

**Thesis Title**            **Synthesis and Characterisation of L-Lactide -  $\epsilon$ -Caprolactone Copolymers for Use in Surgery**

**Author**                    **Mr. Kanarat Na-Lampang**

**M.S.**                      **Chemistry**

**Examining Committee :**

<b>Lecturer</b>	<b>Dr. Robert Molloy</b>	<b>Chairman</b>
<b>Lecturer</b>	<b>Dr. Nipapan Molloy</b>	<b>Member</b>
<b>Lecturer</b>	<b>Dr. Teerapoi Wongchanapiboon</b>	<b>Member</b>

## **ABSTRACT**

Copolymers of L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone of various compositions were synthesized via stannous octoate-initiated ring-opening bulk copolymerisation at 140°C. The yields obtained were near-quantitative (93-95%). Together with the respective homopolymers, poly(L-lactic acid) and poly( $\epsilon$ -caprolactone), the poly(L-lactic acid-co- $\epsilon$ -caprolactone) copolymers were characterized according to their chemical structure and composition (IR,  $^1\text{H-NMR}$  and  $\text{C}13\text{-NMR}$  spectrometry), thermal properties (DSC, TG) and molecular weight (GPC). The results showed that the final copolymer compositions were within  $\pm 1$  mole% of the initial comonomer feeds. Analysis of the chain microstructure ( $\text{C}13\text{-NMR}$ ) confirmed at least some random character in the sequence distribution of the comonomer repeat units, despite the much higher reactivity of L-lactide. As the  $\epsilon$ -caprolactone content in the copolymer increased from 10 to 31 mole%, the melting range decreased and broadened, the heat of fusion (% crystallinity) also decreased, but the thermal stability and molecular weight increased. In multi-step (temperature jump) copolymerisation, increasing the reaction temperature within the range 120-180°C increased both the degree of incorporation and randomization of  $\epsilon$ -caprolactone

weight ( $\bar{M}_n = 2 - 8 \times 10^4$ ) to be melt spun into monofilament fibres (diameters = 0.12 - 0.24 mm) and wound up mechanically. Tensile testing of the undrawn fibres showed that, as the  $\epsilon$ -caprolactone content in the copolymer increased from 21 to 31% (by mole), the nature of the fibre changed quite dramatically from a soft, tough fibre to an elastic fibre as the copolymer's  $T_g$  decreased to below room temperature. This physical change was reflected in corresponding changes in mechanical properties; while the ultimate stress at break and Young's modulus both decreased, the extensibility increased from about 60% to over 500%. The overall conclusion to be drawn from this project is that these L-lactide -  $\epsilon$ -caprolactone copolymers show sufficient potential for development as absorbable surgical sutures for this line of research to be continued.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์ และการหาลักษณะเฉพาะของ แอล-แลคไทด์ - เอปไซลอน-แคโปรแลคโตน โคพอลิเมอร์สำหรับใช้ในด้าน ศัลยกรรม	
ชื่อผู้เขียน	นาย คณารัฐ ณ ลำปาง	
วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต	สาขาวิชาเคมี	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ :		
	ดร. โรเบิร์ต มอลลอย	ประธานกรรมการ
	ดร. นิภาพันท์ มอลลอย	กรรมการ
	ดร. ชีระพล วงศ์ชนะพิบูลย์	กรรมการ

### บทคัดย่อ

โคพอลิเมอร์ของ แอล-แลคไทด์ และ เอปไซลอน-แคโปรแลคโตน ที่มีองค์ประกอบต่างๆ ได้ถูกสังเคราะห์โดยบดโคพอลิเมอร์เซชันแบบเปิดวงมีสแตนนัสออกโทเอทเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 140°C ผลผลิตที่ได้มีปริมาณสูง (93-95%) ได้มีการหาลักษณะเฉพาะของไฮโมพอลิเมอร์ พอลิ(แอล-แลคติก แอซิด) และ พอลิ(เอปไซลอน-แคโปรแลคโตน) พร้อมกับโคพอลิเมอร์ พอลิ(แอล-แลคติก แอซิด-โค-เอปไซลอน-แคโปรแลคโตน) ทางโครงสร้างเคมีและองค์ประกอบ (ไออาร์, โปรตอน-เอ็นเอ็มอาร์ และ คาร์บอน13-เอ็นเอ็มอาร์ สเปกโตรสโคปี) สมบัติทางความร้อน (ดีเอสซี และ ทีจี) และ มวลโมเลกุล (จีพีซี) ผลที่ได้แสดงว่าองค์ประกอบของโคพอลิเมอร์ มีค่าในช่วง  $\pm 1$  โมล% ของโคมอนอเมอร์ผสมเริ่มต้น การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของสายโซ่ (คาร์บอน13-เอ็นเอ็มอาร์) ยืนยันว่าอย่างน้อยที่สุดบางส่วนมีลักษณะการเรียงตัวแบบสุ่มของหน่วยที่ซ้ำกันของโคมอนอเมอร์ถึงแม้ว่าแอล-แลคไทด์จะมีรีแอกติวิตีสูงกว่ามากก็ตาม

เมื่อองค์ประกอบของเอปไซลอน-แคโรแลคโตนในโคพอลิเมอร์เพิ่มจาก 10 ถึง 31 โมล% ทำให้ช่วงอุณหภูมิการหลอมเหลวลดลงและกว้างขึ้น ความร้อนของการหลอมเหลว (% ความเป็นผลึก) ก็ลดลงด้วย แต่ความเสถียรทางความร้อนและมวลโมเลกุลนั้นเพิ่มขึ้น ในการโคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบหลายขั้น (การเพิ่มอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาในช่วง 120-180°C ทำให้เพิ่มดีกรีการเข้าร่วมและการเป็นแบบสุ่มของเอปไซลอน-แคโรแลคโตนในสายโซ่โคพอลิเมอร์ โคพอลิเมอร์ทุกตัวมีมวลโมเลกุลสูงเพียงพอ ( $M_n$  เท่ากับ  $2 - 8 \times 10^4$ ) สำหรับการปั่นหลอมเป็นเส้นใยแบบโมโนฟิลาเมนต์ (เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.12 - 0.24 มม.) และการถูกปั่นเก็บ การทดสอบแรงดึงของเส้นใยที่ไม่ได้ถูกดึงยืดแสดงให้เห็นว่าเมื่อองค์ประกอบของเอปไซลอน-แคโรแลคโตนในโคพอลิเมอร์เพิ่มจาก 21 โมล% ถึง 31 โมล% สมบัติของเส้นใยเปลี่ยนแปลงอย่างมากจาก อ่อน เหนียว ไปเป็นเส้นใยที่มีความยืดหยุ่นในขณะที่อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน ( $T_g$ ) ของโคพอลิเมอร์ลดลงต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพนี้ส่งผลให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงที่สอดคล้องกันของสมบัติเชิงกล เช่น ขณะที่ค่าความเครียดที่จุดขาดและค่ายังโมดูลัสลดลง ความสามารถในการยืดเพิ่มจากประมาณ 60% ถึงมากกว่า 500% จากงานวิจัยนี้สามารถสรุปรวมได้ว่าโคพอลิเมอร์ของ แอล-แลคไทด์ - เอปไซลอน-แคโรแลคโตน แสดงศักยภาพพอเพียงเพื่อการวิจัยต่อไปเพื่อพัฒนาในการใช้เป็นไหมละลาย