

## สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ค
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ฉ
สารบัญ	๗
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญภาพ	ฉ
อักษรย่อ	ค
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 พอลิเมอร์ที่สามารถสลายตัวได้ทางชีวภาพ	1
1.2 การประยุกต์พอลิเมอร์ที่สามารถสลายตัวทางชีวภาพในทางการแพทย์	1
1.2.1 โครงสร้างเชื่อมกระดูก	3
1.2.2 ท่อนำเส้นประสาท	4
1.2.3 ไหมละลาย	4
บทที่ 2 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์	9
2.1 สมบัติเชิงกล (Mechanical properties)	9
2.2 โครงสร้างสัณฐานของพอลิเมอร์ (Morphology of Polymers)	19
2.3 การดึงยืดขณะร้อน (Hot- Drawing)	25
2.4 การแอนนีส (Annealing)	26
บทที่ 3 การสังเคราะห์และวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะเทอร์และโคพอลิเมอร์	27
3.1 สารเคมี เครื่องมือ และ อุปกรณ์	27
3.1.1 สารเคมี	27
3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์	28

3.2	การทำสารเคมีให้บริสุทธิ์	30
3.2.1	การกลั่น $\epsilon$ -caprolactone	30
3.2.2	การกลั่นเอทิลอะซิเตท	30
3.2.3	การกลั่นคลอโรฟอร์ม	31
3.3	การสังเคราะห์	31
3.3.1	วิธีการเตรียมมอนอเมอร์ และทำให้บริสุทธิ์	31
3.3.1.1	การสังเคราะห์ L-lactide	32
3.3.1.2	การสังเคราะห์ Glycolide	34
3.4	การสังเคราะห์โคและเทอร์พอลิเมอร์	37
3.5	การหาลักษณะเฉพาะของโคและเทอร์พอลิเมอร์	39
3.5.1	อินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Infrared Spectroscopy, IR)	39
3.5.2	นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโคปี (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR)	44
3.5.3	การหาความหนืดของสารละลายเจือจาง (Dilute Solution Viscometry)	56
3.5.4	เจลเพอร์มีเอชันโครมาโตกราฟี (Gel Permeation Chromatography, GPC)	60
3.5.5	การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ (Thermal Analyses)	62
3.5.5.1	ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี (Differential Scanning Calorimetry, DSC)	62
3.5.5.2	เทอร์โมกราวิเมตรี (Thermogravimetry, TG)	66

	หน้า
บทที่ 4 การทดลอง	69
4.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	69
4.2 การผลิตเส้นใยพอลิเมอร์	70
4.3 การหาลักษณะเฉพาะและทดสอบสมบัติเชิงกลของเส้นใยปั่นหลอม	74
4.3.1 การวิเคราะห์เส้นใยปั่นหลอมด้วยเทคนิค DSC	74
4.3.2 การทดสอบสมบัติเชิงกล	77
4.4 การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของเส้นใยพอลิเมอร์	80
4.4.1 การดัดยี้ดขณะร้อน	80
4.4.2 การแอนนีส (Annealing)	90
4.4.3 การดัดยี้ดขณะร้อนหลังการแอนนีส	93
บทที่ 5 วิจารณ์และสรุปผลการทดลอง	100
5.1 การสังเคราะห์และวิเคราะห์โคและเทอร์พอลิเมอร์	100
5.2 การผลิตเส้นใยโคและเทอร์พอลิเมอร์ด้วยกระบวนการปั่นหลอม	101
5.3 การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของเส้นใยปั่นหลอม	101
ภาคผนวก1 การวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ทางทฤษฎี	110
ภาคผนวก2 ผลงานทางวิชาการ	113
ประวัติผู้เขียน	140

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า	
1.1	โครงสร้างทางเคมีของพอลิเอสเทอร์ที่นำมาประยุกต์ทางการแพทย์	2
1.2	USP Size ของไหมผ้าตัดชนิดต่างๆ	6
2.1	ความสัมพันธ์ของสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์กับค่าที่ได้จากการทดลอง	16
3.1	ชื่อสารเคมี ลักษณะการใช้งาน ความบริสุทธิ์ และบริษัทผู้ผลิตสารเคมี	27
3.2	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	28
3.3	ปริมาณของมอนอเมอร์และตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์พอลิเมอร์	39
3.4	ตำแหน่งและลักษณะของพิกในสเปกตรัมอินฟราเรด จากรูป 3.8-3.12	43
3.5	ตำแหน่งโปรตอนที่ทำให้พิกในสเปกตรัม <sup>1</sup> H-NMR ของ P(LL-co-CL)	48
3.6	ตำแหน่งโปรตอนที่ทำให้พิกในสเปกตรัม <sup>1</sup> H-NMR ของ P(LL-co-CL-co-G)	49
3.7	ตำแหน่งพิกในสเปกตรัม <sup>13</sup> C-NMR ของ P(LL-co-CL)	52
3.8	ตำแหน่งพิกในสเปกตรัม <sup>13</sup> C-NMR ของ P(LL-co-CL-co-G)	53
3.9	ตำแหน่งพิกในสเปกตรัม <sup>13</sup> C-NMR ที่ขยายเพื่อแสดงตำแหน่งหมู่คาร์บอนิลของ P(LL-co-CL)	54
3.10	ตำแหน่งพิกในสเปกตรัม <sup>13</sup> C-NMR ที่ขยายเพื่อแสดงตำแหน่งหมู่คาร์บอนิลของ P(LL-co-CL-co-G)	55
3.11	ความยาวลำดับต่อเนื่องเฉลี่ยของมอนอเมอร์ในโคและเทอร์พอลิเมอร์	56
3.12	ความหนืดชนิดต่างๆของสารละลายพอลิเมอร์	58
3.13	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและค่าการกระจายของ P(LL-co-CL) และP(LL-co-CL-co-G) จากโครมาโทแกรม GPC	62
4.1	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้	69
4.2	เงื่อนไขการผลิตเป็นเส้นใยโมโนฟิลาเมนต์ของโคและเทอร์พอลิเมอร์	69
4.3	ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของเส้นใยปั่นหลอมโคและเทอร์พอลิเมอร์	74
4.4	ผลการทดสอบและการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของ โคและเทอร์พอลิเมอร์	104

## สารบัญภาพ

รูป		หน้า
1.1	(ก) โครงสร้างเชื่อมกระดูก ในรูปแบบต่าง ๆ	3
	(ข) ลักษณะการใช้พอลิเมอร์เป็นวัสดุทดแทนเชื่อมกระดูกแบบแผ่น	3
1.2	ลักษณะการใช้ท่อนำเส้นประสาทและแสดงทิศทางการงอกของ เส้นประสาทภายในท่อ	4
1.3	ลักษณะทางกายภาพของ (ก) ไหมละลายชนิดหลายเส้นพันกัน (ข) ไหมละลายชนิดเส้นเดี่ยว	5
1.4	โครงสร้างโมเลกุลของมอนอเมอร์ L-lactide, $\epsilon$ -caprolactone และ glycolide	7
1.5	โครงสร้างย่อยโคและเทอร์พอลิเมอร์ (ก) แบบสุ่ม (ข) แบบไตรบล็อก	9
2.1	ไดอะแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นกับความเครียด ของพอลิเมอร์บางชนิด	12
2.2	กราฟเส้นโค้งความเค้น-ความเครียด และเส้นสัมผัสเริ่มแรก ที่ใช้หาค่ามอดูลัส (E)	15
2.3	เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดแสดงพฤติกรรมเชิงกล ของพอลิเมอร์ในลักษณะต่าง ๆ กัน	16
2.4	ความเครียดของวัสดุภายใต้ (ก) แรงดึง (ข) แรงอัด และ (ค) แรงเฉือน	18
2.5	(ก) พฤติกรรมการทนแรงดึงของ PVC ด้วยอัตราการดึงที่ต่างกัน (ข) เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของเซลลูโลส แอซีเตท ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	18
2.6	รูปแบบ fringed-micelle	20
2.7	(ก) รูปแบบ folded-chain lamellar	21
	(ข) ไดอะแกรมแสดง folded-chain lamellae แทรกตัวอยู่ในส่วนอสัณฐาน	21
2.8	(ก) รูปถ่าย spherulites จากกล้องจุลทรรศน์ที่มีโพลาอยด์ แสดงลักษณะเมื่อเริ่มเกิด spherulites และขยายตัวมากขึ้นในเวลาต่อมา	22
	(ข) ไดอะแกรมแสดงโครงสร้างภายใน spherulites	22
2.9	รูปแบบ shish-kabab	23

รูป	หน้า
2.10 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างพื้นฐานแบบสเฟียรูไลต์ขณะดึงยืดสัมพันธ์กับเส้นตึงความเค้น-ความเครียด (สัญญาณ - ในสเฟียรูไลต์แสดงถึง lamellae ของผลึก)	24
2.11 ไดอะแกรมแสดงผลการดึงยืดต่อโครงสร้างพื้นฐานในระดับ lamellae ในทิศทางต่างๆ	25
2.12 การเกิดคอขวด (necking) ขณะดึงยืด	26
3.1 การจัดอุปกรณ์การกลั่น $\epsilon$ -caprolactone ภายใต้สุญญากาศ	30
3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ L-lactide (ก) ขั้นตอนที่ 1 (ข) ขั้นตอนที่ 2	32
3.3 DSC เทอร์โมแกรมของ L-lactide ที่ผ่านการตกผลึกให้บริสุทธิ์ 4 ครั้ง	33
3.4 ผลการวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของ L-lactide โดยการพล็อตจากสมการ van't Hoff	34
3.5 DSC เทอร์โมแกรมของ glycolide ที่ผ่านการตกผลึกให้บริสุทธิ์ 4 ครั้ง	36
3.6 ผลการวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของ glycolide โดยการพล็อตจากสมการ Van't Hoff	36
3.7 การจัดอุปกรณ์ในการสังเคราะห์โคและเทอร์พอลิเมอร์แบบสุ่ม	38
3.8 IR สเปกตรัม ของ poly (L-lactide), PLL	40
3.9 IR สเปกตรัม ของ poly ( $\epsilon$ -caprolactone), PCL	41
3.10 IR สเปกตรัม ของ polyglycolide , PG	41
3.11 IR สเปกตรัม ของ P(LL-co-CL) ที่สังเคราะห์ได้	42
3.12 IR สเปกตรัม ของ P(LL-co-CL-co-G) ที่สังเคราะห์ได้	42
3.13 สเปกตรัม 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ ของ P(LL-co-CL)	48
3.14 สเปกตรัม 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ ของ P(LL-co-CL-co-G)	49
3.15 สเปกตรัม 100 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ ของ P(LL-co-CL)	52
3.16 สเปกตรัม 100 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ ของ P(LL-co-CL-co-G)	53
3.17 สเปกตรัม 100 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ขยายเพื่อแสดงตำแหน่งหมู่คาร์บอนิลของ P(LL-co-CL)	54
3.18 สเปกตรัม 100 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ขยายเพื่อแสดงตำแหน่งหมู่คาร์บอนิลของ P(LL-co-CL-co-G)	55

รูป	หน้า	
3.19	อุปกรณ์วัดความหนืด (viscometer) (ก) Ostwald และ (ข) Ubbelohde	57
3.20	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\eta_{red}$ หรือ $\eta_{inh}$ กับความเข้มข้นของสารละลาย P(LL-co-CL) ในตัวทำละลาย tetrahydrofuran ที่อุณหภูมิ 40 °C	59
3.21	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\eta_{red}$ หรือ $\eta_{inh}$ กับความเข้มข้นของสารละลาย P(LL-co-CL-co-G) ในตัวทำละลาย tetrahydrofuran ที่อุณหภูมิ 40 °C	59
3.22	โครมาโทแกรม GPC ของ P(LL-co-CL)	61
3.23	โครมาโทแกรม GPC ของ P(LL-co-CL-co-G)	61
3.24	เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ทั่วไปที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย DSC	63
3.25	เทอร์โมแกรม DSC ของ P(LL-co-CL)	65
3.26	เทอร์โมแกรม DSC ของ P(LL-co-CL-co-G)	65
3.27	เทอร์โมแกรม TGA ของ P(LL-co-CL)	67
3.28	เทอร์โมแกรม TGA ของ P(LL-co-CL-co-G)	67
4.1	พอลิเมอร์อัดเป็นทรงกระบอก	70
4.2	(ก) กระบอกปั่นหลอมที่ประกอบแล้ว	72
	(ข) ส่วนประกอบของกระบอกปั่นหลอม	72
4.3	เครื่องปั่นหลอมขนาดเล็ก (Small - Scale Melt Spinning)	73
4.4	เส้นใยปั่นหลอม	73
4.5	เทอร์โมแกรม DSC ของเส้นใยปั่นหลอม P(LL-co-CL)	75
4.6	เทอร์โมแกรม DSC ของเส้นใยปั่นหลอม P(LL-co-CL-co-G)	76
4.7	เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกล (Universal Mechanical Testing Machine)	78
4.8	ลักษณะการพันเส้นใยบน bollard grips	78
4.9	เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของเส้นใยปั่นหลอม P(LL-co-CL)	79
4.10	เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของเส้นใยปั่นหลอม P(LL-co-CL-co-G)	79
4.11	เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของเส้นใย P(LL-co-CL) หลังถูกดึงยืดที่อุณหภูมิ 50 °C ด้วยอัตราเร็ว 6500-8300 % min <sup>-1</sup> จนได้ $\lambda = 6.0-6.7$	81

รูป	หน้า
4.12 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของเส้นใย P(LL-co-CL) หลังถูกดึงยืดที่อุณหภูมิ 60 °C ด้วยอัตราเร็ว 8600-14400 % min <sup>-1</sup> จนได้ $\lambda = 7.2-7.4$	82
4.13 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของเส้นใย P(LL-co-CL) หลังถูกดึงยืดที่อุณหภูมิ 70 °C ด้วยอัตราเร็วในการดึงยืด 12900-16500 % min <sup>-1</sup> จนได้ $\lambda = 8.5-9.2$	82
4.14 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของเส้นใย P(LL-co-CL) หลังถูกดึงยืดที่อุณหภูมิ 80 °C ด้วยอัตราเร็ว 16900-21000 % min <sup>-1</sup> จนได้ $\lambda = 9.1-9.5$	83
4.15 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของเส้นใย P(LL-co-CL-co-G) หลังถูกดึงยืดที่อุณหภูมิ 50 °C ด้วยอัตราเร็ว 2600-2700 % min <sup>-1</sup> จนได้ $\lambda = 6.0-6.3$	83
4.16 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของเส้นใย P(LL-co-CL-co-G) หลังถูกดึงยืดที่อุณหภูมิ 60 °C ด้วยอัตราเร็ว 3600-3800 % min <sup>-1</sup> จนได้ $\lambda = 6.1-6.4$	84
4.17 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของเส้นใย P(CL-co-CL-co-G) หลังถูกดึงยืดที่อุณหภูมิ 70 °C ด้วยอัตราเร็ว 5600-6400 % min <sup>-1</sup> จนได้ $\lambda = 7.4-7.6$	84
4.18 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของเส้นใย P(CL-co-CL-co-G) หลังถูกดึงยืดที่อุณหภูมิ 80 °C ด้วยอัตราเร็ว 7500-8000 % min <sup>-1</sup> จนได้ $\lambda = 8.0-8.5$	85
4.19 เทอร์โมแกรม DSC ของเส้นใย P(LL-co-CL) หลังถูกดึงยืดที่อุณหภูมิ 50 °C	85
4.20 เทอร์โมแกรม DSC ของเส้นใย P(LL-co-CL) หลังถูกดึงยืดที่อุณหภูมิ 60 °C	86
4.21 เทอร์โมแกรม DSC ของเส้นใย P(LL-co-CL) หลังถูกดึงยืดที่อุณหภูมิ 70 °C	86
4.22 เทอร์โมแกรม DSC ของเส้นใย P(LL-co-CL) หลังถูกดึงยืดที่อุณหภูมิ 80 °C	87
4.23 เทอร์โมแกรม DSC ของเส้นใย P(LL-co-CL-co-G) หลังถูกดึงยืดที่อุณหภูมิ 50 °C	87



รูป	หน้า
4.24 เทอร์โมแกรม DSC ของเส้นใย P(LL-co-CL-co-G) หลังถูกดิ่งยัด ที่อุณหภูมิ 60 °C	88
4.25 เทอร์โมแกรม DSC ของเส้นใย P(LL-co-CL-co-G) หลังถูกดิ่งยัด ที่อุณหภูมิ 70 °C	88
4.26 เทอร์โมแกรม DSC ของเส้นใย P(LL-co-CL-co-G) หลังถูกดิ่งยัด ที่อุณหภูมิ 80 °C	89
4.27 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของเส้นใย P(LL-co-CL) ที่ถูกดิ่งยัด ที่อุณหภูมิ 50 °C ด้วย อัตราเร็ว 6800-7600 %min <sup>-1</sup> จนได้ $\lambda = 6.4-6.6$ แล้วทำการแอนนิลที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	91
4.28 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของเส้นใย P(LL-co-CL-co-G) หลังถูกดิ่งยัด ที่อุณหภูมิ 50 °C ด้วยอัตราเร็ว 2600-2800 %min <sup>-1</sup> จนได้ $\lambda = 6.2-6.3$ แล้วทำการแอนนิลที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	91
4.29 เทอร์โมแกรม DSC ของเส้นใย P(LL-co-CL) ถูกดิ่งยัดที่อุณหภูมิ 50 °C และทำการแอนนิลที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	92
4.30 เทอร์โมแกรม DSC ของเส้นใย P(LL-co-CL-co-G) ถูกดิ่งยัดที่อุณหภูมิ 50 °C และทำการแอนนิลที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	92
4.31 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของเส้นใย P(LL-co-CL) ถูกดิ่งยัดครั้งที่ 2 ที่อุณหภูมิ 60 °C ด้วยอัตราเร็ว 4400-4600 %min จนได้ $\lambda = 7.3-7.5$ หลังการแอนนิลที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	93
4.32 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของเส้นใย P(LL-co-CL-co-G) ถูกดิ่งยัดครั้งที่ 2 ที่อุณหภูมิ 60 °C ด้วยอัตราเร็ว 3700-4000 %min จนได้ $\lambda = 6.4-6.6$ หลังการแอนนิลที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	94
4.33 เทอร์โมแกรม DSC ของเส้นใย P(LL-co-CL) หลังถูกดิ่งยัด 2 ครั้ง	94
4.34 เทอร์โมแกรม DSC ของเส้นใย P(LL-co-CL-co-G) หลังถูกดิ่งยัด 2 ครั้ง	95
4.35 การเปรียบเทียบเส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของเส้นใย P(LL-co-CL) หลังการปรับปรุงสมบัติเชิงกลในแต่ละขั้นตอน	96

รูป	หน้า
4.36 การเปรียบเทียบเส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของเส้นใย P(LL-co-CL-co-G) หลังการปรับปรุงสมบัติเชิงกลในแต่ละขั้นตอน	97
4.37 การเปรียบเทียบเส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของเส้นใยที่ผลิตได้ กับไหมละลายเชิงพาณิชย์	97
4.38 การเปรียบเทียบเส้นโค้งแรง-ความเครียดของเส้นใยที่ผลิตได้ กับไหมละลายเชิงพาณิชย์	98

## อักษรย่อและสัญลักษณ์

ชื่อย่อ/สัญลักษณ์	ชื่อเต็ม
P(LL-co-CL)	พอลิ(แลค-แลคไทด์-โค-เอปซิลอน-แคโพรแลคโตน)
P(LL-co-CL-co-G)	Poly((L-lactide-co-ε-caprolactone) พอลิ(แลค-แลคไทด์-โค-เอปซิลอน-แคโพรแลคโตน-โค-ไกลคอลได์)
DSC	ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนิงคัลลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimetry)
TGA	เทอร์โมกราวิเมทรีแอนนาไลเซอร์ (Thermogravimetric Analyzer)
$T_g$	อุณหภูมิที่เปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature)
$T_c$	อุณหภูมิของการเกิดผลึก (crystalline temperature)
$T_m$	อุณหภูมิการหลอมตัวของผลึก (crystalline melting temperature)
$T_d$	อุณหภูมิการสลายตัว (decomposition temperature)
$\Delta H_m$	ขนาดความร้อนของการหลอมเหลว (heat of melting)

ชื่อย่อ/สัญลักษณ์

ชื่อเต็ม

ml	มิลลิลิตร (milliliter)
mm	มิลลิเมตร (millimeter)
MPa	เมกะปาสคาล (megapascal)
min <sup>-1</sup>	ต่อนาที (per minute)
J/g	จูลต่อกรัม (joule per gram)
°C	องศาเซลเซียส (degree celcius)
mol %	โมลเปอร์เซนต์ (mole percentage)
$\bar{M}_n$	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (number-average molecular weights)
$\bar{M}_w$	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (weight-average molecular weights)

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved