

วัสดุสำหรับอวัยวะประดิษฐ์ขากรรไกรและใบหน้า นอกช่องปาก ตอนที่ 1: ประวัติและซิลิโคน อีลาสโตเมอร์

วิศรุตม์ ประดิษฐ์วิศา¹ วิสาลักษณ์ ปัญญาวัฒนานนท์²

พิริวัต เอื้อสุวรรณ³ ขวัญวงศ์ บุญพิทักษ์⁴ อธิคม สุรินทรธรรมาสาร¹ สุภรณ์ ยมกกุล^{1*}

บทความปริทัศน์

บทคัดย่อ

ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบันมีการใช้วัสดุประเภทต่าง ๆ เพื่อนำมาประดิษฐ์เป็นอวัยวะเทียมบนใบหน้า แต่เนื่องด้วยข้อจำกัดบางประการจึงทำให้วัสดุบางชนิด เช่น ยางพาราวัลคาไนซ์ และพอลิยูรีเทน ไม่ได้รับความนิยม ขณะที่ซิลิโคนอีลาสโตเมอร์ เป็นวัสดุที่ได้รับความนิยมสูงสุด เนื่องจากมีความอ่อนนุ่ม ยืดหยุ่น ให้ความสัมผัส และสามารถตกแต่งสีให้เหมือนผิวหนังได้ ซึ่งวัสดุกลุ่มนี้ยังแบ่งออกเป็นหลายประเภท แต่จะมีเฉพาะบางประเภทเท่านั้นที่ยังคงนำมาใช้งานอยู่ ถึงอย่างไรก็ตามซิลิโคนอีลาสโตเมอร์ ก็ยังไม่ใช่วัสดุที่มีสมบัติตามอุดมคติที่ดีที่สุดสำหรับการผลิตอวัยวะเทียม เพราะมีข้อจำกัดบางประการ ดังนั้นการศึกษาศสมบัติของวัสดุกลุ่มนี้จึงเป็นสิ่งจำเป็น เพื่อประโยชน์ในการผลิตอวัยวะเทียมให้กับผู้ป่วย

คำไชรหัส: วัสดุอวัยวะประดิษฐ์ขากรรไกรและใบหน้านอกช่องปาก/ยางพารา/ซิลิโคน

Received: Jan 31, 2024

Revised: Apr 03, 2024

Accepted: Apr 27, 2024

บทนำ

อวัยวะเทียมสำหรับบูรณะขากรรไกรและใบหน้า (Maxillofacial prostheses) เป็นสิ่งประดิษฐ์เพื่อทดแทนอวัยวะที่มีความพิการ อันเนื่องมาจากความผิดปกติตั้งแต่กำเนิด (Congenital defect) อุบัติเหตุ หรือจากการผ่าตัด เพื่อให้ทำหน้าที่ได้เหมือน หรือใกล้เคียงปกติ เพื่อความสวยงาม สร้างความมั่นใจ และเพิ่มคุณภาพชีวิตให้แก่ผู้ป่วย มีหลักฐานยืนยันว่าอวัยวะเทียมเริ่มมีการประดิษฐ์ในสมัยอียิปต์ และบาบิโลน (Babylon) ซึ่งเป็นอาณาจักรอันยิ่งใหญ่ในยุคเมโสโปเตเมีย (Mesopotamia) และอูร์ (Ur) ซึ่งเป็นเมืองท่าสำคัญในอ่าวเปอร์เซียในยุคก่อนคริสตกาล¹ โดยชาวอียิปต์มีความเชื่อว่าหลังการตาย วิญญาณจะกลับมาเข้าร่างแล้วฟื้นขึ้นมาใหม่ ดังนั้นจึงควักลูกตาของผู้เสียชีวิตออก แล้วใส่ซี่ผึ้งหรือปูนปลาสเตอร์เข้าไปแทนที่ และใช้อัญมณีทำเป็นม่านตา (Iris) ทั้งยังพบเปลือกโลหะ (Metallic shell) ในบริเวณเบ้าตาจากการถ่ายภาพรังสีของมัมมีบางร่าง นอกจากนี้ยังพบใบหูเทียม จมูกเทียม ที่ทำจากไม้ งาช้าง หิน เงิน ทอง และบรอนซ์ เป็นต้น ในชนชาติจีนและอินคาได้มีการขุดพบอวัยวะเทียม

เช่นกัน โดยอวัยวะเทียมที่ค้นพบเป็น จมูกเทียม หูเทียม ที่ทำจากเรซินธรรมชาติ และโลหะ² จนเข้าสู่ศตวรรษที่ 15 จึงมีการจดบันทึกเกี่ยวกับการประดิษฐ์อวัยวะเทียมอย่างเป็นทางการจากบทความของวาโลรี (Valauri)³ กล่าวถึงศัลยแพทย์ชาวฝรั่งเศส อองบราวส ปาร์ (Ambroise Pare) ว่าเป็นบุคคลแรกที่ ทำเพดานเทียม (Obturator) ให้แก่ผู้ป่วย และได้บันทึกการใช้ อวัยวะเทียมเพื่อทดแทนส่วนที่เกิดความพิการ โดยไม่ต้องผ่าตัด เช่น ใบหูเทียมจากกระดาดหรือหนังสัตว์ หรือจมูกเทียมจากโลหะเงินและอำพรางบริเวรรอยต่อด้วยหวดปลอม เป็นต้น ทีโค บราห์ (Tycho Brahe) นักดาราศาสตร์ชาวเดนมาร์ก ผู้ได้สร้างผลงานทางดาราศาสตร์ไว้มากมาย โดยเฉพาะบันทึกตำแหน่งดวงดาวบนท้องฟ้า แต่ด้วยอุบัติเหตุจากการควอลดาบ (Sword duel) กับผู้เป็นญาติ ซึ่งทำให้ ทีโค บราห์ ต้องสูญเสียจมูกไป เขาจึงได้ประดิษฐ์จมูกเทียมจากซี่ผึ้ง แต่ยังไม่พอใจในเรื่องความสวยงาม จึงได้นำไปให้ช่างทองช่วยหล่อเป็นจมูกทอง และในปี ค.ศ. 1579 ที่เมืองเวนิส (Venice) ประเทศอิตาลีได้มีการประดิษฐ์ลูกตาเทียมที่ทำ

1 ภาควิชาทันตกรรมประดิษฐ์ คณะทันตแพทยศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ

2 ภาควิชาทันตกรรมประดิษฐ์ คณะทันตแพทยศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล กรุงเทพฯ

3 สาขาวิชาทันตกรรมประดิษฐ์ คณะทันตแพทยศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น

4 สาขาวิชาทันตกรรมประดิษฐ์ คณะทันตแพทยศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ จังหวัดปทุมธานี

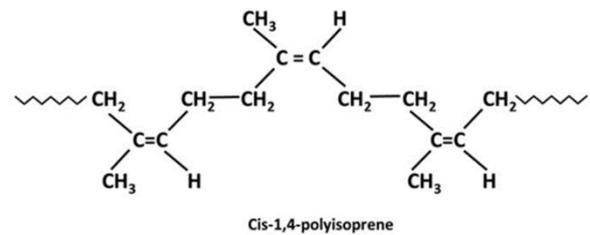
* ผู้ประพันธ์บทความ

จากแก้ว จวบจนถึงปี ค.ศ. 1940 จึงได้มีการผลิตลูกตาเทียม (Ocular) จากอะคริลิกเรซิน (Acrylic resin) ทำให้สามารถตกแต่งสีฟันเพื่อเลียนแบบลูกตาธรรมชาติได้ และวัสดุอะคริลิกเรซินก็ยังได้รับความนิยมเรื่อยมาจนถึงปัจจุบัน

เมิซเซอ อัลฟอนส์เชร์ หลุยส์ (Monsieur Alphonse Louis) ซึ่งเป็นทหารชาวฝรั่งเศส ผู้ซึ่งได้รับการขนานนามว่า มือปืนหน้ากากเงิน (Gunner with the silver mask) เนื่องจากมีความพิการของใบหน้ารวมทั้งกระดูกขากรรไกรบนและล่าง ด้านซ้าย ได้สวมใบหน้าที่เทียมที่ประดิษฐ์จากโลหะเงินที่เคลือบทับด้วยสีน้ำมัน โดยอวัยวะเทียมนี้ยังประกอบด้วย คางซี่ฟัน กระพุ้งแก้ม และบ่อเก็บน้ำลาย ซึ่งในอดีตอวัยวะเทียมที่ประดิษฐ์จากโลหะมีข้อเสียหลายประการ เช่น มีน้ำหนักมาก ทึบแสง ขาดความสวยงาม และเป็นสื่อนำกระแสไฟฟ้า ดังนั้นความสนใจจึงได้มุ่งมาใช้วัสดุกลุ่มพอลิเมอร์แทน โดยปี ค.ศ. 1894 เททามอร์ (Tetamore) ประสบความสำเร็จในการประดิษฐ์อวัยวะเทียมจากเซลลูโลสไนเตรต (Cellulose nitrate) ซึ่งเป็นวัสดุที่มีน้ำหนักเบา ไม่ระคายเคืองต่อผิวหนัง และสามารถตกแต่งให้มีสีฟันใกล้เคียงกับผิวหนังได้ แต่มีข้อเสียคือมีการดูดน้ำและเห็งือสูง และสีไม่คงทน ปี ค.ศ. 1901 อับฮัม (Upham)⁴ ผลิตหูเทียม (Auricular prosthesis) และจุกเทียมจากยางพาราที่บ่มด้วยกำมะถัน (Vulcanized rubber) โดยหูเทียมสามารถติดอยู่ที่ผู้ป่วยด้วยเส้นลวดขนาดเล็กที่คาดอยู่รอบศีรษะ ส่วนจุกเทียมติดอยู่ที่ใบหน้าด้วยการใช้สปริงโลหะเงินที่ยึดกับเนื้อเยื่อข้างเคียง อีก 31 ปีถัดมา คือ ปี ค.ศ. 1932 คาซันเจียน (Kazanjian)⁵ ก็ยังคงใช้ยางวัลคาไนซ์ เพื่อผลิตจุกเทียม และออร์บิทัล (Orbital ซึ่งเป็นอวัยวะเทียมที่ประกอบด้วยลูกตาเทียมที่ร่ายล้อมด้วยหนังเทียม) โดยมีการระบายสี เพื่อให้มีสีใกล้เคียงกับผิวหนัง จากนั้นนำมายึดติดกับกรอบแว่นตาแล้วนำไปสวมให้กับผู้ป่วย ขณะเดียวกันระหว่างปี ค.ศ. 1913-1915 กลุ่มนักวิจัยชาวฝรั่งเศส และเยอรมัน ได้เสนอวัสดุประเภท เจลาตินกลีเซอริน (Gelatin-glycerin) เพื่อใช้ทำอวัยวะเทียม ซึ่งเป็นวัสดุที่มีความยืดหยุ่น โปร่งแสง แต่มีข้อเสียคืออายุการใช้งานค่อนข้างสั้นจึงทำให้วัสดุชนิดนี้ไม่ได้รับความนิยมเท่าที่ควร ปี ค.ศ. 1937 ได้เริ่มมีการนำเอาพอลิเมทิลเมทาคริเลต (Polymethyl methacrylate) มาใช้ในการผลิตเป็นฐานฟันเทียม⁶ และในปี ค.ศ. 1947 เริ่มมีการนำพอลิเมทิลเมทาคริเลตมาผลิตเป็นอวัยวะเทียมสำหรับผู้ป่วยที่มีความพิการในช่องปาก หรือใบหน้า⁷ เนื่องจากวัสดุประเภทนี้สามารถแต่งสีให้เหมือนสีของเหงือกและผิวหนังมนุษย์ได้ แต่อย่างไรก็ตาม ณ ปัจจุบันวัสดุที่ใช้ผลิตอวัยวะ

เทียมนอกช่องปากส่วนใหญ่เป็นกลุ่มอีลาสโตเมอร์ (Elastomer) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติยืดหยุ่น ตกแต่งสีได้ การเขียนบทความปริทัศน์นี้มีวัตถุประสงค์เพื่อ ต้องการกล่าวถึงวัสดุอีลาสโตเมอร์ โดยจะเริ่มต้นจากยางพารา เพื่อให้เกิดความเข้าใจถึงศัพท์เฉพาะทาง (Technical term) ที่จะโยงไปถึงวัสดุประเภทซิลิโคน และพอลิยูรีเทน ตามลำดับ

ยางพารา (Para rubber) ยางธรรมชาติที่ได้จากต้นยางพาราซึ่งน้ำยางสดเป็นส่วนของไซโทพลาสซึม (Cytoplasm) ที่อยู่ภายในท่อน้ำยางของต้นยาง เมื่อท่อน้ำยางถูกตัดจากการกรีดเปลือกทำให้น้ำยางไหลทะลักออกมา น้ำยางสดที่ได้เป็นสารแขวนลอยสีขาวคล้ายน้ำมัน ซึ่งเป็นอนุภาคยางที่กระจายตัวอยู่ในน้ำ อนุภาคนี้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon) ที่ชื่อว่า ซิส 1,4 พอลิไอโซพรีน (Cis-1,4-polyisoprene)^{8,9} มีสูตรโครงสร้างเคมี (รูปที่ 1) น้ำยางสดที่กรีดได้ สามารถนำมาแปรรูปเป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิต เช่น น้ำยางข้น ยางแท่ง ยางแผ่น เป็นต้น

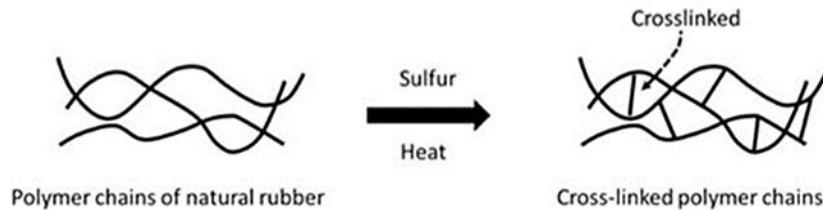


รูปที่ 1 แสดงสูตรโครงสร้างเคมีของซิส 1,4 พอลิไอโซพรีน
Figure 1 shows the chemical structure of cis-1,4- polyisoprene.

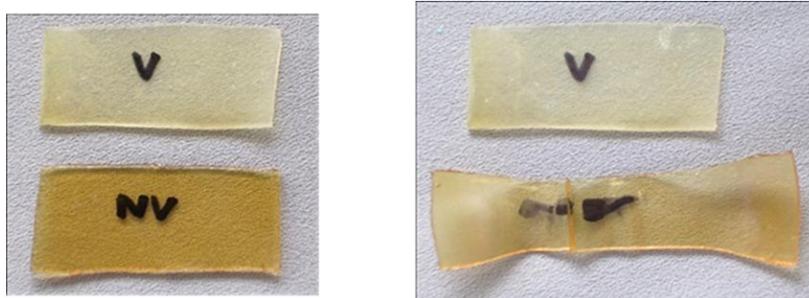
เนื่องจากโมเลกุลของ ซิส 1,4 พอลิไอโซพรีน มีพันธะคู่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา จึงทำให้เกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนและโอโซนได้ง่าย ซึ่งเป็นสาเหตุการเสื่อมของยาง นอกจากนี้ลักษณะทางกายภาพของยางจะแปรเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิ เช่นเมื่ออุณหภูมิสูงยางจะอ่อนนุ่มและเหนียวเหนอะหนะ แต่ที่อุณหภูมิต่ำยางกลับมีความแข็งและเปราะ ด้วยเหตุนี้เองจึงต้องมีการทำวัลคาไนเซชัน (Vulcanization) หรือการคงรูป หรืออาจจะเรียกว่า “การบ่ม (Curing)” ก็ได้ เพื่อให้ยางมีสมบัติที่ดีขึ้น การวัลคาไนซ์ยางด้วยกำมะถันมีประวัติที่ยาวนาน ซึ่งก่อนที่จะค้นพบวิธีการบ่มหรือคงรูปยางด้วยกำมะถันนั้น ทั้งในสหรัฐอเมริกา โดยชาลส์ กู๊ดเยียร์ (Charles Goodyear) และในประเทศอังกฤษ โดยโทมัส แฮนค็อก (Tomas Hancock) ต่างมีความพยายามที่จะพัฒนายางพาราให้มีสมบัติที่ดีขึ้น เนื่องจากยางดิบ (Raw rubber) นั้น จะเหนียวเหนอะหนะและไหลเยิ้มในช่วงฤดูร้อน แต่จะแข็งและเปราะในฤดูหนาว¹⁰⁻¹² จนกระทั่ง

ปี ค.ศ. 1839 กู๊ดเยียร์ ได้ผสมยางพาราเข้ากับกำมะถันและตะกั่วออกไซด์ (Lead Oxide) แล้วเกิดรูวงหล่นเข้าไปในเตาไฟโดยไม่ได้ตั้งใจ สิ่งที่ถูกเคี้ยวพบคือก้อนยางนั้นไม่หลอมเหลว แต่กลับเป็นก้อนยางที่มีความยืดหยุ่นสูง^{9,10} ด้วยเหตุบังเอิญนี้เอง จึงเป็นจุดเริ่มต้นของการบ่มยางด้วยกำมะถัน และ 3 ปีถัดมาในปี ค.ศ. 1842 วิลเลียม บร็อกเคดอน (William Brockendon) ซึ่งเป็นเพื่อนของแซนค็อก ได้นำชิ้นตัวอย่างยางพาราที่มีความยืดหยุ่นสูงมาจากกู๊ดเยียร์ [ขณะนั้นกระบวนการทำเพื่อให้ได้ยางที่มีความยืดหยุ่นยังเป็นความลับอยู่] ไปให้แซนค็อกดู ซึ่งเขาสังเกตว่าชิ้นตัวอย่างของยางที่ได้มานี้ มีกลิ่นฉุนของกำมะถัน แซนค็อกจึงได้ทดลองโดยนำแถบยาง (Rubber strip) จุ่มลงในกำมะถันที่หลอมเหลว (Molten sulfur) ผลลัพธ์คือได้แถบยางที่มีความยืดหยุ่นสูงและมีสมบัติที่ดีขึ้น¹³ ดังนั้นในปี ค.ศ. 1843 แซนค็อก ได้ทำการจดสิทธิบัตรเรื่องการคงรูปของยางด้วยกำมะถันที่ประเทศอังกฤษ และจากนั้นอีก 8 สัปดาห์ถัดมา กู๊ดเยียร์ได้จดสิทธิบัตรเรื่องการคงรูปของยางด้วยกำมะถันที่สหรัฐอเมริกาเช่นกัน แต่บุคคลที่เรียกการคง

รูปยางด้วยกำมะถันและความร้อนว่าเป็น “วัลคาไนเซชัน” ก็คือ บร็อกเคดอน โดยเขาตั้งชื่อตามเทพเจ้าโรมันที่มีนามว่า วัลแคน (Vulcan) ซึ่งเป็นเทพแห่งไฟ (God of Fire) นั่นเอง¹⁴ แต่ปัจจุบันความหมายของการทำวัลคาไนเซชันนั้นมีความหมายที่กว้างขึ้น ไม่เฉพาะการใช้กำมะถันเท่านั้น โดยการวัลคาไนเซชันหรือการคงรูปยาง คือ การทำให้โมเลกุลยางพารา หรือสายพอลิเมอร์ (Polymer chain) ของยางพารา เกิดการเชื่อมโยงกันเป็นโครงสร้างตาข่าย 3 มิติ (รูปที่ 2) โดยผ่านกระบวนการทางเคมีที่เรียกว่า “วัลคาไนเซชัน” โดยยางวัลคาไนซ์ที่ได้จะมีสมบัติที่เสถียรโดยไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิมากนัก และที่สำคัญคือมีความยืดหยุ่นสูง (รูปที่ 3) ซึ่งแสดงให้เห็นว่ารูปทางซ้ายมือ แผ่นยางวี (V) คือแผ่นยางที่ผ่านการวัลคาไนเซชัน ส่วนแผ่นยางเอ็นวี (NV) คือแผ่นยางที่ไม่ผ่านการวัลคาไนเซชัน เมื่อออกแรงดึงแผ่นยางทั้งสองแผ่นจะพบว่าแผ่นยางเอ็นวีเกิดการยืดและเสียรูปไป ขณะที่แผ่นยางวีสามารถกลับเข้าสู่รูปร่างเดิมได้ดังรูปทางขวามือ



รูปที่ 2 แสดงภาพวาดการเกิดการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ของยางด้วยกำมะถัน
Figure 2 shows the illustration of sulfur cross-linking between polymer chains of rubber.



รูปที่ 3 แสดงแผ่นยางวี (V) และแผ่นยางเอ็นวี (NV) คือแผ่นยางที่ผ่านและไม่ผ่านการวัลคาไนเซชันตามลำดับ (ซ้ายมือ) แรงดึงทำให้แผ่นยางเอ็นวีจะเสียรูปไป ขณะที่แผ่นยางวีสามารถกลับเข้าสู่รูปร่างเดิมได้ (ขวามือ)

Figure 3 shows the vulcanized rubber sheet (V) and the unvulcanized rubber sheet (NV) on the left, and the tensile force causing the unvulcanized rubber sheet to deform but not the other sheet on the right.

ยางพาราที่คงรูปด้วยกำมะถันถูกนำมาผลิตเป็น อวัยวะเทียมทั้งในช่องปากและนอกช่องปาก โดยโทมัส วิตเบอร์เกอร์ อีแวนส์ (Thomas Witberger Evans) ซึ่งเป็นทันตแพทย์ชาว สหรัฐอเมริกา ได้ถูกกล่าวถึงว่าเป็นบุคคลแรกที่นำยางพาราที่ บ่มด้วยกำมะถันมาผลิตเป็นฐานฟันเทียมโดยไม่ได้ระบุปีที่แน่ชัด¹⁴ ซึ่งในอดีต ประเทศไทยเคยมีฟันเทียมที่ผลิตมาจาก ยางพาราเช่นกัน ปัจจุบันได้จัดแสดง ณ พิพิธภัณฑ์สถานวาม วิทยาศาสตร์ คณะทันตแพทยศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (รูปที่ 4) ส่วนการนำไปผลิตเป็นอวัยวะเทียมบริเวณใบหน้า เช่น จมูกเทียม และใบหูเทียม เริ่มโดยอับแฮมในปี ค.ศ. 1901⁴ ดังที่กล่าวมาข้างต้น



ภาพที่ 4 แสดงฐานฟันเทียมที่ผลิตจากยางวัลคาไนซ์
Figure 4 shows denture bases made from vulcanized rubber.

การวัลคาไนเซชันสามารถแบ่งได้เป็น 3 วิธีใหญ่ ๆ ได้แก่ ใช้กำมะถัน ใช้สารเพอร์ออกไซด์ และใช้สารเคมีอื่นๆ เช่น แมกนีเซียมออกไซด์ร่วมกับซิงก์ออกไซด์ ซึ่งยางพาราที่ บ่มด้วยกำมะถันถึงแม้ว่าจะมีความยืดหยุ่นดี แต่ยังมีข้อเสีย หลายประการ เช่น เสื่อมสภาพ และมีการเปลี่ยนสีอย่างรวดเร็ว¹⁵ และผู้ที่สัมผัสอาจแพ้โปรตีนของยางได้¹⁶⁻¹⁹ ดังนั้น อวัยวะเทียมที่ผลิตจากยางพาราจึงไม่ได้รับความนิยมและเลิก ใช้ในเวลาต่อมา ถึงอย่างไรก็ตามสิ่งที่ได้จากการทบทวนวรรณกรรมเรื่องยางพารา คือศัพท์เฉพาะทางของคำว่า “การ บ่ม หรือการคงรูป หรือการวัลคาไนเซชัน” ซึ่งหมายถึงการ เชื่อมโยงสายโซ่พอลิเมอร์ให้เป็นโครงสร้าง 3 มิติ ด้วยวิธีใด วิธีหนึ่ง โดยการวัลคาไนเซชันไม่ใช่การพอลิเมอร์ไรเซชัน เพราะการพอลิเมอร์ไรเซชัน หมายถึงปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ จากมอนอเมอร์ หรือกระบวนการสร้างสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ (Polymer) จากสารที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก (Monomer) โดยปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน สามารถแบ่งได้เป็น ปฏิกิริยา

พอลิเมอร์ไรเซชันแบบขั้น (Stepwise or Step-Growth Polymerization)²⁰ และปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเติมหรือ ลูกโซ่ (Addition or chain-growth polymerization)²¹

ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบขั้น²⁰ เป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากการรวมตัวของมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน (Function) มากกว่า 1 หมู่ และเนื่องจากทุกมอนอเมอร์ ต่างมีหมู่ฟังก์ชันที่มีความว่องไว (Reactivity of functional group) ต่อการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นเมื่อมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ต่างกันมาทำปฏิกิริยาเคมีกัน ในช่วงเริ่มต้นของระบบจะพบมอนอเมอร์ ไดเมอร์ (Dimer) และไตรเมอร์ (Trimer) เมื่อปฏิกิริยาดำเนินต่อไป โมเลกุลในระบบเกิดเป็นเทตระเมอร์ (Tetramer) เพนตะเมอร์ (Pentamer) โอลิโกเมอร์ (Oligomer) ไปเรื่อย ๆ จนเป็นสายโซ่พอลิเมอร์ โดยขนาด (หรือน้ำหนัก) ของโมเลกุลเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเหมือนขั้นบันไดที่ค่อย ๆ ขยับขึ้นทีละขั้น จึงเป็นที่มาของชื่อที่เรียกว่า “ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบขั้น” ซึ่งต่างจากปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเติมหรือ ลูกโซ่ ที่โซ่พอลิเมอร์จะมีขนาด (หรือน้ำหนัก) ของโมเลกุลสูงตั้งแต่เริ่มต้นของปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบขั้นสามารถแบ่งย่อยได้ เป็น 1) พอลิคอนเดนเซชัน พอลิเมอร์ไรเซชัน (Polycondensation polymerization) หรือ ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่น ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากการรวมตัวของมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันมากกว่าหนึ่งหมู่ มาทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นพอลิเมอร์ และได้สารโมเลกุลขนาดเล็กเป็นผลพลอยได้ (By product) ออกมา 2) พอลิแอดดิชันพอลิเมอร์ไรเซชัน (Polyaddition polymerization) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากการรวมตัวของมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันมากกว่า 1 หมู่ มาทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นพอลิเมอร์ แต่ไม่มีผลพลอยได้ ตัวอย่างของวัสดุที่เกิดจากปฏิกิริยาพอลิแอดดิชันพอลิเมอร์ไรเซชัน ได้แก่ อีพอกซี และพอลิยูรีเทน เป็นต้น ดังนั้นหากจะกล่าวถึงปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบขั้น คือ ปฏิกิริยาแบบควบแน่นคงจะไม่ถูกต้องเสียทีเดียว เพราะ ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบขั้นยังมีพอลิแอดดิชันพอลิเมอร์ไรเซชันรวมอยู่ด้วย^{22,23}

ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเติมหรือลูกโซ่²¹ เป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากโมเลกุลของมอนอเมอร์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัว (Unsaturated hydrocarbon) หรือมอนอเมอร์ที่มีพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนอะตอม มาทำปฏิกิริยาต่อกัน ณ บริเวณพันธะคู่ โดยการเริ่มต้นของปฏิกิริยาต้องอาศัยตัวริเริ่ม (Initiator) ซึ่งอาจจะเป็นอนุมูลอิสระ (Free radical) อีออนบวก (Cationic) หรือ อีออนลบ (Anionic)

อย่างใดอย่างหนึ่ง เมื่อตัวริเริ่มทำให้พันธะคู่ของมอนอเมอร์ตัวแรกแตกออก และเกิดจุดว่องไว (Active center) บนมอนอเมอร์ตัวแรก มอนอเมอร์โมเลกุลที่สองจะเข้าไปรวมตัว ณ จุดว่องไวนั้น ขณะเดียวกันจุดว่องไวก็จะเกิดขึ้นใหม่ ณ มอนอเมอร์ตัวที่เข้ามาต่อ และมอนอเมอร์โมเลกุลข้างเคียงก็จะเข้ามาต่อ ณ จุดว่องไวไปเรื่อย ๆ จนกระทั่งโมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้นจนเกิดสายโซ่พอลิเมอร์ ปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดต่อไปเรื่อย ๆ จนกระทั่งถึงขั้นสิ้นสุด (Termination) ทำให้ความยาวของโมเลกุลพอลิเมอร์สิ้นสุดอยู่เพียงแค่นั้น โดยปฏิกิริยานี้ไม่มีการสูญเสียของอะตอมใดๆ จึงไม่มีผลพลอยได้เกิดขึ้น อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเติมหรือลูกโซ่ไม่มีความสัมพันธ์กับพอลิเอดิชันพอลิเมอร์ไรเซชัน แม้ว่าชื่อที่ใช้เรียกนั้นใกล้เคียงกัน ซึ่งอาจทำให้เกิดความสับสนได้

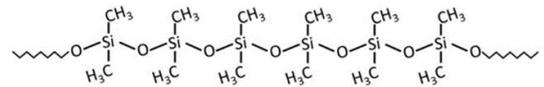
ส่วนปฏิกิริยาเคมีทั่วไปที่ไม่ใช่ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันสามารถแบ่งได้หลายแบบ เช่น ปฏิกิริยาการแทนที่ (Substitution reaction) ปฏิกิริยาการเติม หรือปฏิกิริยาการรวมตัว (Addition reaction) ปฏิกิริยาการกำจัด (Elimination reaction) ปฏิกิริยาการจัดเรียงตัวใหม่ (Rearrangement reaction) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation reduction) และปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation reaction) เป็นต้น

โดยปฏิกิริยาการเติม คือปฏิกิริยาที่สารสองโมเลกุลทำปฏิกิริยากันแล้วเกิดเป็นสารหนึ่งโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้น โดยสารที่เข้าทำปฏิกิริยาตัวใดตัวหนึ่งต้องเป็นสารไม่อิ่มตัว คือ มีพันธะคู่ หรือพันธะสาม ส่วนปฏิกิริยาการควบแน่นคือปฏิกิริยารวมตัวของโมเลกุลต่างชนิดกัน 2 โมเลกุล ได้เป็นสารใหม่พร้อมกับสารโมเลกุลเล็กเป็นผลพลอยได้²⁴

เนื่องด้วยในหัวข้อของวัสดุซิลิโคนจะกล่าวถึงการบ่ม หรือการคงรูป หรือการวัลคาไนเซชัน ด้วยปฏิกิริยาการเติมและปฏิกิริยาการควบแน่น ซึ่งไม่ได้เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเติมหรือลูกโซ่ และพอลิเมอร์ไรเซชันแบบขั้น แต่อย่างไร

ซิลิโคน (Silicone) ซิลิโคนเป็นพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยธาตุซิลิคอน (Si) ออกซิเจน (O) คาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) และธาตุประเภทอื่น ๆ โดยแกนโซ่หลัก (Main chain) ประกอบด้วยอะตอมของซิลิคอนและออกซิเจนรูปแบบทั่วไปของซิลิโคนได้แก่ ยางซิลิโคน (Silicone rubber, silicone elastomer) น้ำมันซิลิโคน (Silicone oil) และ เรซินซิลิโคน (Silicone resin)

ซิลิโคนเป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่เกิดจากปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบขั้น²⁵⁻²⁷ ชนิดพอลิคอนเดนเซชัน พอลิเมอร์ไรเซชัน ซึ่งประกอบด้วยสารอนินทรีย์สำคัญคือ ซิลิคอนที่ได้จากการสังเคราะห์ซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO₂) โดยมีโครงสร้างพื้นฐานที่สำคัญคือ เมทิลซิลิโคน (Methyl silicone) หรือ พอลิไดเมทิลซิลอกเซน (Polydimethyl siloxane) ซึ่งมีอะตอมของออกซิเจน ไฮโดรเจน และคาร์บอนเป็นองค์ประกอบรวมอยู่ในโมเลกุล (รูปที่ 5)



รูปที่ 5 แสดงโครงสร้างเคมีของ พอลิไดเมทิลซิลอกเซน
Figure 5 shows the chemical structure of polydimethyl siloxane.

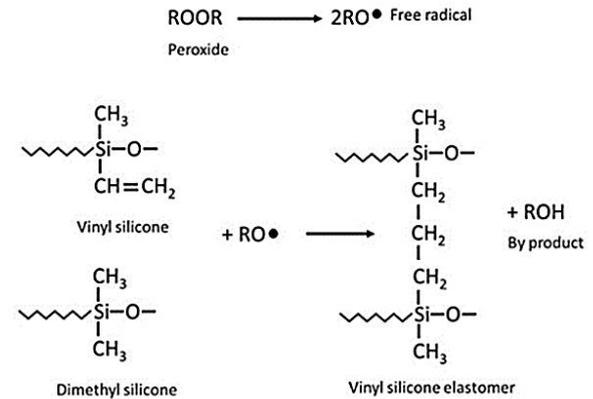
โดยชื่อเรียกของ "ซิลิโคน" นั้น มาจากการสังเคราะห์สารเคมีของนักวิทยาศาสตร์เคมีชาวอังกฤษ เฟรเดริก สแตนเลย์ คิปปีง (Frederic Stanley Kipping) ที่สามารถสังเคราะห์สารที่มีโครงสร้างคล้ายสารคีโตน (Ketone, R-CO-R') ซึ่งมีอะตอมของซิลิคอนแทนที่อะตอมของคาร์บอน (R-SiO-R')²⁵⁻²⁸ แต่มีบางบทความกล่าวว่าผู้ที่ใช้คำว่า ซิลิโคน เป็นคนแรกคือ ฟรีดริช เวอเลอร์ (Friedrich Wöhler) ซึ่งเป็นนักเคมีชาวเยอรมัน อย่างไรก็ตามในปี ค.ศ. 1904 ซิลิโคนพอลิเมอร์ถูกสังเคราะห์ขึ้นเป็นครั้งแรกโดย คิปปีง ซึ่งได้รายงานไว้ว่า สารที่สังเคราะห์ได้นั้นมีลักษณะเป็นก้อนเหนียวเหมือนกาวจนไม่สามารถนำไปใช้งานได้ ต่อมาซิลิโคนพอลิเมอร์ดังกล่าวได้ถูกนำมาพัฒนาอีกครั้ง เพื่อให้มีสมบัติยืดหยุ่น ทนความร้อนได้ดี เป็นฉนวนไฟฟ้า เพื่อใช้สำหรับหุ้มสายไฟ โดยยูจีน จอร์จ โรชอว์ (Eugene George Rochow) ซึ่งเป็นนักวิจัยด้านฉนวนไฟฟ้าของบริษัท เจเนอรัลอิเล็กทริก (General Electric Company) สหรัฐอเมริกา ได้พัฒนาซิลิโคนพอลิเมอร์ จนเป็นต้นแบบของการผลิตซิลิโคนพอลิเมอร์ในเชิงพาณิชย์ ต่อมาในที่สุด

จากที่กล่าวมาข้างต้น ซิลิโคนเป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ ที่เกิดจากปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบขั้น ชนิดพอลิคอนเดนเซชันพอลิเมอร์ไรเซชัน ทำให้เกิดคำถามว่าเพราะสาเหตุใดซิลิโคนพอลิเมอร์จึงต้องสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่น เมื่อพิจารณาที่ธาตุซิลิคอน โดยอะตอมของซิลิคอนมีสมบัติคล้ายกับอะตอมของคาร์บอน ที่สามารถเกิดพันธะเดี่ยว (Single bond) กับอะตอมของธาตุอื่นได้ 4 พันธะ แต่อะตอมของซิลิคอนไม่สามารถสร้างพันธะคู่

ซิลิโคนอีลาสโตเมอร์เกิดจากการนำพอลิเมอร์โซ่ตรงไปผ่านกระบวนการทำให้เกิดการเชื่อมโยงระหว่างโซ่เกิดเป็นอีลาสโตเมอร์ที่สามารถนำไปใช้งานได้ โดยการเชื่อมโยงด้วยระบบเพอร์ออกไซด์ร่วมกับทำให้ความร้อนซึ่งจัดเป็น ซิลิโคนที่วัลคาไนซ์ด้วยความร้อน หรือ เอชทีวี ได้แก่ ไวนิลซิลิโคนอีลาสโตเมอร์ (Vinyl silicone elastomer)

อีลาสโตเมอร์ชนิดนี้เกิดจาก พอลิเมอร์โซ่ตรง 2 ชนิด ได้แก่ ไวนิลซิลิโคน และ ไดเมทิลซิลิโคนมาเชื่อมเข้าด้วยกัน ซึ่งอาศัยเพอร์ออกไซด์ที่แตกตัวเป็นอนุมูลอิสระด้วยความร้อน โดยกลไกแสดงการเชื่อมโยงระหว่างโซ่ (รูปที่ 8) จากปฏิกิริยาการเชื่อมโยงด้วยระบบเพอร์ออกไซด์นี้มีผลพลอยได้เกิดขึ้น ดังนั้นสำหรับซิลิโคนอีลาสโตเมอร์ที่ป่มด้วยระบบเพอร์ออกไซด์ บริษัทผู้ผลิตจึงแนะนำให้ทำการบ่มเพิ่ม (Post-curing) เพื่อกำจัดสารที่เป็นผลพลอยได้ออกจากชิ้นงาน ตัวอย่างของเพอร์ออกไซด์ที่นิยมใช้ได้แก่ ไดคลอโรโรเบนโซอิล เพอร์ออกไซด์ (Dichlorobenzoyl peroxide)³⁸ ซึ่งสารนี้จะมีเสถียรภาพ อุณหภูมิห้อง แต่จะแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระที่อุณหภูมิที่ 104 องศาเซลเซียส ซิลิโคนอีลาสโตเมอร์ชนิดเอชทีวีนี้มีความยืดหยุ่นต่ำ จึงไม่เหมาะกับการผลิตอวัยวะเทียมที่ต้องวางอยู่บนกล้ามเนื้อที่มีการขยับ หรือเคลื่อนไหว

นอกจากนี้เอชทีวีซิลิโคน ยังมีความทึบแสง (opaque) สีค่อนข้างเหลือง ตัวอย่างซิลิโคนที่วัลคาไนซ์ด้วยความร้อนหรือเอชทีวี ที่ใช้ในงานประดิษฐ์อวัยวะเทียม แสดงดังตารางที่ 1



รูปที่ 8 แสดงโซ่ของไวนิลซิลิโคนและไดเมทิลซิลิโคนเชื่อมเข้าด้วยกันโดยอาศัยอนุมูลอิสระ

Figure 8 shows vinyl and dimethyl silicone chains joining together via free radicals.

ตารางที่ 1 แสดงชนิด ตัวอย่าง ความแข็งผิว และกำลังแรงดึงของซิลิโคนที่ใช้ผลิตอวัยวะเทียม³³

Table 1 shows the type, sample, shore hardness, and tensile strength of fabricated silicone prostheses.³³

ซิลิโคน	ชนิด	ตัวอย่าง	ความแข็งผิว (ชอร์เรอ) / กำลังแรงดึง (เมกะปาสคาล) Hardness (shore A)/ tensile strength (MPa)
RTV	2- component Condensation reaction	Silastic 382, 399 (Dow coming) ปัจจุบันทุกผลิตภัณฑ์เลิกใช้แล้ว	38-43 / 2.7-4.2
	2- component Addition reaction	Silastic MDX4-4210 (Dow Corning) A-2186, A-2186F (Factor II)	25-32 / 4.8-5.0
	1- component Condensation Acetoxy	Silastic 891 (Silastic Medical Adhesive Type A) (Dow Corning) Silicone Adhesive A-564 (Factor II)	28-35 / 2.0-3.3
HTV	1- component Peroxide curing	Silastic 370, 372 (ภายหลังเปลี่ยนชื่อเป็น MDX4-4515), 373 (ภายหลังเปลี่ยนชื่อเป็น MDX4-4516) (Dow Corning) ปัจจุบันทุกผลิตภัณฑ์เลิกใช้แล้ว	25-75 / 5.9-6.9
	2- component Addition reaction *	Liveo™ BioMedical Grade HCR Q7-4720, Q7-4735, Q7-4750, Q7-4765, Q7-4780 (DuPont)	20-80 / 9.3

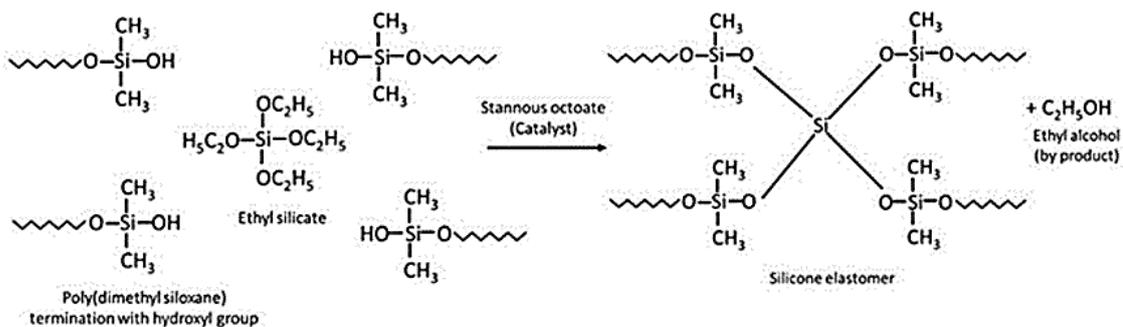
*หมายเหตุ วัสดุซิลิโคนกลุ่มเอชทีวีที่เป็นแบบสองส่วนผสมกันและเกิดปฏิกิริยาแบบเติม นั้น มีการเกิดปฏิกิริยาการบ่มตัวเหมือนกับวัสดุซิลิโคนกลุ่มอาร์ทีวีที่เป็นแบบสองส่วนผสมกันและเกิดปฏิกิริยาแบบเติมทุกประการ แต่เนื่องด้วยบริษัทผู้ผลิตแนะนำให้ใช้ความร้อนเพื่อเร่งปฏิกิริยาให้เร็วขึ้น คล้ายกับ MDX4-4210 ดังนั้นจึงทำให้บริษัทผู้ผลิตจัด Liveo™ BioMedical Grade HCR Q7-4720, Q7-4735, Q7-4750, Q7-4765, Q7-4780 อยู่ในกลุ่ม เอชทีวี

ซิลิโคนที่วัดคาโนซ์ ณ อุณหภูมิห้อง หรืออาร์ทีวี สามารถแบ่งย่อยได้เป็น 3 กลุ่ม คือ

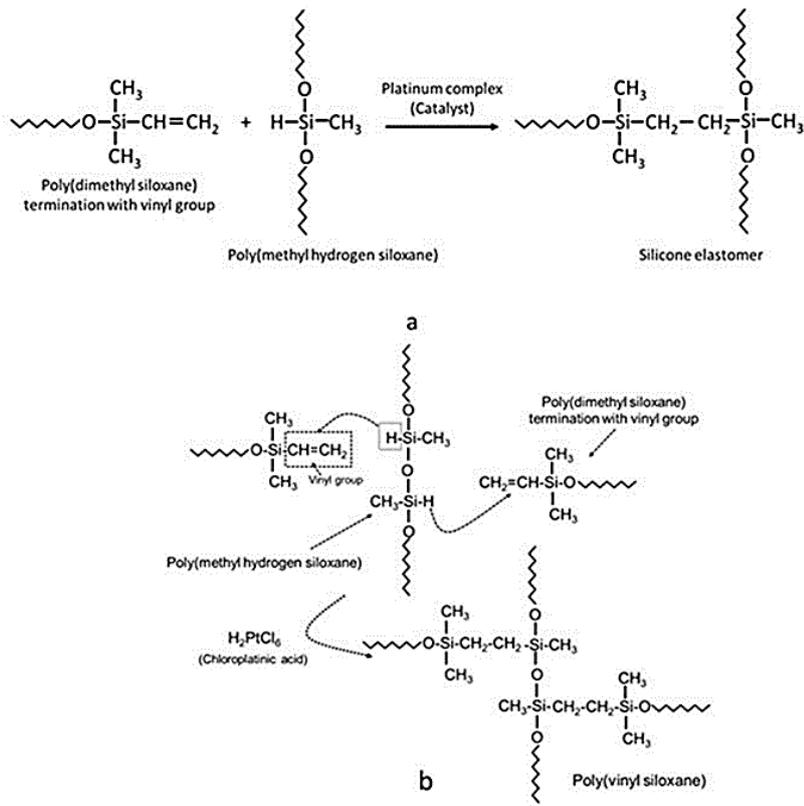
1) อีลาสโตเมอร์ที่เกิดจากการเชื่อมโยงด้วยปฏิกิริยาการควบแน่น ซึ่งเป็นแบบนำสองส่วนมาผสมกัน โดยส่วนแรกเป็นพอลิไดเมทิลไซลอกเซนที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (Polydimethyl siloxane terminal with hydroxyl group) ที่เป็นพอลิเมอร์โซ่ตรง ส่วนที่สองเป็นสารเชื่อมขวาง เช่น เอทิลซิลิเกต (Ethyl silicate) และมีดีบุกหรือสแตนนัสออกโทเอท (Tin or Stannous octoate) เป็นสารเร่งปฏิกิริยา โดยกลไกแสดงการเชื่อมโยงระหว่างโซ่ แสดงดังรูปที่ 8 ซึ่งซิลิโคนกลุ่มนี้มีข้อเสียคือง่ายต่อการเสื่อมสภาพ ความต้านทานต่อการกัดกร่อนต่ำ ผลพลอยได้ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยามักทำให้เกิดรูพรุนในเนื้อวัสดุ ส่งผลให้เกิดการดูดน้ำและสารคัดหลั่งเข้าไปในเนื้อวัสดุ^{39,40} ตัวอย่างของ ซิลิโคนกลุ่มนี้ในอดีต ได้แก่ ซิลาสติก 382 (Silastic 382, Dow Corning) ซึ่งส่วนเบส (Base) มีลักษณะที่หนืดแต่ไหลได้ มีสีขาวขุ่น และใช้สแตนนัสออกโทเอทเป็นสารเร่งปฏิกิริยา^{38,41} (รูปที่ 9)

2) อีลาสโตเมอร์ที่เกิดจากการเชื่อมโยงด้วยปฏิกิริยาแบบเติมอีลาสโตเมอร์กลุ่มนี้เกิดขึ้นจากนำสารสองส่วนมาผสมเข้าด้วยกันแล้วเกิดการเชื่อมขวางโดยผ่านปฏิกิริยาไฮโดรซิลเลชัน (Hydrosilylation reaction) ระหว่างหมู่ไวนิลของสายพอลิเมอร์จากส่วนที่หนึ่ง กับไฮโดรเจนที่ต่อมาจากซิลิโคน (Si-H group) ของสายพอลิเมอร์อีกเส้นหนึ่งจากส่วนที่สอง โดยมีสารประกอบเชิงซ้อนแพลทินัม หรือโรเดียม (Rhodium) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา^{39,42,43} โดยปฏิกิริยาไฮโดรซิลเลชันเป็นปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดการเพิ่มขึ้นของอะตอมซิลิโคน และไฮโดรเจน (Si-H) ของพันธะคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว (Vinyl group หรือ $-\text{CH}=\text{CH}_2$) ซึ่งถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนแพลทินัม ที่มีกลไกแสดงการเชื่อมโยง

ระหว่างโซ่ (รูปที่ 10) ตัวอย่างซิลิโคนในกลุ่มนี้ที่ใช้ในงานประดิษฐ์อวัยวะเทียม แสดงไว้ในตารางที่ 1³³ โดย เอ 2186 (A-2186, Factor II) ซึ่งเป็นวัสดุที่ใสไม่มีสี โดยใช้อัตราส่วนระหว่างส่วนเบสและส่วนแคทาลิสต์ เป็น 10:1 โดยออกวางจำหน่ายครั้งแรกในปี ค.ศ. 1986⁴⁴ แต่เนื่องจาก เอ 2186 ใช้เวลาบ่มตัวนาน ดังนั้นอีกหนึ่งปีถัดมาบริษัทผู้ผลิตจึงได้ออกรุ่นใหม่คือ เอ 2186 เอฟ (A-2186 F) ซึ่งบ่มตัวเร็วขึ้นกว่ารุ่นแรก จวบจนปี ค.ศ. 2000 รุ่น เอ 2000 (A 2000, Factor II) ได้ออกวางจำหน่าย โดยรุ่นนี้ใช้อัตราส่วนระหว่างส่วนเบสและส่วนแคทาลิสต์เป็น 1:1 ขณะที่บริษัทดาวคอร์นนิ่ง ก็ผลิตรุ่นเอ็มดีเอ็กซ์ 4-4210 (MDX4-4210) ออกวางจำหน่ายในราวปี ค.ศ. 1970 โดยใช้อัตราส่วนระหว่างส่วนเบสและส่วนแคทาลิสต์เป็น 10:1 ปกติแล้วเอ็มดีเอ็กซ์ 4-4210 เป็นซิลิโคนที่สามารถบ่มตัวได้ ณ อุณหภูมิห้อง โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หรือที่เรียกว่าแพลทินัมเคียว (Platinum cure) แต่ก็สามารถใช้ความร้อนเร่งการเกิดปฏิกิริยาให้เร็วขึ้นได้เช่นกัน ซึ่งในเอกสารประกอบการใช้งานได้กำหนดอุณหภูมิและระยะเวลาการบ่ม (ตารางที่ 2)⁴⁵ และเนื่องจากมีสารประกอบเชิงซ้อนแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงมีข้อควรระวังอย่างหนึ่งคือต้องระวังการปนเปื้อนสารที่ยับยั้งการบ่มตัวของซิลิโคน ซึ่งได้แก่ สารประกอบกำมะถัน ไนโตรเจน และดีบุก เป็นต้น (Sulfur compounds, Nitrogen compounds, Tin compounds) เพราะโลหะแพลทินัมสามารถเกิดพันธะเคมีได้ง่ายกับสารกลุ่มนี้ให้อิเล็กตรอน (Electron-donating substrate) จึงส่งผลให้โลหะแพลทินัมไม่สามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการบ่มตัวของซิลิโคนได้^{40,44} โดยซิลิโคนของบริษัทแพคเตอร์ทูและดาวคอร์นนิ่ง ต่างได้รับความนิยมในการนำมาผลิตเป็นอวัยวะเทียมให้กับผู้ป่วย



รูปที่ 9 แสดงโซ่ของไดเมทิลซิลิโคนที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล เชื่อมเข้าด้วยกัน โดยใช้เอทิลซิลิเกตเป็นตัวเชื่อมขวาง
Figure 9 shows dimethyl silicone terminals with hydroxyl groups joining together via ethyl silicate acting as cross-linking agents.



รูปที่ 10 a และ b แสดงซิลิโคนอีลาสโตเมอร์ที่เกิดจากการเชื่อมโยงด้วยปฏิกิริยาแบบเติม
Figure 10 a and b show the silicone elastomer from the addition polymerization reaction.

ตารางที่ 2 แสดงอุณหภูมิและระยะเวลาการบ่มเอ็มดีเอ็กซ์ 4-4210⁴⁵
Table 2 shows the temperature and time for MDX4 4210 curing.⁴⁵

อุณหภูมิองศาเซลเซียส	เวลาในการบ่ม
23	24 ชั่วโมง
40	5 ชั่วโมง
55	2 ชั่วโมง
75	30 นาที
100	15 นาที

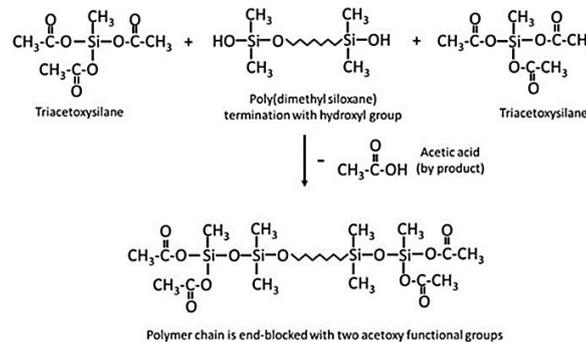
3) อีลาสโตเมอร์ที่เกิดจากการเชื่อมโยงด้วยปฏิกิริยาการควบแน่น ซึ่งเป็นแบบไม่ต้องผสมสองส่วนเข้าด้วยกัน แต่เป็นแบบส่วนเดียวที่บ่มตัวด้วยความชื้น (Single-Component Moisture-Cure) หรือที่เรียกว่าอะซิโทกซี ซิลิโคน (Acetoxy silicone) โดยการผลิตจะใช้ ไทรหรือเตตระอะซิโทกซีไซเลน (Tri or tetraacetoxysilane) ทำปฏิกิริยากับพอลิไดเมทิลไซลอกเซนที่ปลายทั้งสองข้างเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (Polydimethyl silicone termination with hydroxyl group) โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทำให้ได้โซ่พอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ปลายโซ่เป็นหมู่อะซิโทกซี (Acetoxy) ซึ่งผู้ผลิตจะทำการบรรจุพอลิเมอร์ดังกล่าวนี้ลงในบรรจุภัณฑ์ เช่น ใส่หลอดที่สามารถป้องกัน

ความชื้นซึมผ่านได้ เมื่อนำมาใช้งาน เพียงแค่บีบออกจากหลอดและปล่อยให้พอลิเมอร์สัมผัสความชื้นที่อยู่ในบรรยากาศ ก็จะเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางกันเอง อย่างไรก็ตามซิลิโคนชนิดนี้มีความเป็นกรดและมีลักษณะเฉพาะตัว คือขณะใช้งานจะมีกลิ่นเหมือนน้ำส้มสายชู แต่เมื่อคงรูป (บ่มตัว) แล้วกลิ่นจะหายไป ปฏิกิริยาเคมีระหว่างไทรอะซิโทกซีไซเลนกับพอลิไดเมทิลไซลอกเซนที่ปลายทั้งสองข้างเป็นหมู่ไฮดรอกซิล โดยเกิดปฏิกิริยาการควบแน่น ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ปลายโซ่เป็นหมู่อะซิโทกซี และกรดอะซิติกเป็นผลพลอยได้ (รูปที่ 11) เมื่อสัมผัสกับความชื้นหรือน้ำ พอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ปลายโซ่เป็นหมู่อะซิโทกซีจะถูกไฮโดรไลซ์

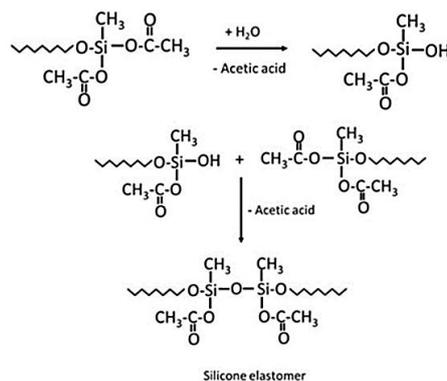
(Hydrolyze) ไปเป็นหมู่ไฮลันอล (Silanol) จากนั้นหมู่ไฮลันอลก็จะทำปฏิกิริยากับหมู่อะซิโตนอกซี เกิดการเชื่อมสายโซ่พอลิเมอร์เข้าด้วยกันเป็นร่างแหและกลายเป็นอีลาสโตเมอร์ พร้อมกับมีผลพลอยได้เป็นกรดอะซิติก (รูปที่ 12) เนื่องจากซิลิโคนกลุ่มนี้ต้องอาศัยความชื้นเพื่อการบ่มตัว ดังนั้นชิ้นงานที่มีความหนาแน่นมาก ๆ จึงมักเกิดปัญหาเพราะความชื้นเข้าไปไม่ถึงบริเวณดังกล่าว⁴³ ดังนั้นซิลิโคนกลุ่มนี้จึงนำมาใช้งาน โดยผสมกับรงควัตถุเพื่อตกแต่งสีที่พื้นผิวของอวัยวะเทียม เนื่องจากการฉาบเป็นชั้นบาง ๆ จึงทำให้ซิลิโคนสัมผัสกับความชื้นได้อย่างทั่วถึงและเกิดการบ่มตัวที่เร็วขึ้น ซึ่งซิลิโคนกลุ่มนี้ที่ใช้ในงานประดิษฐ์อวัยวะเทียมได้แก่ Silastic® Medical Adhesive Silicone, Type A เป็นต้น ซึ่งซิลิโคนชนิดนี้เกิดการบ่มตัวด้วยความชื้น ดังนั้นการอบด้วยความร้อนจึงไม่มีผลต่อระยะเวลาของการบ่มตัว

สมบัติบางประการของซิลิโคนอีลาสโตเมอร์สำหรับผลต่ออวัยวะเทียมที่ควรมี ได้แก่ 1) ความต้านทานการฉีกขาด (Tear resistance) ซึ่งเป็นกรวัดหาขนาดแรงสูงสุดที่สามารถฉีกแผ่นชิ้นทดสอบให้ขาดออกจากกัน เนื่องจากบริเวณขอบของอวัยวะเทียมมักมีความบางเพื่อให้ขอบกลมกลื่นไปกับ

ผิวหนังของผู้ป่วย ซึ่งบริเวณขอบโดยรอบมักเกิดการฉีกขาดได้ง่ายกว่าบริเวณอื่น ๆ ดังนั้นความต้านทานการฉีกขาด ควรมีค่าระหว่าง 340 ถึง 1,130 นิวตันต่อเซนติเมตร 2) ความแข็งแรงดึงสูงสุด (Ultimate tensile strength) เป็นความเค้นดึงสูงสุดที่ชิ้นทดสอบรับได้จนชิ้นทดสอบซิลิโคนเกิดการขาด ซึ่งควรมีค่าระหว่าง 7 ถึง 14 เมกะปาสกาล 3) ความแข็งผิว (Hardness) เป็นค่าความแข็งที่ผิวของวัสดุ โดยวัดความต้านทานของพื้นผิวซิลิโคนต่อการเจาะผ่านของหัวกดด้วยเครื่องมือดูโรมิเตอร์แบบชอร์เอ (Shore A durometer) ซึ่งควรมีค่าสเกลระหว่าง 25 ถึง 35⁴⁶ 4) การเปียก (Wettability) เป็นสมบัติทางกายภาพที่แสดงถึงความสามารถในการแพร่กระจายตัวของน้ำบนผิวของวัสดุในแนวราบให้เปียกทั่วผิวได้ ซึ่งซิลิโคนจะมีข้อด้อยในเรื่องนี้ ดังนั้นการใช้กาวสำหรับติดผิวหนัง ชนิดที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบจึงมักประสบปัญหาเสมอ แต่สามารถแก้ไขได้โดยการบูรณาการขึ้นอวัยวะเทียมด้วยพอลิยูรีเทน 5) การดูดซึมน้ำ (Water absorption) เป็นสมบัติทางกายภาพที่แสดงถึงความสามารถในการดูดซึมน้ำเข้าไปในมวลของวัสดุ ซึ่งโดยปกติซิลิโคนมีสมบัติไม่ชอบน้ำ แต่หากเกิดรูพรุนในเนื้อวัสดุ น้ำก็สามารถเข้าไปแทนที่อากาศในรูพรุนได้เช่นกัน



รูปที่ 11 แสดงสารตั้งต้นของปฏิกิริยาเคมีเพื่อให้ได้พอลิซิลอกเซนที่มีหมู่อะซิโตนอกซีที่ปลายทั้งสองข้างของโซ่
Figure 11 shows the reagents of a chemical reaction to produce polysiloxane termination with acetoxy groups.



รูปที่ 12 แสดงการเกิดซิลิโคนอีลาสโตเมอร์ที่บ่มด้วยความชื้น และมีกรดอะซิติกเป็นผลพลอยได้
Figure 12 shows the silicone elastomer forming from moist curing and acetic acid as by product.

ปี ค.ศ. 1960 บาร์นฮาร์ท (Barnhart)⁴⁷ เป็นบุคคลแรกที่ได้นำซิลิโคนยี่ห้อซิลาสติก อาร์ทีวี 502 (Silastic RTV 502) ชนิดสองส่วน (Two component) มาผสมกันผลิตเป็นอวัยวะเทียม จากนั้นซิลิโคนหลายชนิดทั้ง อาร์ทีวี และเอชทีวี ได้ถูกนำมาใช้และได้รับความนิยมเรื่อยมา โดยการขึ้นรูปซิลิโคนชนิดเอชทีวีนั้นต้องใช้แม่พิมพ์โลหะ จนถึงปี ค.ศ. 1982 ยูดากามา (Udagama)⁴⁸ ใช้ซิลาสติก เมดิคอล แอดฮีซีฟซิลิโคน ไทป์ เอ (Silastic medical adhesive silicone type A) ซึ่งเป็นซิลิโคนที่บ่มตัวด้วยความชื้น หรือที่เรียกว่าอะซิโทกซีซิลิโคน (Acetoxy silicone) มาผลิตเป็นอวัยวะเทียม โดยระหว่างกระบวนการบ่มตัวของวัสดุจะมีกลิ่นของกรดอะซิติก แต่เมื่อบ่มตัวสมบูรณ์แล้วกลิ่นดังกล่าวก็จะหายไป

บทสรุป

จากการทบทวนวรรณกรรมเกี่ยวกับวัสดุที่ใช้ผลิตอวัยวะเทียมบนใบหน้า พบว่าตั้งแต่ในอดีตจนถึงปัจจุบันนี้ มีการใช้วัสดุหลากหลายประเภทขึ้นอยู่กับยุคสมัยนั้น ๆ โดยจุดประสงค์หลักคือทำอวัยวะเทียมเพื่อปกปิดความพิการและให้ความสวยงามเหมือนธรรมชาติมากที่สุด ซึ่งปัจจุบันซิลิโคนอีลาสโตเมอร์เป็นวัสดุที่ได้รับความนิยมสูงสุด เนื่องจากสามารถเลียนแบบทั้งสีและผิวสัมผัสให้ใกล้เคียงธรรมชาติได้ แต่ยังมีข้อจำกัดบางประการอยู่ ดังนั้นการทำความเข้าใจถึงสมบัติของวัสดุซิลิโคนแต่ละประเภทจึงเป็นสิ่งสำคัญ ทำให้เราสามารถเลือกใช้วัสดุได้อย่างมีประสิทธิภาพ และเพื่อประโยชน์สูงสุดที่ผู้ป่วยพึงจะได้รับ

เอกสารอ้างอิง

- Heller HL, McKinstry RE. Facial Materials. In: McKinstry RE, editor. *Fundamentals of Facial Prosthetics*. Arlington, VA: ABI Professional Publications; 1995.
- Choubisa D. A comprehensive review of extraoral maxillofacial material: Part I. *Int J Dent Res Rev* 2022;9(2):85-94.
- Valauri AJ. Maxillofacial prosthetics. *Aesthetic Plast Surg* 1982;6(3):159-64.
- Upham RH. Artificial noses and ears. *Boston Med Sur* 1901;145(19):522-3.
- Kazanjian VH. Modern accomplishments in dental and facial prosthesis. *J Dent Res* 1932;12(5): 651-93.
- Peyton FA. History of resins in dentistry. *Dent Clin North Am* 1975;19:211-22.
- Lloyd RS, Brund RR. Maxillofacial prosthetic problems in patients with cancer. *J Am Dent Assoc* 1947;35(3): 162-70.
- Szczepanowska PM, Akhmedovara NG. Gutta percha, natural rubber and balata-chemical characterization of polyisoprenes in the context of cultural heritage. *Herit Sci* 2023;11(125):1-18.
- Hurley PE, History of natural rubber. *J Macromol Sci A* 1981;15(7):1279-87.
- Cai GR. Redefining Vulcanization: Charles Goodyear, Patents, and Industrial Control, 1834-1865. *Technol Cult* 2010;51(2):357-87.
- Hendrickson KE, Corfield JJ, Steven Laurence Danver. *The encyclopedia of the industrial revolution in world history*. Lanham (Md.): Rowman & Littlefield, Cop;2015.
- Roberts RM. *Serendipity: Accidental discoveries in science*. New York John: Wiley & Sons;1989.
- Jones KP, Allen PW. Historical development of the world rubber industry. In: Sethuraj MR, Mathew NM, editors. *Natural Rubber: Biology, Cultivation and Technology*. London: Elsevier; 1992. p.1-25.
- Stephens C. A brief history of the development and use of vulcanised rubber in dentistry. *Br Dent J* 2023;234(8): 607-10.
- Choubisa D. A comprehensive review of extraoral maxillofacial material: Part II: early extraoral maxillofacial materials. *Int J Dent Res Rev* 2022;9(4): 267-75.
- Bykowsky MJ. Latex allergy: an emerging crisis in health care. *J S C Med Assoc* 1996;92(6):267-70.
- Turjanmaa K, Alenius H, Mäkinen-Kiljunen S, Reunala T, Palosuo T. Natural rubber latex allergy. *Allergy* 1996;51(9):593-602.
- Sussman GL, Beezhold DH, Kurup VP. Allergens and natural rubber proteins. *J Allergy Clin Immunol* 2002;110(2 Suppl):S33-9.

19. Yeang HY, Arif SA, Yusof F, Sunderasan E. Allergenic proteins of natural rubber latex. *Methods* 2002;27(1):32-45.
 20. Ravve A. Free-Radical Chain-Growth Polymerization. In: *Principles of Polymer Chemistry*. 3rd ed. New York: Springer;2012. p.69-150.
 21. Ravve A. Step-Growth Polymerization and Step-Growth Polymers. In: *Principles of Polymer Chemistry*. 3rd ed. New York: Springer;2012. p.403-535.
 22. Young RJ, Lovell PA. *Introduction to polymers*. Boca Raton: CRC Press; 2011.
 23. Elias HG. *Macromolecules: Volume 1: Chemical Structures and Syntheses* 1st ed. New York: WILEY-VCH;2005.
 24. Common Types of Organic Reactions- Substitution and Addition Reactions [Internet]. Unacademy. Available from:<https://unacademy.com/content/jee/study-material/chemistry/common-types-of-organic-reactions-substitution-and-addition-reactions/>
 25. de Buyl F. Silicone sealants and structural adhesives. *Int J Adhes Adhes* 2001;21(5):411-22.
 26. Soloducho J, Zajac D, Spychalska K, Baluta S, Cabaj J. Conducting silicone-based polymers and their application. *Molecules* 2021;26(7):1-30.
 27. Shit SC, Shah P. A review on silicone rubber. *Natl Acad Sci Lett* 2013;36(4):355-65.
 28. Rochow EG. The chemistry of silicones. *Sci Am* 1984;179(4):50-3.
 29. Iwamoto T. A stable bicyclic compound with two double bonds. *Science* 2000;290(5491):504-6.
 30. Dvornic PR. Thermal properties of polysiloxanes. In: Jones RG, Ando W, Chojnowski J, editors. *Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of Their Synthesis and Applications*. Dordrecht: Springer; 2000. p.185-213.
 31. Dobkowski Z, Zielecka M. Thermal analysis of the poly(siloxane)-poly(tetrafluoroethylene) coating system. *J Therm Anal Calorim* 2002;68:147-58.
 32. Sidorov TA. Asymmetry of Si-O-Si bridge bond and atom groups in silicates. *Russ J Inorg Chem* 2007;52(4):532-42.
 33. Cruz RLJ, Ross MT, Powell SK, Woodruff MA. Advancements in soft-tissue prosthetics part b: the chemistry of imitating life. *Front Bioeng Biotechnol* 2020;8:147.
 34. Hutchinson JM. Determination of the glass transition temperature: methods correlation and structural heterogeneity. *J Therm Anal Calorim* 2009;98:579-89.
 35. Rehage G, Borchard W. The thermodynamics of the glassy state. In: Haward RN, editor. *The physics of glassy polymers*. Barking: Applied Science Publishers;1973.p.54-107.
 36. Ramli MR, Othman MBH, Arifin A, Ahmad Z. Cross-link network of polydimethylsiloxane via addition and condensation (RTV) mechanisms. Part I: Synthesis and thermal properties. *Polym Degrad Stab* 2011;96(12):2064-70.
 37. Gonzaga F, Yu G, Brook M. Polysiloxane elastomers via room temperature, metal-free click chemistry. *Macromol* 2009;42(23):9220-4.
 38. Craig RG, Koran A, Yu R. Elastomers for maxillofacial applications. *Biomater* 1980;1(2):112-7.
 39. Lai JH, Wang LL, Ko CC, DeLong RL, Hodges JS. New organosilicon maxillofacial prosthetic materials. *Dent Mater* 2002;18(3):281-6.
 40. Hulterström AK, Berglund A, Ruyter IE. Wettability, water sorption and water solubility of seven silicone elastomers used for maxillofacial prostheses. *J Mater Sci Mater Med* 2008;19(1),225-31.
 41. Chalian VA, Phillips RW. Materials in maxillofacial prosthetics. *J Biomed Mater Res* 1974;8(4 Pt 2):349-63.
 42. Lai JH, Hodges JS. Effects of processing parameters on physical properties of the silicone maxillofacial prosthetic materials. *Dent Mater* 1999;15(6):450-5.
 43. Curtis J, Colas A. Silicone biomaterials: History and chemistry. In: Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ, Lemons JE, editors. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine* 2nd ed. New York: Elsevier;2004.p.80-6.
-

44. Montgomery PC, Kiat-Amnuay S. Survey of currently used materials for fabrication of extraoral maxillofacial prostheses in North America, Europe, Asia, and Australia. J Prosthodont 2010; 19(6):482-90.
45. Delrin [Internet]. dupont.materialdatacenter.com. [cited 2024 Jan 28]. Available from: <https://dupont.materialdatacenter.com/products/datasheet/SI/Liveo%E2%84%A2%20MDX4-%204210>
46. Mitra A, Choudhary S, Garg H, Jagadeesh HG. Maxillofacial Prosthetic Materials- An Inclination Towards Silicones. J Clin Diagn Res 2014;8(12):8-13.
47. Barnhart GW. A new material and technic in the art of somato-prosthesis. J Dent Res 1960;39(4):836-44.
48. Udagama A, Drane JB. Use of medical grade methyl urethane silane cross-linked silicone for facial prosthesis. J Prosthet Dent 1982;48(1):86-8.

ผู้ประพันธ์บรรณกิจ

ศุภรัถย์ ยมกกุล

ภาควิชาทันตกรรมประดิษฐ์

คณะทันตแพทยศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330

โทรศัพท์ : 02 218 8734

โทรศัพท์มือถือ : 089 744 9988

จดหมายอิเล็กทรอนิกส์ : nienee23@gmail.com

Extraoral Maxillofacial Prosthesis Materials

Part I: History and Silicone Elastomer

Prawatvatchara W¹ Pomyawattananon V² Uasuwan P³ Boonpitak K⁴ Surintanasarn A¹ Yamockul S^{1,*}

Review Article

Abstract

Over time, various materials have been used to create extraoral maxillofacial prostheses. Vulcanized rubber and polyurethane elastomers have certain limitations and are not popular choices for prostheses. In contrast, silicone elastomers are most used due to their softness, flexibility, smoothness, and natural skin-like staining ability. While silicone elastomers are available in various forms, some are specifically designed for maxillofacial prosthesis rehabilitation. However, despite their advantages, silicone elastomer materials have certain limitations and may not always be the best option. Therefore, a thorough study of their properties is essential to fabricate prostheses that offer the best possible outcomes for patients.

Keywords: Extraoral maxillofacial prosthesis materials/ Para rubber / Silicone

Corresponding Author

Suparaksa Yamockul

Department of Prosthodontics,

Faculty of Dentistry, Chulalongkorn University,

Pathum wan, Bangkok 10330.

Tel.: +66 2 662 8734

Mobile : +66 89 744 9988

Email : nienee23@gmail.com

¹ Department of Prosthodontics, Faculty of Dentistry, Chulalongkorn University, Bangkok.

² Department of Prosthodontics, Faculty of Dentistry, Mahidol University, Bangkok.

³ Department of Prosthodontics, Faculty of Dentistry, Khon Kaen University, Khon Kaen.

⁴ Department of Prosthodontics, Faculty of Dentistry, Thammasat university, Pathum Thani.

* Corresponding Author.