สุริยัน รักแม่ : การศึกษาการใช้ไฮดรอกซีอะปาไทต์ธรรมชาติเพื่อเป็นสารตัวเติมในพอลิแลกติกแอซิดคอมโพสิท (THE STUDY OF USING NATURAL HYDROXYAPATITE AS A FILLER FOR POLY(LACTIC ACID) COMPOSITES) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิธินาถ ศุภกาญจน์, 139 หน้า.

วิทยานิพนธ์นี้ศึกษาความเป็นไปได้ในการนำไฮดรอกซีอะปาไทต์ธรรมชาติมาใช้เป็นสารตัวเติมในพอลิแลกติกแอซิดคอมโพสิท โดยไฮดรอกซีอะปาไทต์ธรรมชาติที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้มาจากกระดูกวัวที่ผ่านการเผาและบด เมื่อนำผงกระดูกที่ได้มาวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) วิเคราะห์สารประกอบและความเป็นผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังษีเอกซ์ (XRD) และวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FTIR) แล้วพบว่าผงกระดูกวัวที่ผ่านการเผาแล้วจะได้ผลึกของไฮดรอกซีอะปาไทต์ที่มีหมู่คาร์บอเนตเป็นส่วนประกอบและเกาะกลุ่มกันแน่น

พอลิเมอร์คอมโพสิทระหว่างพอลิแลกติกแอซิดกับผงไฮดรอกซีอะปาไทต์ถูกเตรียมขึ้นโดยวิธีผสมที่ต่างกันสองวิธีเพื่อเลือกวิธีการผสมที่ดีที่สุดในการผลิตชิ้นงานพอลิแลกติกแอซิดคอมโพสิท ซึ่งวิธีแรกคือการใช้สารละลายคลอโรฟอร์มละลายพอลิแลกติกแอซิดก่อนที่จะผสมผงไฮดรอกซีอะปาไทต์ลงไป (solution-mixing technique) และวิธีที่สองคือการใช้ความร้อนเพื่อหลอมพอลิแลกติกแอซิดก่อนที่จะผสมผงไฮดรอกซีอะปาไทต์ลงไป (melt-mixing technique) ซึ่งจากผลการตรวจสอบสมบัติทางกลและสมบัติทางความร้อนของพอลิแลกติกแอซิดคอมโพสิทที่เตรียมจากกระบวนการผสมทั้งสองแบบ แสดงให้เห็นว่าคอมโพสิทที่ผ่านกระบวนการผสมแบบหลอมจะมีการกระจายตัวของผงไฮดรอกซีอะปาไทต์ สมบัติทางกล และอุณหภูมิการสลายตัวที่สูงกว่ากระบวนการผสมโดยใช้ตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม ดังนั้นในการวิจัยนี้จึงเลือกวิธีการผสมแบบที่ใช้ความร้อนเพื่อหลอมพอลิแลกติกแอซิดก่อนที่จะผสมผงไฮดรอกซีอะปาไทต์ลงไปเพื่อใช้ในการเตรียมคอมโพสิท แต่อย่างไรก็ตามคอมโพสิทที่ผ่านการผสมด้วยวิธีการผสมแบบนี้ยังคงมีสมบัติบางประการที่จำเป็นต้องได้รับการปรับปรุงให้ดีขึ้นคือความเข้ากันได้ระหว่างไฮดรอกซีอะปาไทต์กับพอลิแลกติกแอซิดรวมถึงการสลายตัวของของพอลิแลกติกแอซิดที่เกิดขึ้นระหว่างการเตรียมคอมโพสิท

การปรับปรุงพื้นผิวของไฮดรอกซีอะปาไทต์เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างไฮดรอกซีอะปาไทต์กับพอลิแลกติกแอซิดทำโดยการใช้สารคู่ควบไซเลน (silane coupling agents) 2 ชนิด คือ 3-อะมิโนโพรพิลไตรเอทอกซีไซเลน (3-aminopropyltriethoxysilane (APES)) และ 3-เมทาครีลอกซีโพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน (3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTS)) หลังจากปรับปรุง

พื้นผิวของไฮดรอกซีอะปาไทต์ด้วยสารคู่ควบไซเลนและนำมาตรวจสอบด้วยเครื่อง FTIR และเครื่องเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนต์แบบกระจายพลังงาน (EDXRF) พบว่ามีสารคู่ควบไซเลนถูกดูดซับอยู่บนผิวของไฮดรอกซีอะปาไทต์ นอกจากนั้นยังพบว่ากลุ่มของไฮดรอกซีอะปาไทต์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวแล้วมีขนาดลดลง ผลการศึกษาทางสัณฐานวิทยาหลังนำไฮดรอกซีอะปาไทต์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวแล้วมาผสมกับพอลิแลกติกแอซิด พบว่าพื้นผิวของไฮดรอกซีอะปาไทต์สามารถเข้ากันได้ดีขึ้นกับเนื้อของพอลิแลกติกแอซิด รวมทั้งมีการกระจายตัวของไฮดรอกซีอะปาไทต์ในเนื้อของพอลิแลกติกแอซิดที่ดีขึ้น ด้วยเหตุนี้สมบัติทางกลและอุณหภูมิในการสลายตัวของคอมโพสิทจึงมีค่าสูงขึ้น นอกจากนี้เมื่อทดสอบด้วยเครื่องโครมาโทรกราฟีแบบเจลเลือกผ่าน (GPC) ยังพบว่าการปรับปรุงพื้นผิวของไฮดรอกซีอะปาไทต์ด้วยสารคู่ควบไซเลนสามารถลดการสลายตัวของโมเลกุลพอลิแลกติกแอซิดระหว่างเตรียมคอมโพสิทได้ด้วย

การศึกษาการสลายตัวของพอลิแลกติกแอซิดคอมโพสิทในสภาพแวดล้อมจำลอง โดยการแช่คอมโพสิทในสารละลายบัฟเฟอร์ของฟอสเฟต พบว่าคอมโพสิทที่ผสมด้วยไฮดรอกซีอะปาไทต์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวมีการเปลี่ยนแปลงของความเป็นกรด-ด่างของสารละลายบัฟเฟอร์ของฟอสเฟตในระหว่างการแช่ ขนาดและสัณฐานวิทยาของชิ้นทดสอบ รวมทั้งโมเลกุลของพอลิแลกติกแอซิดน้อยกว่าคอมโพสิทที่ผสมด้วยไฮดรอกซีอะปาไทต์ที่ไม่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว โดยเป็นผลมาจากการยึดเหนี่ยวระหว่างไฮดรอกซีอะปาไทต์และเนื้อพอลิแลกติกแอซิดที่ดีขึ้นทำให้สารละลายบัฟเฟอร์ของฟอสเฟตมีโอกาสที่จะซึมเข้าไปในเนื้อของคอมโพสิทน้อยได้ลดลง ส่งผลให้สายโซ่ของพอลิแลกติกแอซิดเกิดการสลายตัวลดลง โดยสามารถทดสอบได้ด้วยเครื่อง GPC นอกจากการทดสอบการสลายตัวแล้วการศึกษาความไวทางชีวภาพ (Bioactivity) ของคอมโพสิทในสารละลายเทียมของร่างกายมนุษย์ (simulated body fluid (SBF)) ยังแสดงให้เห็นว่าการใช้ไฮดรอกซีอะปาไทต์จากกระดูกวัวสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดการตกตะกอนของแคลเซียมฟอตเฟตบนคอมโพสิทได้และมีจำนวนมากขึ้นตามระยะเวลาในการแช่ อีกทั้งเมื่อทดสอบความเป็นพิษของสารละลายที่สกัดจากคอมโพสิทกับเซลล์กระดูกของมนุษย์ ผลที่ได้ชี้ให้เห็นว่าสารสกัดจากคอมโพสิทที่ได้ไม่มีความเป็นพิษต่อเซลล์กระดูกของมนุษย์ ณ สภาวะการทดลองที่กำหนด

สาขาวิชา วิศวกรรมพอลิเมอร์ ลายมือชื่อนักศึกษา _____

ปีการศึกษา 2552 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา_____

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม_____

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม_____

SURIYAN RAKMAE : THE STUDY OF USING NATURAL HYDROXYAPATITE AS A FILLER FOR POLY(LACTIC ACID) COMPOSITES. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. NITINAT SUPPAKARN, Ph.D., 139 PP.

POLY(LACTIC ACID)/ HYDROXYAPATITE/ COMPOSITE/ SILANE COUPLING AGENT/ BOVINE BONE

In this thesis, hydroxyapatite (HA) powder was produced from bovine bones in order to use as a filler for poly(lactic acid) (PLA) composites. Scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) were used to characterize the obtained powder. SEM micrographs, XRD pattern, and FTIR spectrum of calcined bovine bone powder revealed that the obtained powder was in a form of crystalline carbonated HA, and highly agglomerated. So, the calcined bovine bone powder was called u-HA in this study. u-HA/PLA composites at various contents of HA where prepared by either melt-mixing or solution-mixing techniques. The u-HA/PLA composites prepared by melt-mixing exhibited the more homogeneous distribution of u-HA in PLA matrix as compared with the composites prepared by solution-mixing technique. In comparison, tensile modulus, tensile strength, and impact strength of the melt-mixed composites were higher than those of the solution-mixed composites. Moreover, decomposition temperatures of the melt-mixed composites were higher than those of the solution-mixed composites. Nonetheless, average molecular weights of PLA in the solution mixed composites, as confirmed by GPC, were significantly higher than those in the

melt-mixed composites. The surface of HA powder was modified with either 3-aminopropyltriethoxysilane (APES) or 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTS). FTIR and EDXRF results confirmed the appearance of APES and MPTS on the HA surfaces. SEM micrographs of silane-treated HA/PLA composites revealed that modification of HA with APES or MPTS eased distribution of HA powder in PLA matrix and enhanced interfacial adhesion between both phases. Based on the results, the mechanical properties of silane-treated HA/PLA composites were better than those of untreated HA/PLA composites. Moreover, TGA and GPC results showed that the incorporation of silane-treated HA into the PLA matrix significantly increased thermal stability of the composite and decreased the thermal degradation of PLA chains. Additionally, *in vitro* degradation behaviors of untreated HA/PLA and silane-treated HA/PLA composites were also analyzed. The results showed that the stronger interfacial bonding between silane-treated HA and PLA matrix significantly delayed the *in vitro* degradation rate of the PLA, after immersing in PBS. Moreover, the results of bioactive study showed that the incorporation of u-HA into the PLA matrix significantly induced the formation of calcium phosphate compounds on the composite surface as evaluated by means of SEM, EDX, FTIR and XRD. In addition, *in vitro* cytotoxicity tests indicated that the extracts from all HA/PLA composites had no toxicity to human osteoblast cell.

School of Polymer Engineering

Academic Year 2009

Student's Signature_____

Advisor's Signature_____

Co-advisor's Signature_____

Co-advisor's Signature_____