งมีขนาด 0.26-0.32 มิลลิเมตร เส้นใยปั่นหลอมที่ได้ในระยะแรก พบว่ามีฟองอากาศผิวไม่เรียบและมีจุดบกพร่องอยู่มากแต่สามารถแก้ไขได้โดยการหลอมพอลิเมอร์ให้เป็นแท่งยาวๆ เพื่อไล่ฟองอากาศออกก่อนนำไปเข้าเครื่องปั่นหลอม และม้วนเก็บเส้นใยแบบขนานกัน ก็จะได้เส้นใยผิวเรียบสม่ำเสมอ และปราศจากฟองอากาศ

เส้นใยปั่นหลอมที่ได้ยังไม่แข็งแรงเพียงพอสำหรับการนำไปใช้ในงานสัลยกรรม ทั้งนี้เนื่องจากเส้นใยปั่นหลอมมีโครงสร้างส่วนใหญ่เป็นอสัณฐาน เพราะพอลิเมอร์หลอมที่ถูกอัดผ่านสปีนเนอร์ถูกปล่อยลงในน้ำเย็นทันที ต่อเมื่อนำเส้นใยปั่นหลอมนี้ไปแอนนิลที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน และศึกษาด้วยเทคนิค DSC พบว่ามีผลึกเกิดขึ้นในขั้นตอนของการแอนนิลแต่ผลึกที่เกิดขึ้นมีการเรียงตัวน้อย เส้นใยจึงไม่แข็งแรงหรือเปราะเมื่อนำไปทดสอบสมบัติเชิงกล ($\sigma_b = 20-30$ MPa, $\epsilon_b = 300-400$ %)

เส้นใยปั่นหลอมอาจถูกปรับปรุงสมบัติเชิงกลให้ดีขึ้นได้ด้วยการดัดยัด ทั้งนี้เพราะการดัดยัดก็สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดผลึกได้ [44] เช่นเดียวกับการแอนนิล แต่ขณะเดียวกันผลึกที่เกิดขึ้นก็จะถูกเรียงตัวไปตามแนวแรงที่ดัด ซึ่งเป็นการเพิ่มความแข็งแรงให้เส้นใยได้อีกด้วย ผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิห้อง (~30 องศาเซลเซียส) อัตราการดัดยัด 60 มิลลิเมตรต่อนาที โดยเริ่มจากความยาวเริ่มต้นของเส้นใยที่ 40 มิลลิเมตร เป็นอัตราที่เหมาะสมได้เส้นใยที่มีสมบัติเชิงกลดีขึ้นมาก ($\sigma_b = 97 \text{ MPa}$, $\epsilon_b = 267 \%$)

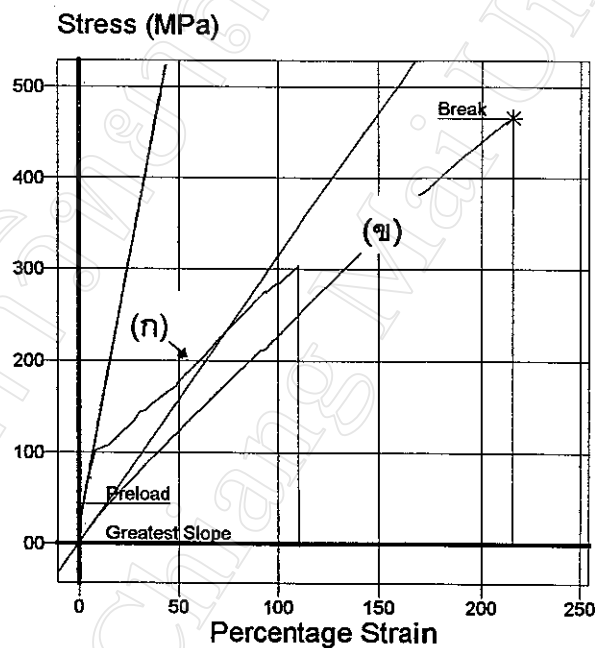
แต่อย่างไรก็ตามอัตราการดัดยัดที่เหมาะสมยังขึ้นอยู่กับอุณหภูมิขณะที่ดัดเส้นใยด้วย จากการศึกษาอัตราการดัดยัดที่อุณหภูมิเหมาะสมพบว่า ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส อัตราการดัดยัดคงที่ที่ 300% ต่อนาที เป็นอัตราที่เหมาะสมและเมื่อตามด้วยการแอนนิลที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เส้นใยที่ได้มีความแข็งแรงขึ้น ($\sigma_b = 150\text{--}170 \text{ MPa}$, $\epsilon_b = 200\text{--}250 \%$)

จากความจริงที่ว่า อัตราส่วนการยืด (λ) ยังมีค่าสูงเท่าไร ก็ยังทำให้เส้นใยมีความแข็งแรงมากขึ้นเท่านั้น [45] แต่อย่างไรก็ตามการดัดยัดให้ได้ λ สูง มีปัจจัยสำคัญคือ อัตราการดัดยัด อุณหภูมิต้องเหมาะสม และที่สำคัญมากอีกอย่างหนึ่งคือเวลาที่เส้นใยใช้ในการจัดเรียงตัวต้องเพียงพอ จากผลการทดลองโดยการดัดยัดเส้นใย 2 ครั้ง ให้ได้ λ มากที่สุดในแต่ละครั้ง ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยทิ้งเวลาให้เพียงพอระหว่าง 2 ครั้งที่ดัดเส้นใย และตามด้วยการแอนนิลที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 1 คืน พบว่าได้ผลดีขึ้นอีกคือ $\sigma_b = 197 \text{ MPa}$, $\epsilon_b = 107 \%$ นอกจากนี้ stress-strain curves ไม่ปรากฏจุดคราก (yield) แสดงว่าโครงสร้างสัณฐานได้ถูกเปลี่ยนแปลงแล้วในขั้นตอนของการดัดยัดจนได้โครงสร้างที่มีการจัดเรียงตัวตามแนวแรงที่ดัด เส้นใยที่ได้ในขั้นตอนนี้ จึงถูกนำไปศึกษาการสลายตัวทางชีวภาพภายนอกร่างกายต่อไป

ในขณะเดียวกัน ความพยายามในการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของเส้นใยยังได้ดำเนินการต่อ โดยการศึกษาเพิ่มเติมถึงผลของการแอนนิลสลับกับการดัดยัดเส้นใย การทดลองผลการแอนนิลสลับกับการดัดยัดนี้ ประสบความสำเร็จมาแล้ว ในกรณีของ PET [46] สำหรับในงานวิจัยนี้ ดัดยัดเส้นใยให้มากที่สุด (800% ต่อนาที) ทุกวันสลับกับการแอนนิลที่อุณหภูมิเดียวกันคือ 60 องศาเซลเซียส ผลการทดลองพบว่าเส้นใยที่ได้ให้ผลดีที่สุดด้วยเช่นกัน คือ $\sigma_b = 280\text{--}305 \text{ MPa}$, $\epsilon_b = 100\text{--}120 \%$ แต่ขั้นตอนการปรับปรุงยุ่งยาก และใช้เวลานาน (ดัดทุกๆ วัน เป็นเวลา 4 วัน) จึงปรับเปลี่ยนวิธีการใหม่ โดยการใช้ตุ้มน้ำหนัก 30 กรัมห้อยไว้ที่ปลายข้างหนึ่งของเส้นใย ที่พาดผ่านบนแท่นความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดการยืดอย่างช้าๆ ตลอดเวลา 1 คืน ขณะเดียวกันเส้นใยก็จะถูกแอนนิลด้วย ผลึกที่เกิดขึ้นใหม่จากผลของการแอนนิล ก็จะถูกดัดให้จัดเรียงตัวไปในแนวแรงดัด และเสริมความสามารถในการรับแรงดัดให้ดียิ่งขึ้น ผลการทดลองพบว่าได้

เส้นใยที่มีความแข็งแรงในระดับเดียวกับการดึงยืดสลับกับการแอนนิลดังกล่าวข้างต้น แต่วิธีหลังนี้ ง่าย สะดวกและใช้เวลาสั้นกว่ามาก (1 คืน) ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นวิธีการในงานประจำได้ดีกว่า

รูป 6.1 แสดงผลการทดสอบสมบัติเชิงกลของเส้นใย P(LLA-co-CL) ที่ปรับปรุงโดยวิธีการดึงยืด (800% ต่อนาที) สลับกับการแอนนิลที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 วัน กับ PDS II (size 2-0) ซึ่งเป็นไหมละลายเส้นเดี่ยวเชิงพาณิชย์ที่แพทย์ใช้งานอยู่ในปัจจุบัน จะเห็นได้ว่าเส้นใย P(LLA-co-CL) มีความแข็งแรงประมาณ 70% ของ PDS II แต่ระยะยืดก่อนขาดน้อยกว่าประมาณ 50% ค่า initial modulus สูงกว่าประมาณ 4 เท่า ผลนี้แสดงถึงความสำเร็จในการปรับปรุงความแข็งแรงของเส้นใยได้ระดับหนึ่ง แต่เส้นใยยังมีความกระด้างสูงและความสามารถในการยืดต่ำเกินไป ซึ่งปัญหาทั้งสองนี้อาจแก้ไขได้ด้วยการแอนนิลที่อุณหภูมิเหมาะสมต่อไป



รูป 6.1 Stress-strain curves การทดสอบสมบัติเชิงกลของ

(ก) เส้นใยสังเคราะห์ P(LLA-co-CL) 8 : 2

(ข) PDS II (size 2-0)

6.3 การศึกษาการสลายตัวทางชีวภาพภายนอกร่างกายของเส้นใย

ผลจากการแช่เส้นใย P(LLA-co-CL) 8 : 2 ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 7.4 ที่อุณหภูมิต่างๆ 37, 50, 60 และ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 สัปดาห์ พบว่าความแข็งแรงของเส้นใยลดลงถึง 50% ภายใน 4 สัปดาห์ ที่อุณหภูมิร่างกาย (37 องศาเซลเซียส) และลดลงอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิสูงขึ้น ต่อมาค่า T_m และ ΔH_m เริ่มเปลี่ยนแปลง โดย T_m มีค่าลดลง ขณะที่ ΔH_m หาค่าได้ไม่แม่นยำ และสุดท้ายเส้นใยสลายตัวด้วยการแตกหัก (ดูรูป 5.35) ออกจากกัน ทำให้น้ำหนักลดลง พร้อมๆ กับ pH ลดค่าลงด้วย ทั้งนี้เพราะผลผลิตที่เกิดจากการสลายตัวมีฤทธิ์เป็นกรด (ดังปฏิกิริยาการสลายตัวในหัวข้อ 2.5)

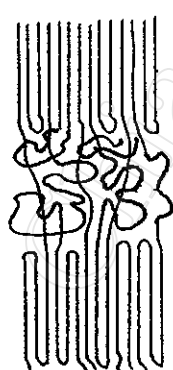
จากผลการทดลองดังกล่าวข้างต้น สามารถสรุปได้ว่า เมื่อเส้นใย P(LLA-co-CL) 8 : 2 อยู่ในสิ่งแวดล้อมที่มีน้ำ จะเกิดไฮโดรไลซิสทำลายพันธะเอสเทอร์ โดยเริ่มเกิดขึ้นที่ผิวก่อน ทำให้สภาพผิวภายนอกเริ่มขรุขระและมีสีขุ่นขาว (ดูรูป 5.33) ต่อมาเมื่อไฮโดรไลซิสเกิดมากขึ้นเรื่อยๆ สภาพผิวภายนอกมีลักษณะเปื่อย ยุ่ย ดังสังเกตได้ในการทดลองที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส (ดูรูป 5.34) ถึงขั้นนี้ไม่สามารถนำเส้นใยมาทดสอบความแข็งแรงต่อไปได้อีก แต่อย่างไรก็ตามเส้นใยยังไม่มีการสูญเสียน้ำหนักโดยรวม ใน 1 สัปดาห์แรก (แม้ว่าที่อุณหภูมิสูงถึง 70 องศาเซลเซียส น้ำหนักรวมที่หายไป ก็เพียง 8% เท่านั้น ดูตาราง 5.14) ตาราง 6.1 แสดงผลการทดลองเพื่อเปรียบเทียบการสลายตัวของเส้นใย P(LLA-co-CL) 8 : 2 กับ PDS II จะเห็นได้ว่า PDS II มีความแข็งแรงอยู่ได้นานกว่า ทั้งๆ ที่การสูญเสียน้ำหนักเกิดขึ้นเร็วกว่า ผลนี้อาจเป็นไปได้ว่าในโครงสร้างของ PDS II ประกอบด้วยส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic) ซึ่งจะทำให้เกิดกระบวนการไฮโดรไลซิสได้ดีกว่า และนอกจากนี้อาจเกิดจากการสูญเสียองค์ประกอบอื่นๆ ที่เป็นโมเลกุลเล็ก ซึ่งเดิมเพื่อให้ได้สมบัติทางกายภาพเหมาะสม เช่น สารให้สีเป็นต้น ซึ่งสามารถสลายหลุดออกไปก่อนที่พอลิเมอร์จะสลายตัวและสูญเสียความแข็งแรง แต่การที่เส้นใย P(LLA-co-CL) สูญเสียความแข็งแรงเร็วกว่ามาก อาจมีปัจจัยที่ต่างกันคือ ปริมาณผลึก ซึ่งขึ้นกับชนิดของพอลิเมอร์ที่สามารถเกิดผลึกได้แตกต่างกัน โครงสร้างสัณฐานก็เป็นปัจจัยสำคัญ ทั้งนี้เพราะส่วนที่จะสลายตัวได้ง่ายกว่าคืออสัณฐาน และในส่วนที่เป็นอสัณฐานนี้เองที่ประกอบด้วยโมเลกุลเล็กๆ รวมอยู่กับสายโซ่โมเลกุลที่เชื่อมต่อระหว่างผลึก (tie molecule) ดัง รูป 3.10 โมเลกุลเล็กในส่วนของอสัณฐานสามารถสลายตัวได้เร็วกว่า และโมเลกุลที่เชื่อมต่อผลึกก็สามารถสลายตัวได้เช่นกัน แต่ถ้าโมเลกุลที่เชื่อมต่อผลึกนี้มีปริมาณมาก ความแข็งแรงก็ยังคงอยู่ ทั้งๆ ที่โมเลกุลเล็กๆ สลายตัวออกไปแล้ว ดังรูป 6.2 การศึกษาเพิ่มเติม เพื่อนำไปสู่ความเข้าใจกระบวนการสลายตัวของเส้นใย อาจทำได้โดยใช้เทคนิค X-ray Diffraction (XRD) ร่วมกับ Scanning Electron Microscope (SEM)

ตาราง 6.1 ผลเปรียบเทียบการสลายตัวทางชีวภาพภายนอกร่างกายของเส้นใย P(LLA-co-CL) และ PDS II ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 สัปดาห์

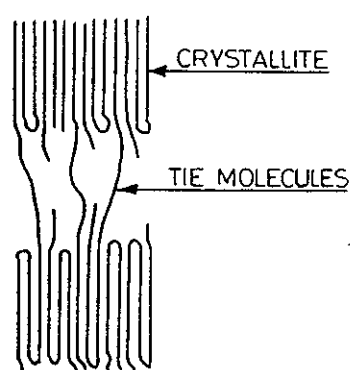
อุณหภูมิ (°C)	PDS II (size 2-0) ⁺		P(LLA-co-CL) 8 : 2	
	σ_B (MPa)	น้ำหนักที่หายไป (%)	σ_B (MPa)	น้ำหนักที่หายไป (%)
-	465.73	0.00	197	0.00
50	407.04	12.8	58.85	0.00
60	332.16	19.55	*	0.00
70	*	67.05	*	8.16

หมายเหตุ * ไม่สามารถทดสอบได้

⁺ โครงการวิจัยของนางสาวชนิดา เมธาวิทยกุล และนางสาวณัฐริกา เรืองพร้อม
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ปีการศึกษา 1/2542



(ก)



(ข)

รูป 6.2 ลักษณะโครงสร้างกิ่งผลึก [47]

(ก) ก่อนเกิดไฮโดรไลซิส

(ข) หลังเกิดไฮโดรไลซิส

จากผลการทดลองดังกล่าวข้างต้น อาจสรุปสาระสำคัญได้ดังนี้

เส้นใย P(LLA-co-CL) 8 : 2 ที่ปั่นหลอมสามารถเพิ่มความแข็งแรงได้ด้วยการดึงยืดด้วยอัตราเร็วสูง (800% ต่อนาที) แล้วนำมาแอนนิลสลับกับการดึงยืดที่อุณหภูมิสูง (60 องศาเซลเซียส) หลายครั้ง เป็นเวลา 4 วัน หรือนำมาแอนนิลพร้อมๆ กับดึงยืดอย่างช้าๆ ตลอดเวลาด้วยตุ้มน้ำหนัก 30 กรัม ที่อุณหภูมิสูง (60 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 1 คืน เส้นใยที่ได้มีความแข็งแรงประมาณ 70% ของ PDS II ซึ่งเป็นไหมละลายเชิงพาณิชย์ที่แพทย์ใช้อยู่ในปัจจุบัน แต่เส้นใย P(LLA-co-CL) 8 : 2 ยังมีความกระด้างกว่ามาก (Modulus สูงกว่าประมาณ 4 เท่า) และมีความสามารถในการยืดต่ำ (50% ของ PDS II) กระบวนการแอนนิลเพื่อลดความกระด้างและเพิ่มความสามารถในการยืด เป็นสิ่งสำคัญที่ต้องศึกษาทดลองต่อไป

สำหรับการศึกษาการสลายตัวทางชีวภาพภายนอกในร่างกายของเส้นใย ในการทดลองนี้ได้ทำที่อุณหภูมิร่างกายและที่อุณหภูมิสูง ผลการทดลองได้ชี้ให้เห็นขั้นตอนของการสลายตัวคือ ความแข็งแรงของเส้นใย เป็นสมบัติแรกที่สูญเสียก่อน และสุดท้ายคือน้ำหนัก ทั้งนี้สามารถสรุปได้ว่าเกิดไฮโดรไลซิสที่ผิวของเส้นใยก่อนและได้ส่งผลเป็นแรงเครียดจนเส้นใยแตกหักในที่สุด เส้นใยจึงสูญเสียความแข็งแรง และในที่สุดผลผลิตจากการสลายตัวจึงละลายออกไปจนน้ำหนักรวมลดลง

ข้อเสนอแนะสำหรับการปรับปรุงงานต่อไป

ระหว่างการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของเส้นใยพอลิเมอร์ ด้วยการดัดยัดและแอนนิล ควรมีการศึกษาปริมาณผลึกที่เกิดขึ้น รวมทั้งการจัดเรียงตัวของผลึกภายในเส้นใย ในแต่ละขั้นตอนของกระบวนการ เพื่อประโยชน์ในการปรับปรุงกระบวนการให้ได้เส้นใยที่มีสมบัติเชิงกลดีที่สุด เทคนิคที่สามารถให้ข้อมูลเหล่านี้ได้ดี คือ Wide-Angle X-ray Diffraction (WAX), Small-Angle X-ray Diffraction (SAX), Scanning Electron Microscope (SEM) และ Differential Scanning Calorimetry (DSC)

นอกจากนี้การสูญเสียความแข็งแรงของเส้นใยอันเนื่องมาจากการเกิดไฮโดรไลซิสในขั้นตอนการสลายตัวทางชีวภาพภายนอกร่างกาย ควรศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของเส้นใย เพื่อยืนยันผลการสูญเสียสมบัติเชิงกลดังกล่าว ด้วยเทคนิค GPC

เนื่องจากเส้นใยนี้จะถูกนำไปใช้เป็นไหมเย็บแผล ซึ่งขณะใช้งานไหมจะอยู่ในลักษณะยืดตึงบาดแผลให้ติดกัน ดังนั้นในขั้นตอนการศึกษาการสลายตัวทางชีวภาพภายนอกร่างกายของเส้นใย ควรศึกษาเพิ่มเติมโดยตรึงเส้นใยในลักษณะเสมือนการเย็บ ซึ่งอาจให้ผลแตกต่างออกไป ทั้งนี้เพราะเส้นใยอยู่ในภาวะที่มีแรงดึง