

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

วิทยานิพนธ์นี้ศึกษาความเป็นไปได้ในการนำไฮดรอกซีอะปาไทด์ธรรมชาติมาใช้เป็นสาร  
ตัวเติมในพอลิแลกติกแอซิดคอมโพสิต โดยไฮดรอกซีอะปาไทด์ธรรมชาติที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้มา  
จากกระดูกวัวที่ผ่านการเผาและบด เมื่อนำผงกระดูกที่ได้มาวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง  
จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) วิเคราะห์สารประกอบและความเป็นผลึกด้วยเครื่องวัด  
การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี  
(FTIR) แล้วพบว่าผงกระดูกวัวที่ผ่านการเผาแล้วจะได้ผลึกของไฮดรอกซีอะปาไทด์ที่มีหมู่  
คาร์บอกเนตเป็นส่วนประกอบและเกาะกลุ่มกันแน่น

พอลิเมอร์คอมโพสิตระหว่างพอลิแลกติกแอซิดกับผงไฮดรอกซีอะปาไทด์ถูกเตรียมขึ้นโดย  
วิธีผสมที่ต่างกันสองวิธีเพื่อเลือกวิธีการผสมที่ดีที่สุดในการผลิตชิ้นงานพอลิแลกติกแอซิด  
คอมโพสิต ซึ่งวิธีแรกคือการใช้สารละลายคลอโรฟอร์มละลายพอลิแลกติกแอซิดก่อนที่จะผสมผง  
ไฮดรอกซีอะปาไทด์ลงไป (solution-mixing technique) และวิธีที่สองคือการใช้ความร้อนเพื่อหลอม  
พอลิแลกติกแอซิดก่อนที่จะผสมผงไฮดรอกซีอะปาไทด์ลงไป (melt-mixing technique) ซึ่งจากผล  
การตรวจสอบสมบัติทางกลและสมบัติทางความร้อนของพอลิแลกติกแอซิดคอมโพสิตที่เตรียมจาก  
กระบวนการผสมทั้งสองแบบ แสดงให้เห็นว่าคอมโพสิตที่ผ่านกระบวนการผสมแบบหลอมจะมี  
การกระจายตัวของผงไฮดรอกซีอะปาไทด์ สมบัติทางกล และอุณหภูมิการสลายตัวที่สูงกว่า  
กระบวนการผสมโดยใช้ตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม ดังนั้นในการวิจัยนี้จึงเลือกวิธีการผสมแบบที่ใช้  
ความร้อนเพื่อหลอมพอลิแลกติกแอซิดก่อนที่จะผสมผงไฮดรอกซีอะปาไทด์ลงไปเพื่อใช้ในการ  
เตรียมคอมโพสิต แต่อย่างไรก็ตามคอมโพสิตที่ผ่านการผสมด้วยวิธีการผสมแบบนี้ยังคงมีสมบัติ  
บางประการที่จำเป็นต้องได้รับการปรับปรุงให้ดีขึ้นคือความเข้ากันได้ระหว่างไฮดรอกซีอะปาไทด์  
กับพอลิแลกติกแอซิดรวมถึงการสลายตัวของพอลิแลกติกแอซิดที่เกิดขึ้นระหว่างการเตรียม  
คอมโพสิต

การปรับปรุงพื้นผิวของไฮดรอกซีอะปาไทด์เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างไฮดรอกซี  
อะปาไทด์กับพอลิแลกติกแอซิดทำได้โดยใช้สารคู่ควบไซเลน (silane coupling agents) 2 ชนิด คือ  
3-อะมิโนโพรพิลไตรเอทอกซีไซเลน (3-aminopropyltriethoxysilane (APES)) และ 3-เมทาครีลออกซี  
โพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน (3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTS)) หลังจากปรับปรุง

พื้นผิวของไฮดรอกซีอะปาไทต์ด้วยสารคู่ควบโซเลนและนำมาตรวจสอบด้วยเครื่อง FTIR และเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบกระจายพลังงาน (EDXRF) พบว่ามีสารคู่ควบโซเลนถูกดูดซับอยู่บนผิวของไฮดรอกซีอะปาไทต์ นอกจากนี้ยังพบว่ากลุ่มของไฮดรอกซีอะปาไทต์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวแล้วมีขนาดลดลง ผลการศึกษาทางสัณฐานวิทยาหลังนำไฮดรอกซีอะปาไทต์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวแล้วมาผสมกับพอลิแลคติกแอซิด พบว่าพื้นผิวของไฮดรอกซีอะปาไทต์สามารถเข้ากันได้ดีขึ้นกับเนื้อของพอลิแลคติกแอซิด รวมทั้งมีการกระจายตัวของไฮดรอกซีอะปาไทต์ในเนื้อของพอลิแลคติกแอซิดที่ดีขึ้น ด้วยเหตุนี้สมบัติทางกลและอุณหภูมิจึงมีการสลายตัวของคอมโพสิตจึงมีค่าสูงขึ้น นอกจากนี้เมื่อทดสอบด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีแบบเจลเลือกผ่าน (GPC) ยังพบว่า การปรับปรุงพื้นผิวของไฮดรอกซีอะปาไทต์ด้วยสารคู่ควบโซเลนสามารถลดการสลายตัวของโมเลกุลพอลิแลคติกแอซิดระหว่างเตรียมคอมโพสิตได้ด้วย

การศึกษากการสลายตัวของพอลิแลคติกแอซิดคอมโพสิตในสภาพแวดล้อมจำลอง โดยการแช่คอมโพสิตในสารละลายบัฟเฟอร์ของฟอสเฟต พบว่าคอมโพสิตที่ผสมด้วยไฮดรอกซีอะปาไทต์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวมีการเปลี่ยนแปลงของความเป็นกรด-ด่างของสารละลายบัฟเฟอร์ของฟอสเฟตในระหว่างการแช่ ขนาดและสัณฐานวิทยาของชิ้นทดสอบ รวมทั้งโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดน้อยกว่าคอมโพสิตที่ผสมด้วยไฮดรอกซีอะปาไทต์ที่ไม่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว โดยเป็นผลมาจากการยึดเหนี่ยวระหว่างไฮดรอกซีอะปาไทต์และเนื้อพอลิแลคติกแอซิดที่ดีขึ้นทำให้สารละลายบัฟเฟอร์ของฟอสเฟตมีโอกาสที่จะซึมเข้าไปในเนื้อของคอมโพสิตน้อยได้ลดลง ส่งผลให้สายโซ่ของพอลิแลคติกแอซิดเกิดการสลายตัวลดลง โดยสามารถทดสอบได้ด้วยเครื่อง GPC นอกจากการทดสอบการสลายตัวแล้วการศึกษากความไวทางชีวภาพ (Bioactivity) ของคอมโพสิตในสารละลายเทียมของร่างกายมนุษย์ (simulated body fluid (SBF)) ยังแสดงให้เห็นว่าการใช้ไฮดรอกซีอะปาไทต์จากกระดูกวัวสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดการตกตะกอนของแคลเซียมฟอสเฟตบนคอมโพสิตได้และมีจำนวนมากขึ้นตามระยะเวลาในการแช่ อีกทั้งเมื่อทดสอบความเป็นพิษของสารละลายที่สกัดจากคอมโพสิตกับเซลล์กระดูกของมนุษย์ ผลที่ได้ชี้ให้เห็นว่าสารสกัดจากคอมโพสิตที่ได้ไม่มีความเป็นพิษต่อเซลล์กระดูกของมนุษย์ ณ สภาวะการทดลองที่กำหนด

สาขาวิชา วิศวกรรมพอลิเมอร์

ปีการศึกษา 2552

ลายมือชื่อนักศึกษา \_\_\_\_\_

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 were 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\_\_\_\_\_