



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Polimerik Linoleik Asit İçeren Graft Kopolimerlerin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ve Kondenzasyon Reaksiyonu ile Sentezi ve Karakterizasyonu

 Sema ALLI ^{a,*}

^a Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: semaalli@duzce.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.912503

ÖZ

Bu çalışmada, NPLina₁-g-PCL-g-PSt üç bloklu graft kopolimerler Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) ve kondenzasyon reaksiyonu kullanılarak bir basamakta tek kap (one-pot) yöntemiyle sentezlendi. Polimerik linoleik asit dietanolaminle reaksiyona sokularak hidroksillenmiş linoleik asit polimerleri (NPLina₁, NPLina₂ ve NPLina₃) elde edilmiştir. ε-Kaprolakton'nun (ε-CL) kalay (II) 2-etilheksanoat katalizörü varlığında 110 °C'de halka açılma polimerizasyonu ile poli(ε-kaprolakton) (PCL) sentezlenip, ardından 2-bromopropionil bromür ile esterleşmesi sonucu bromlanmış poli(ε-kaprolakton) (PCL-Br) makro başlatıcısı hazırlandı. Tek kap yöntemiyle, stiren (St) monomerinin PCL-Br makro başlatıcısıyla CuCl/PMDETA sistemi varlığında [I]:[CuCl]:[PMDETA] = 1:1:3 mol oranları kullanılarak, 110 °C'de toluen içinde ATRP'si ile NPLina₁'nin kondenzasyon reaksiyonu aynı anda gerçekleştirildi. Böylece, kontrollü molekül ağırlıklarına ve orta derecede dar polidispersitelere sahip graft kopolimerler elde edildi. Tek basamakta gerçekleşen polimerizasyon üzerine monomer konsantrasyonu, başlatıcı konsantrasyonu ve polimerizasyon süresi gibi temel parametreler incelendi. Elde edilen polimerler, proton nükleer manyetik rezonans (¹H NMR), fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: Linoleik asit, Otoksidasyon, Hidroksilasyon, Kondenzasyon reaksiyonu, Atom transfer radikal polimerizasyonu.

Synthesis and Characterization of Graft Copolymers Containing Polymeric Linoleic Acid by Atom Transfer Radical Polymerization and Condensation Reaction

ABSTRACT

In this study, NPLina₁-g-PCL-g-PSt tri-block graft copolymers were synthesized by one-pot method using Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) and condensation reaction in one step. Hydroxylated polymers of linoleic acid (NPLina₁, NPLina₂ ve NPLina₃) were obtained by reacting polymeric linoleic acid synthesized with amine diethanolamine. Bromine ended poly(ε-caprolactone) (PCL-Br) as macroinitiator was prepared via ROP of ε-caprolactone (ε-CL) in the existence of tin(II) 2 ethylhexanoate at 110 °C followed by esterification with 2-bromopropionyl bromide. With the one-pot method, the simultaneously ATRP of Styrene (St) and as condensation polymerization of NPLina₁ was performed out by using the PCL-Br macroinitiator and CuCl/PMDETA system in the existence in toluene at 110 °C with [I]:[CuCl]:[PMDETA]=1:1:3. Thus, the graft copolymers with controlled molecular weights and moderately narrow polydispersities were obtained. The

impacts of the main parameters were investigated on one-step polymerization such as monomer concentration, initiator concentration, and polymerization time. Polymers obtained were characterized using proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR), fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and gel permeation chromatography, (GPC) techniques.

Keywords: *Linoleic acid, Autooxidation, Hydroxylation, Condensation reaction, Atom transfer radical polymerization*

I. GİRİŞ

Çevresel sorunlar ve sınırlı petrol kaynakları, polimer bilim insanlarını kimya ve plastik endüstrileri için yenilenebilir kaynakları kullanmaya yönlendirmiştir. Bitkisel yağlar, yenilenebilir yapıları ve nispeten düşük fiyatları nedeniyle kimya ve plastik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [1–4]. Son zamanlarda çeşitli bitkisel yağ esaslı polimer malzemeler geliştirilmiştir [3,5,6]. Bitkisel yağ esaslı polimerleri sentezlemek için yeni polimerizasyon yöntemleri kullanılmıştır [7,8]. Bu nedenle bitkisel yağlar üzerine yapılan çalışmalar bu yağların yeni monomerler ve polimerler geliştirmek için hammadde olarak kullanılması amacıyla birçok araştırmacının çalışma konusu olmuştur [9–12]. Yağ esaslı polimerler, bitki tohumlarından elde edilen yağların (trigliserit) karbon-karbon çift bağları, allilik karbon grupları ve ester grupları kimyasal olarak modifiye edilerek hazırlanmaktadır [13,14]. Yağ/yağ asitleri, güneş ışığı altında havaya maruz bırakılarak otokside yağ/yağ asiti polimerleri elde edilmiştir. Elde edilen bu yağ/yağ asidi polimerleri birçok vinil monomerleri ile herhangi bir başlatıcı kullanmadan kısmen biyobozunur polimerlerin sentezinde kullanılmıştır [15–19]. Örneğin, polimerik linoleik asit peroksit (PLina) kullanılarak halka açılma polimerizasyonu ve serbest radikal polimerizasyonu tek basamakta (one pot) gerçekleştirilerek graft kopolimerler sentezlenmiştir [20]. Ayrıca, polimerik linoleik asit içeren graft kopolimerler, 2,2-6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi (TEMPO) varlığında nitroksit aracılı radikal polimerizasyon (NMRP) yöntemi ile de sentezlenmiştir [21]. Otokside soya yağı polimeri dietanolamin ile reaksiyona sokularak suda çözünebilir soya yağı polimerleri elde edilmiştir [22]. Hidroksile soya yağı polimeri N-izopropilakrilamidin (NIPAM) redoks polimerizasyonu ile sıcaklığa duyarlı graft kopolimerleri elde edilmiştir [23].

Günümüzde doğal içerikli polimerik malzemelerin sentezlenmesi oldukça önemlidir. Bu sebeple sentetik polimerlerin yerini biyobozunur polimerler almaya başlamıştır. Bu amaca yönelik önerilen sistemler; sentetik biyopolimerler, doğal biyopolimerler, sentetik/biyopolimer malzemelerdir. Bu malzeme uygulamaları için en çok çalışılan nişasta, polilaktik asit (PLA), poli (bütilen süksinat) (PBS), polihidroksibütirat (PHB) ve polikaprolakton (PCL) gibi alifatik poliesterlerdir [24]. Özellikle nişasta, soya yağı ve polilaktik asitten (PLA) geliştirilen biyomalzemelerin bariyer ve mekanik özelliklerinin iyileştiği tespit edilmiştir [25–27]. PLA, PGA ve PCL, lakton monomerlerinin, 170°C 'de, azot atmosferinde, dibütül kalay oksit (Bu_2SnO) katalizörü varlığında gerçekleşen, halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenmektedirler [28]. ϵ -Kapolakton, çok sayıda farklı monomerle de (etilen oksit, stiren, metil metakrilat, vinil asetat vb.) kopolimerleştirilebilmektedir [29–32].

Hidroksil grupları ya da aminlerin karboksilik asitler ya da türevleri arasındaki kondenzasyon reaksiyonları, sırasıyla polyeşterler ve poliamidler elde etmek için polimerlerin sentezinde sıklıkla kullanılmaktadır [33-35]. Kondenzasyon reaksiyonları, anyonik halka açılma polimerizasyonu veya atom transfer radikal polimerizasyonun kombinasyonu olarak birçok kopolimerlerin sentezinde kullanılmıştır [36,37]. Amfifilik polimerlerin sentezi, anyonik polimerizasyon, halka açılma polimerizasyonu, atom transfer radikal polimerizasyonu ve klik reaksiyonları ile zincir boyu iyi belirlenmiş olarak elde edilmektedir. Birçok amfifilik poli(kapolakton), poli(glikolik asit), poli(laktik asit) ve kopolimerleri anyonik halka açılma ile atom transfer radikal polimerizasyon yöntemlerinin beraber kullanılmasıyla gerçekleştirilmektedir [38–40]. Atom transfer radikal polimerizasyonu, bütün zincirlerin eş zamanlı olarak büyümesine izin veren, uyuyan ve aktif kısımlar arasındaki dinamik dengeye dayanan bir yöntemdir. Çoğunlukla yığın (bulk) ve susuz ortamda uygulanmaktadır ve

fonksiyonel gruplara belirgin bir biçimde tolerans göstermektedir. Atom transfer radikal polimerizasyonunun avantajı; katalizör kompleksi ve başlatıcının üzerinde büyük ölçüde seçim serbestliği sağlamasıdır [41].

Bu çalışmada, biyobozunur graft kopolimerlerin sentezi için hidroksillenmiş polimerik linoleik asit, vinil monomeri stiren ve biyobozunur monomer ϵ -kaprolakton kullanarak biyobozunur graft kopolimerler elde edilmiştir. Bu sentezlenen graft kopolimerler için atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ve kondenzasyon reaksiyonu yöntemleri kullanarak polimerizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu graft kopolimerlerin yapısal karakterizasyonları araştırılmıştır.

II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

A. MALZEMELER VE CİHAZLAR

A.1. Kullanılan Malzemeler

Linoleik asit (Lina, cis-cis-9-12-oktadekadienoik asit) Fluka (Steinheim, Almanya) firmasından alınmıştır. ϵ -Kapolakton (ϵ -CL, Aldrich, % 97), Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Vakumda destilleme işleminde orta fraksiyonu ayrılıp kullanılmıştır. Stiren (St,% 99, inhibitör olarak 250 ppm 4-tert-butilkatekol (TBC) içerir), kullanımdan önce TBC inhibitörünü çıkarmak için bazik alümina kolonundan geçirilmiştir. Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Kalay (II) 2-etil heksanoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$, trietilamin (TEA), Pentametildietilentriamin (PMDETA), CuCl , 2-bromopropionil bromür ve dietanolamin Sigma-Aldrich'ten temin edildi. CuCl (% 98) gece boyunca asetik asit içinde karıştırılarak saflaştırıldı. Tüm diğer çözücüler Aldrich'ten temin edildi. Polimerik linoleik asit (PLina), daha önce bildirildiği gibi linoleik asidin otooksidasyonu yoluyla elde edildi [15-17]. PLina'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (δ , ppm): 5.6–6.3 ppm'de yağ asidi makroperoksitlerinin vinil protonlarını, 2.3 ppm'de yağ asidi makroperoksitlerinin metilen protonlarını ($-\text{CH}_2-\text{COOH}$) ve 0.9 ppm'de metil protonlarına ait karakteristik piklerini içermektedir. PLina'nın peroksit tayini literatürde bildirilen bir prosedüre göre yapılmıştır [15-17]. PLina numunesinin peroksit içeriği yaklaşık 1.10 olarak bulundu.

A.2. Kullanılan Cihazlar

Elde edilen polimerlerin GPC analizleri için Düzce Üniversitesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuvarındaki EcoSEC HLC-8320 GPC sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde THF, 40 °C'de 0.6 mL/dak'lık bir akış hızında, UV (254 nm), RI detektörü ve poli (stiren) standartları (1.26 kDa, 4.92 kDa, 9.92 kDa, 30.3 kDa, 60.45 kDa, 170.8 kDa ve 299.4 kDa) kullanıldı. Graft kopolimerlerin ^1H NMR spektrumları Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde ki (GRÜMLAB) Bruker Avance III 400 MHz NMR cihazı ile elde edilmiş ve ölçümlerde çözücü olarak CDCl_3 'den yararlanılmıştır. Bu çalışmada fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri için, IR Prestige 21 model FTIR ve Shimadzu FTIR Spektrometre 100 kullanılarak FTIR ve FTIR (zayıflatılmış toplam yansıma spektroskopisi) spektrumları toplanmıştır. Dalga boyu genişliği 600-4000 cm^{-1} aralığında alınmıştır.

B. DENEYSEL YÖNTEM

B.1. Polimerik Yağ Asitinin Hidroksilasyon Reaksiyonu

Polimerik yağ asitinin hidroksilasyon reaksiyonu, dietanolamin ile cam bir balon içerisinde 90 °C'de 24 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Hidroksillenmiş yağ asiti oluşturmak için 5 g yağ asiti ve 5 mL dietanolamin 150 mL cam bir balon içerisine konularak 90 °C bir yağ banyosunda bir gün süren reaksiyonla gerçekleştirildi. Elde edilen ürün 20 mL aseton eklenerek çözüldü, süzülde ve 100 mL

petrol eterinde çöktürüldü. Hidroksillenmiş yağ asiti bir gün boyunca vakum etüvünde oda sıcaklığında kurutuldu.

B.2. PCL-Br Makro Başlatıcının Hazırlanması

Şilenk tüpüne argon gazı ortamında kalay (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine ϵ -kaprolakton monomeri eklendi. Karışım yağ banyosuna yerleştirilerek 110 °C sıcaklık ve 1 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Elde edilen polimer karışımı tetrahidrafuran (THF) da çözülüp petrol eterinden çöktürülerek saflaştırıldı. Elde edilen poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) vakum altında kurutuldu ve tartıldı % 85 verimle elde edildi. 25.2 g (3.50 mmol) PCL 30 mL dikloro metan (CH_2Cl_2) içinde 0.42 g (4.2 mmol) trietilamin TEA 250 mL balon içerisinde manyetik karıştırıcı kullanılarak 0 °C de buz banyosuna yerleştirildi. Üzerine 0.42 g (4.2 mmol) 2-bromopropiyonil bromür ve 30 mL diklorometan (CH_2Cl_2) 0 °C ve 1 saat boyunca damla damla ilave edildi. Bu karışım bir gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Bir gün karıştıktan sonra saflaştırma işlemi yapıldı. PCL-Br makro başlatıcı sabit ağırlığa ulaşmıca kadar vakum altında kurutuldu.

B.3. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ile PCL-b-PSt Blok Kopolimerinin Sentezi

Atom transfer radikal polimerizasyonu $[\text{M}_0]:[\text{I}_0]:[\text{CuCl}]:[\text{PMDETA}]:[50]:[1]:[1]:[3]$ mol oranlarına göre hesaplanmıştır. 0.50 g PCL-Br, 0.002 g CuCl magnet ile beraber iyice kurutulmuş bir şilenk tüp içerisine kondu. Şilenk tüpünün havası vakumla alındı. 1.39 g stiren, 2.0 mL toluen ve 0.014 mL PMDETA argon gazı altında bu şilenk tüpüne ilave edildi. Şilenk tüpü 80 °C lik bir yağ banyosuna yerleştirildi. Polimerizasyon 5 saatte gerçekleştirildi. Elde edilen polimer karışımı kloroform (CHCl_3)'da çözülerek metanolde çöktürüldü. Elde edilen graft kopolimer 40 °C'lik vakum etüvünde 24 saat süreyle kurumaya bırakıldı.

B.4. Kondenzasyon Reaksiyonu ile NPLina₁-g-PCL-Br Graft Kopolimerinin Sentezi

2.00 g poli(kaprolakton-Br) (PCL-Br) 1.00 g hidroksillenmiş polimerik linoleik asit başlatıcı (NPLina₁) iyice kurutulmuş bir şilenk tüp içerisine koyuldu. Şilenk tüpünün havası vakumla alındı. Daha sonra, 2 mL toluen, argon gazı altında bu şilenk tüpüne ilave edildi. Şilenk tüpü 110 °C'lik bir yağ banyosuna yerleştirildi. Polimerizasyon 18 saatte gerçekleştirildi. Elde edilen polimer karışımı kloroform (CHCl_3)'da çözülerek metanolde çöktürüldü. Elde edilen graft kopolimer 40 °C'lik vakum etüvünde 24 saat süreyle kurumaya bırakıldı.

B.5. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon ve Kondenzasyon Reaksiyonu ile NPLina₁-g-PCL-g-PSt Graft Kopolimerlerinin Sentezi

1.00 g poli(kaprolakton-Br) (PCL-Br), 0.50 g hidroksillenmiş polimerik linoleik asit (NPLina₁) ve 0.0132 g CuCl magnet ile beraber iyice kurutulmuş bir şilenk tüp içerisine koyuldu. Şilenk tüpünün havası vakumla alındı. Daha sonra, 2 mL toluen, 2.08 g stiren (St) ve 0.0126 mL PMDETA argon gazı altında şilenk tüpüne ilave edildi. Şilenk tüpü 110 °C'lik bir yağ banyosuna yerleştirildi. Polimerizasyon 18 saatte gerçekleştirildi. Elde edilen polimer karışımı kloroform (CHCl_3)'da çözülerek metanolde çöktürüldü. Elde edilen graft kopolimer 40 °C'lik vakum etüvünde 24 saat süreyle kurumaya bırakıldı.

III. BULGULAR ve TARTIŞMA

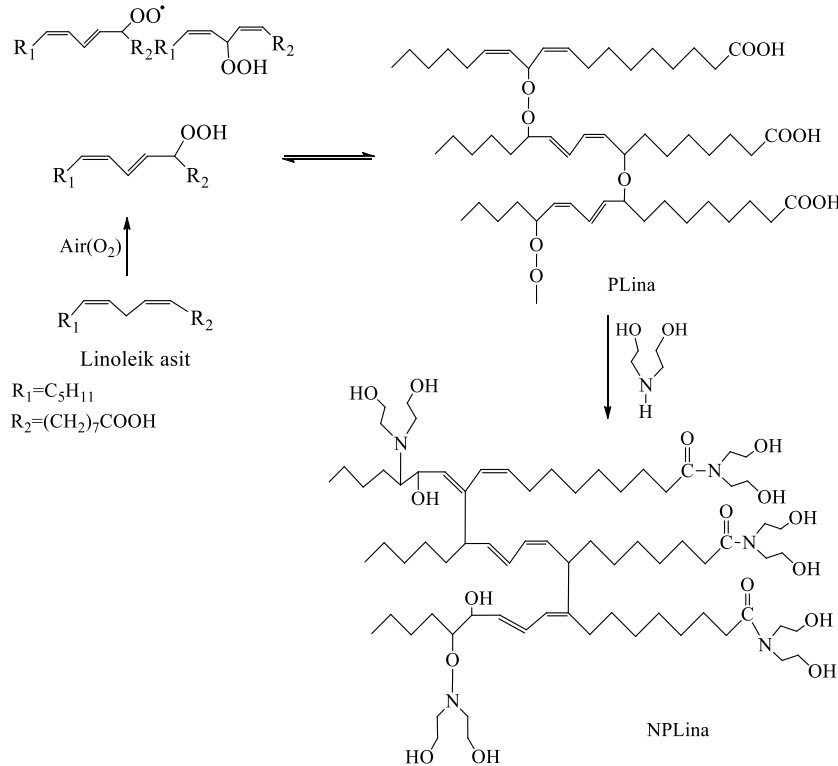
A. POLİMERİK LİNOLEİK ASİTİN KARAKTERİZASYONU

A.1. Polimerik Linoleik Asitin Hidroksilasyon Reaksiyonu

Bu çalışmada belirli miktardaki yağ asiti havanın oksijeni ile otookside edilerek polimerik otookside yağ asiti elde edilmiştir. Elde edilen polimerik linoleik yağ asiti farklı oranlarda dietanolaminle reaksiyona sokularak hidroksillenmiş polimerik linoleik asitler elde edilmiştir. Hidroksillenmiş yağ asitleri ¹H NMR, GPC, FTIR ve Elementel analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Dietanolamin kullanılarak otookside edilmiş yağ asiti polimerlerinin hidroksillenme reaksiyon koşulları ve karakterizasyonları Tablo 1’de verilmiştir. Hidroksillenmiş polimerik linoleik asitlerin ortalama molekül ağırlıkları (Mn) ve molekül ağırlığı dağılımları (PDI) sırasıyla NPLina₁: 810 (Mn) Da (PDI: 1.10), NPLina₂: 790 (Mn) Da (PDI: 1.16) ve NPLina₃: 770 (Mn) Da (PDI: 1.12) geçirgenlik kromatografisi (GPC)’den belirlenmiştir. Polimerik linoleik asitin dietanol amin ile reaksiyonundan peroksit ve epoksit grubları açılarak polimerik linoleik asitin hidroksillenmesi gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1. Dietanolamin kullanılarak otookside edilmiş polimerik linoleik asidin hidroksillenme koşulları ve karakterizasyonları

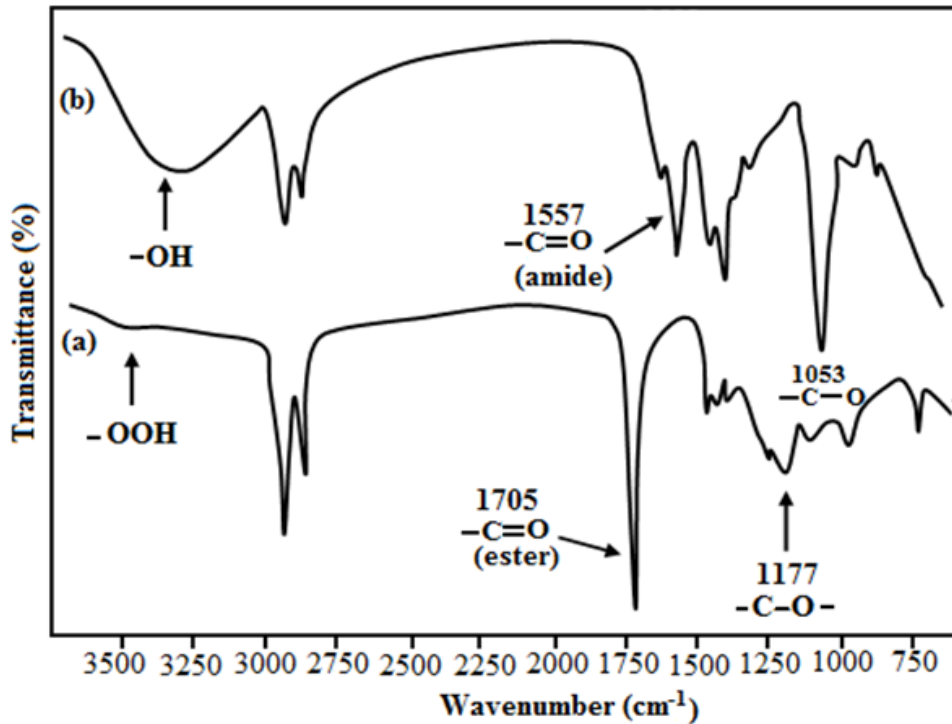
No	PLina (g)	DEA (g)	Dönüşüm (wt %)	M _{n,SEC} (kDa)	M _{w,SEC} (kDa)	PDI	Elm. Analiz, (wt %)			
							C	H	N	O
PLina	5.0	-	99.50	1.87	2.80	1.49	37.12	7.04	-	55.84
NPLina ₁	5.0	5.0	43.43	0.81	0.89	1.10	63.93	10.97	6.37	18.73
NPLina ₂	5.0	10.0	27.30	0.79	0.92	1.16	55.56	11.05	7.54	25.85
NPLina ₃	10.0	5.0	65.30	0.77	0.86	1.12	57.10	10.38	3.67	28.85



Şekil 1. Hidroksillenmiş polimerik linoleik asitin temsili reaksiyon şeması.

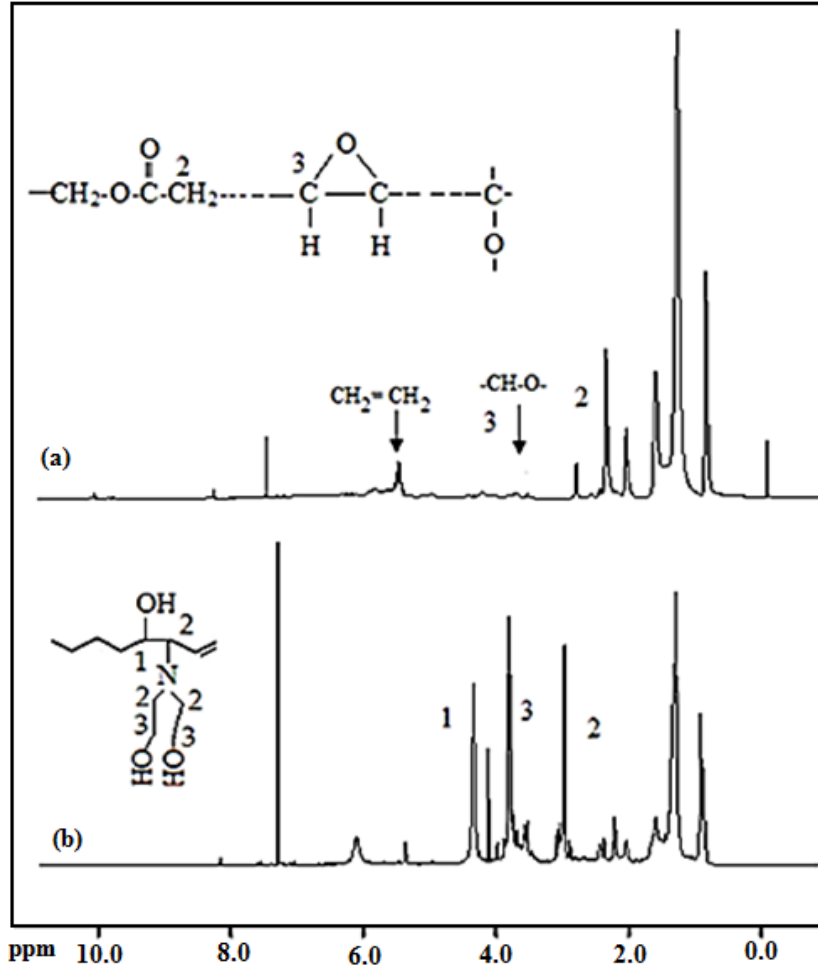
Şekil 1 linoleik asit'in otooksidasyon ve hidroksilasyon reaksiyonlarının temsili kimyasal yapısını göstermektedir. Epoksit grubu bir hidroksil parçasına dönüştürüldüğünde, dietanolamin linoleik asit polimerine bağlanır. Ayrıca dietanolaminin peroksit gruplarıyla reaksiyonu da hidroksil grupları üretir. Bu durumda, reaksiyon sırasında bir alkoksi amin indüklenir ve daha sonra bir alkol ve bir schiff bazına ayrışma eğilimi gösterir.

Linoleik asit polimerlerinin fonksiyonel grupları ilk olarak FTIR spektroskopisi tekniği ile doğrulandı. Otookside linoleik asit'in FTIR spektrumu, işlevselleştirilmiş linoleik asit polimeri ile karşılaştırmak için Şekil 2'de karakteristik pikleri birlikte gösterilmektedir. Şekil 2 (a)'daki otooksitlenmiş linoleik asit polimerinin FTIR spektrumuna göre, 3454 cm^{-1} 'de hidroperoksit gruplarına, 1705 cm^{-1} 'deki ester karbonil ($-\text{C}=\text{O}$), 1177 cm^{-1} 'de $-\text{C}-\text{O}$ gruplarına ve 810 cm^{-1} 'de epoksit gruplarına ait absorpsiyon bantları görülmektedir. Şekil 2 (b)'de ise dietanolamin kullanılarak hidroksillenmiş linoleik asit polimerinin FTIR spektrumunda, 3300 cm^{-1} 'de alkol gruplarına, 1557 cm^{-1} 'de amid gruplarına bağlı karbonil ($-\text{C}=\text{O}$) ve 1053 cm^{-1} 'de $-\text{C}-\text{O}$ gruplarına ait yeni absorpsiyon bantları oluşurken, 1705 cm^{-1} 'deki ester karbonil bandı ve 1177 cm^{-1} 'deki orijinal $-\text{C}-\text{O}$ bantları kaybolmuştur.



Şekil 2. (a) Polimerik linoleik asit (PLina) ve (b) hidroksillenmiş linoleik asit (NPLina₁) polimerinin FTIR spektrumları.

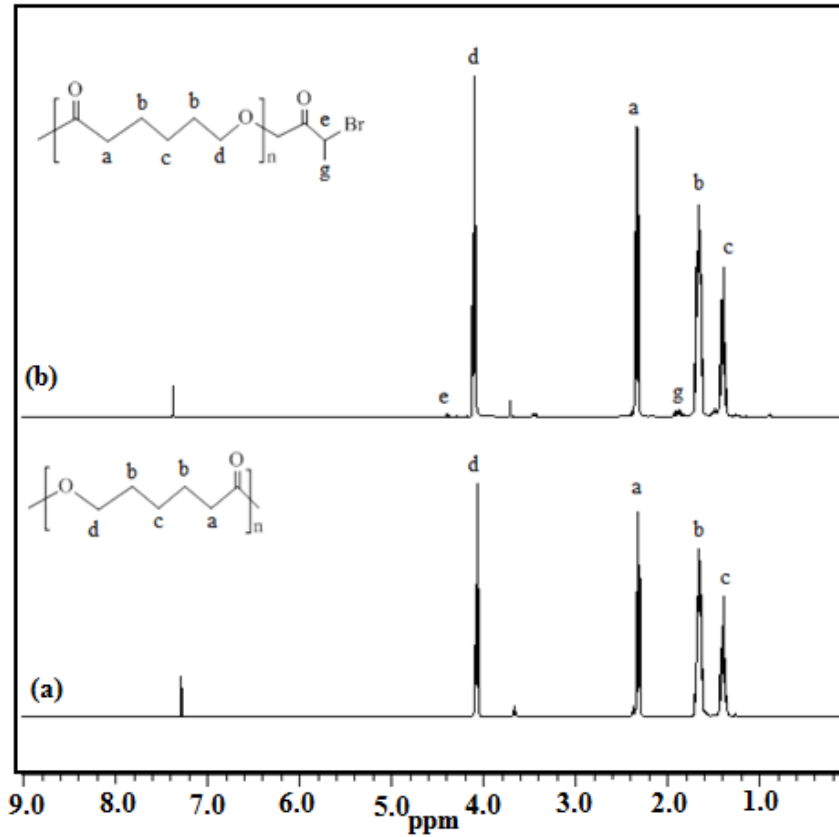
Otookside linoleik asit ve hidroksillenmiş linoleik asidin ¹HNMR spektrumu Şekil 3'de görülmektedir. Otooksidasyonla oluşmuş polidoymamış yağ asiterinin $-\text{CH}-\text{O}-$ gruplarına ait protonlar 3.4-3.8 ppm'de, vinil protonları 5.6-6.3 ppm'de, $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ gruplarına ait protonlar 2.3 ppm'de görülmektedir. Hidroksillenmiş yağ asidi polimerinde dietanolamine bağlı ($-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) metilen gruplarına ait protonlar 2.7 ppm'de, ($-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) hidroksil gruplarına bağlı metilen gruplarının protonları 3.5-3.8 ppm'de ve yağ asidi polimer zincirindeki ($\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}-$) gruplarına ait protonlar 4.1 ppm'de oluşması polimerik linoleik asit'in dietanolamin ile reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3. (a) Polimerik linoleik asit (PLina) ve (b) hidrosillenmiş linoleik asit (NPLina₁) polimerinin ¹H-NMR spekturumları.

B. PCL-Br MAKRO BAŞLATICI'NIN KARAKTERİZASYONU

ϵ -Kapolakton, kalay (II) 2-etil heksanoat varlığında halka açılma polimerizasyonu yöntemi ile 1 saat'te 3310 Da molekül ağırlığında (Mn) (PDI=1.67), % 85 verimle poli(ϵ -kapolakton) (PCL) elde edilmiştir. Elde edilen PCL, 2-bromopropanoil bromür ile esterleşme reaksiyonundan 3740 Da molekül ağırlığında (Mn) (PDI=1.74) brom ile sonlandırılmış poli(ϵ -kapolakton) (PCL-Br) makro ATRP başlatıcısı sentezlenmiştir. Makro başlatıcı PCL-Br ve PCL'nun ¹H-NMR spekturumları Şekil 4'de görülmektedir. Şekil 4 (a)'daki PCL'nun ¹H-NMR spekturumuna göre 4.05 ppm'de (-CH₂-O) metilen protonları, 2.35-2.27 ppm'de (-CH₂-C=O) karbonil grubuna bağlı metilen protonlarını ve PCL'nin diğer tekrar eden metilen protonları 1.67-1.57 ve 1.40-1.38 ppm'de görülmektedir. Şekil 4 (b)'de ise PCL-Br ait ¹H-NMR spekturumunda, 2-bromopropiyonil bromür ile PCL'nin reaksiyonu sonucu 4.41-4.38 ppm'de -CH-Br protonlarına ait yeni pik ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4. (a) PCL ve (b) Makro başlatıcı PCL-Br ¹H NMR spektrumu.

C. GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

NPLina₁-g-PCL-g-PSt graft kopolimeri 110 °C'de PCL-Br makro başlatıcı, St'nin ATRP'si ve NPLina₁ kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlendi. Bu yöntemde, PCL-Br'nin -COOH grubu NPLina₁'in -OH grubu ile kondenzasyon reaksiyonu ve PCL-Br'nin -Br grubunun da stiren ile atom transfer radikal polimerizasyonu vermesiyle gerçekleşmektedir. PCL-Br makro başlatıcı kullanılarak, PCL-b-PSt blok kopolimeri St'nin ATRP 80 °C'de sentezlendi. NPLina₁-g-PCL graft kopolimeri ise PCL-Br makro başlatıcı'nın NPLina₁'in 110 °C'de kondenzasyon reaksiyonuyla sentezlendi. NPLina₁-g-PCL-g-PSt graft kopolimer üzerine monomerin konsantrasyonu, başlatıcı konsantrasyonu ve polimerizasyon süresi dikkate alınarak incelenmiştir. Elde edilen graft kopolimerlerin yapısı ¹H NMR ve FTIR teknikleri kullanılarak ve molekül ağırlıkları GPC yöntemiyle karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 2, 3, 4 ve 5'te verilmiştir.

Tablo 2'de, NPLina₁ miktarının artırılmasının NPLina₁-g-PCL-g-PSt graft kopolimerizasyonu üzerine etkisi ve ayrıca NPLina₁-g-PCL ve PCL-b-PSt kopolimerlerin reaksiyon koşulları ve sonuçları verilmiştir. Yalnızca kondenzasyon reaksiyonu kullanılarak elde edilen NPLina₁-g-PCL (PCLNPLina₁) graft kopolimerin molekül ağırlığı (Mn) 8720 Da iken, atom transfer polimerizasyonu ile elde edilen PCL-b-PSt (PCLPSt) blok kopolimerin molekül ağırlığı (Mn) 8920 Da olmaktadır. Kondenzasyon reaksiyonu ve atom transfer polimerizasyonu ile tek basamakta (one-pot) gerçekleştirilen NPLina₁-g-PSt-g-PCL graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları, ilave edilen NPLina₁'nin miktarının artmasıyla artmaktadır. PCLStNPLina₁-1 graft kopolimerin molekül ağırlığı (Mn) 71590 Da iken PCLStNPLina₁-3 graft kopolimerin molekül ağırlığı (Mn) 94200 Da olmaktadır.

Tablo 2. PCL-Br, NPLina₁ ve stiren'nin 110 °C ve 18 saatte sentezlenen NPLina₁-g-PCL-g-PSt graft kopolimer üzerine NPLina₁ miktarının etkisi.

No	PCL-Br (g)	NPLina ₁ (g)	St (g)	Dönüşüm (wt%)	NPLina* (wt%)	PSt* (wt%)	PCL* (wt%)	Mn _{SEC} kDa	PDI
PCLNPLina ₁	2.00	1.00	-	75.00	12.47	-	87.53	8.72	1.48
PCLSt ^a	0.50	-	1.39	20.63	-	9.42	90.58	8.92	1.38
PCLStNPLina ₁ -1	1.00	0.50	2.08	56.14	4.76	48.12	47.12	71.59	1.55
PCLStNPLina ₁ -2	1.00	1.00	2.08	44.36	4.92	52.07	43.01	81.15	2.37
PCLStNPLina ₁ -3	1.00	2.00	2.08	31.50	5.45	58.26	36.29	94.20	2.35

^a¹H NMR'dan hesaplandı. [I₀]:[CuCl]:[PMDTA]=[1]:[1]:[3]. ^aPCL-Br'nin stiren ile 80 °C'de 5 saatte ATRP'si

Tablo 3'de, PCL-Br makro başlatıcı miktarının artırılmasının NPLina₁-g-PCL-g-PSt graft kopolimerizasyonu üzerine etkisi gösterilmektedir. NPLina₁-g-PCL-g-PSt graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları (Mn) ve molekül ağırlığı dağılımları (PDI) da Tablo 3'de verilmiştir. Artan PCL-Br makro başlatıcı miktarı, graft kopolimerlerin molekül ağırlığında beklenen bir düşüşle sonuçlandı. Bu NPLina₁-g-PCL-g-PSt graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları (Mn) 74050 Da'dan 60520 Da'na düşmüştür. Bu durum şöyle açıklanabilir; reaksiyon karışımına daha fazla makro başlatıcı PCL-Br'nin eklenmesi, daha fazla aktif merkezlerin üretilmesiyle sonuçlanır ve makro başlatıcı sayısı arttıkça, graft kopolimerlerin molekül ağırlığı azalır, bu da elde edilen blok kopolimerlerin daha kısa PSt ve NPLina₁ zincirleri ile sonuçlanır. Literatürde benzer durumlar bildirilmiştir [20,41–43].

Tablo 3. PCL-Br, NPLina₁ ve stiren'nin 110 °C ve 18 saatte sentezlenen NPLina₁-g-PCL-g-PSt graft kopolimer üzerine PCL-Br miktarının etkisi. NPLina₁: 0.50 g, Sty: 2.08 g

No	PCL-Br (g)	Dönüşüm (wt %)	NPLina ₁ * (wt %)	PSt* (wt %)	PCL* (wt %)	Mn _{SEC} kDa	Mw _{SEC} kDa	PDI
NPLina ₁ StPCL-1	0.50	50.65	5.79	62.97	31.23	74.05	119.85	1.62
NPLina ₁ StPCL-2	1.00	56.14	3.54	50.07	46.38	71.59	110.74	1.55
NPLina ₁ StPCL-3	2.00	66.10	4.03	36.00	59.97	66.38	101.00	1.52
NPLina ₁ StPCL-4	3.00	70.54	3.41	24.31	72.27	60.52	80.81	1.33

^a¹H NMR'dan hesaplandı. [I₀]:[CuCl]:[PMDTA]=[1]:[1]:[3]

Tablo 4'de, NPLina₁-g-PCL-g-PSt graft kopolimer üzerine stiren miktarının etkisi gösterilmektedir. Stiren miktarı arttıkça, NPLina₁-g-PCL-g-PSt graft kopolimer dönüşümü ve molekül ağırlığı beklenildiği gibi artmıştır. Graft kopolimer yapısındaki her bloğun ağırlık yüzdesini hesaplamak için ¹H-NMR kullanıldı. ¹H-NMR spektrumundan graft kopolimerlerin yapısında bulunan NPLina₁ PSt ve PCL içerikleri NPLina₁'nin metil protonlarının 0.9 ppm'de, PSt'nin fenil protonlarının 6.5-7.2 ppm'de ve PCL'nin metilen protonlarının 4.0 ppm'deki pik alanlarının hesaplanmasıyla belirlenmiştir. Eklenen stiren miktarına göre, graft kopolimerdeki polistiren (PSt) yüzdesi artmıştır. PSt miktarının yüzdesi sırasıyla NPLina₁PCLSt-1'de % 33.53, NPLina₁PCLSt-2'de % 48.12, NPLina₁PCLSt-3'de % 66.44, NPLina₁PCLSt-4'de % 76.47 ve NPLina₁PCLSt-5'de % 89.73 olarak bulunmuştur. Başlangıçta eklenen stiren miktarı arttıkça NPLina₁-g-PCL-g-PSt üç bloklu graft kopolimerlerin % polimer dönüşümü de giderek artmaktadır. Stiren oranı 1.39 g iken % polimer dönüşümü % 37.02; 2.08 g iken % 56.14; 2.78 g iken % 57.48; 5.84 g iken % 82.40 olarak elde edilmiştir. NPLina₁-g-PCL-g-PSt graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları da ilave edilen stiren miktarının artmasıyla artmaktadır. NPLina₁PCLSt-1 graft kopolimerin molekül ağırlığı (Mn) 59840 Da iken NPLina₁PCLSt-5 graft kopolimerin molekül ağırlığı (Mw) 145000 Da olmaktadır.

Tablo 4. PCL-Br, NPLina₁ ve stiren'in 110 °C ve 18 saatte sentezlenen NPLina₁-g-PCL-g-PSt graft kopolimer üzerine Stiren miktarının etkisi. NPLina₁: 0.50 g, PCL-Br: 1.00 g.

No	St (g)	Dönüşüm (wt %)	NPLina* (wt %)	PSt* (wt %)	PCL* (wt %)	Mn _{SEC} kDa	Mw _{SEC} kDa	PDI
NPLina ₁ PCLSt-1	2.08	56.14	3.54	50.07	46.38	71.59	110.74	1.55
NPLina ₁ PCLSt-2	2.78	57.48	2.40	77.99	19.61	92.93	244.64	2.63
NPLina ₁ PCLSt-3	4.19	66.40	3.76	84.55	11.69	131.27	332.61	2.53
NPLina ₁ PCLSt-4	5.59	82.40	2.43	86.97	10.59	145.00	316.63	2.18

*¹H NMR'dan hesaplandı. [M₀]:[I₀]:[CuCl]:[PMDTA]=[75/100/150/200]:[1]:[1]:[3]

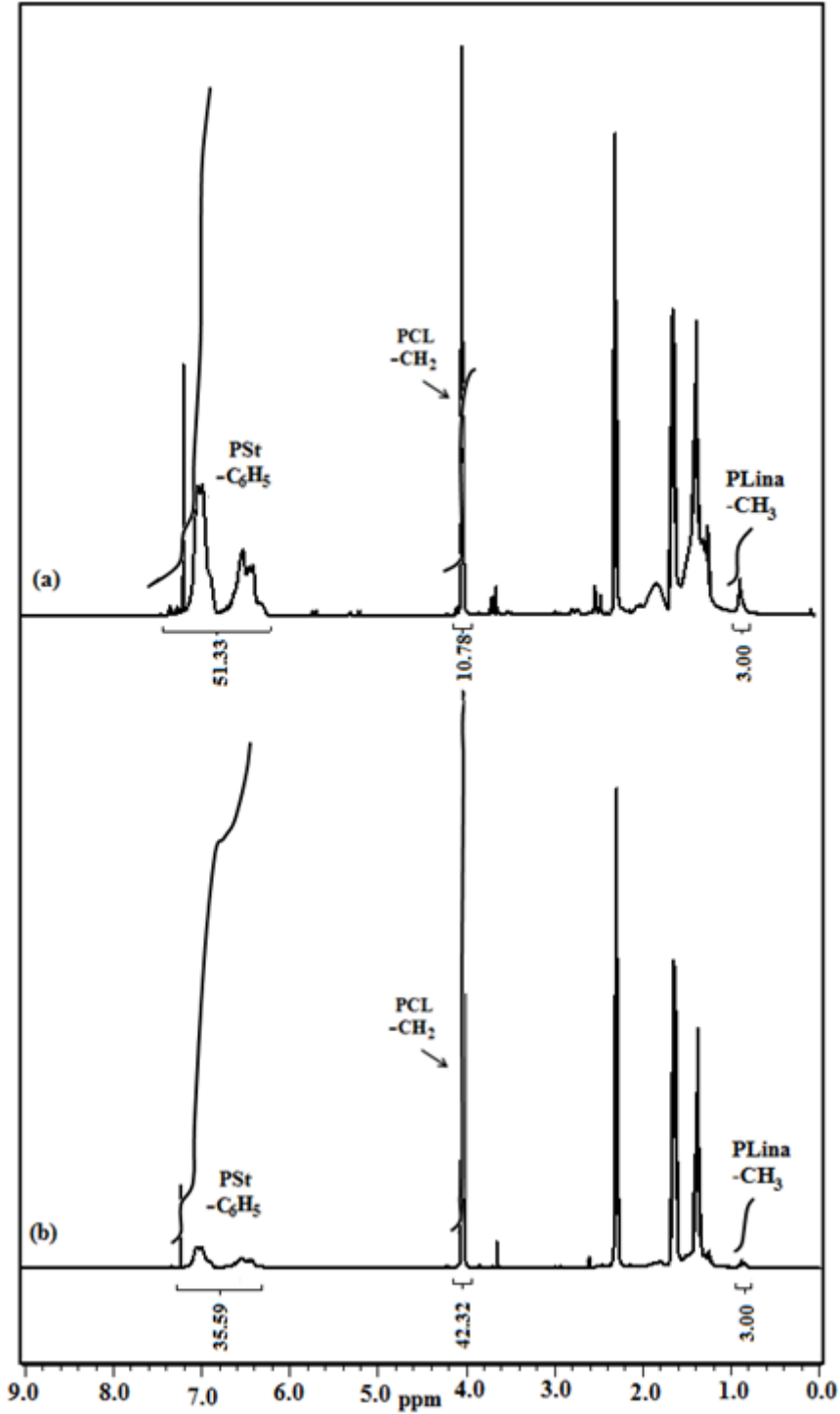
Polimerizasyon süresinin kopolimerizasyon üzerindeki etkisi, aynı anda gerçekleştirilen kondenzasyon reaksiyonu ve atom transfer radikal polimerizasyon teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Tablo 5'te polimerizasyon süresinin tek basamakta (one-pot) gerçekleştirilen graft polimerizasyonu üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Daha yüksek molekül ağırlıklı polimerlere daha uzun süren polimerizasyon sonrası ulaşılmaktadır. NPLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları, reaksiyon süresinin artmasıyla artmaktadır. 1 saat sonundaki NPLina₁PCLSt-T₁ graft kopolimerin molekül ağırlığı (Mn) 9590 Da iken 24 saat sonundaki NPLina₁PCLSt-T₆ graft kopolimerin molekül ağırlığı (Mw) 125090 Da olmaktadır. NPLina₁PCLSt-T serisi graft kopolimerlerin zamana karşı polimer dönüşümü de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; zamanla polimer dönüşümü artmaktadır. 1 saatte % 27.10 dönüşüm gerçekleşirken 24 saatin sonunda % 69.63 polimer dönüşümü elde edilmiştir. NPLina₁-g-PCL-g-PSt graft kopolimerlerin molekül ağırlık değerleri GPC ile belirlendi. NPLina₁-g-PCL-g-PSt graft kopolimerlerin polidispersite değerleri (PDI) GPC verilerine göre 1.35-2.63 arasındadır. Polimerizasyon birden fazla çoğalan çekirdek tarafından başlatıldığından, graft kopolimerlerin polidispersite değerleri beklenenden nispeten daha yüksektir [20, 42–43]. Tüm polimerlerin GPC eğrileri tek modludur ve NPLina₁-g-PCL-g-PSt graft kopolimerlerin molekül ağırlık değerleri PCL-Br'den çok daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 5. PCL-Br, NPLina₁ ve stiren 'nin 110 °C ve 18 saatte sentezlenen NPLina₁-g-PCL-g-PSt graft kopolimer üzerine polimerizasyon zamanının etkisi.

No	PCL-Br (g)	NPLina (g)	St (g)	Zaman (saat)	Dönüşüm (wt %)	Mn _{SEC} kDa	Mw _{SEC} kDa	PDI
NPLina ₁ PCLSt-T ₁	1.00	0.50	2.78	1	27.10	9.59	12.95	1.35
NPLina ₁ PCLSt-T ₂	1.00	0.50	2.78	3	29.91	10.93	13.77	1.26
NPLina ₁ PCLSt-T ₃	1.00	0.50	2.78	5	38.32	84.24	217.72	2.58
NPLina ₁ PCLSt-T ₄	1.00	0.50	2.78	8	50.00	90.25	232.34	2.63
NPLina ₁ PCLSt-T ₅	1.00	0.50	2.78	18	57.48	92.93	244.64	2.63
NPLina ₁ PCLSt-T ₆	1.00	0.50	2.78	24	69.63	125.09	306.71	2.45

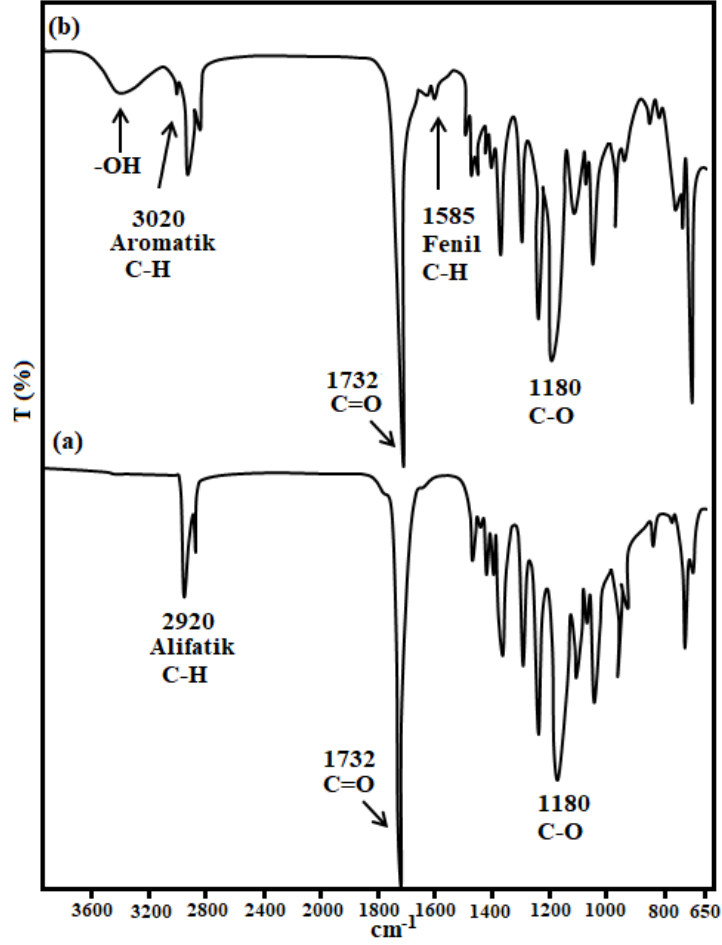
[M₀]:[I₀]:[CuCl]:[PMDTA]=[200]:[1]:[1]:[1]:[3]

Şekil 5'de, NPLina₁-g-PCL-g-PSt (NPLina₁StPCL-1 ve NPLina₁StPCL-4) graft kopolimerlerinin ¹H NMR spektrumları görülmektedir. Spektrumlar üzerinde PCL'ya ait karakteristik pik 4.0 ppm'lerde; 0.9 ppm de NPLina₁'ya ait pik ve 6.5-7.2 ppm de ise PSt ait pikler belirgin bir şekilde görülmektedir. NPLina₁StPCL-4'de bulunan PCL miktarının NPLina₁StPCL-1'den daha fazla olduğu ¹H NMR spekturumu ve integral hesaplamasından belirgin bir şekilde anlaşılmaktadır.



Şekil 5. (a) NPLina₁StPCL-1 ve (b) NPLina₁StPCL-4 graft kopolimerlerinin ¹H NMR spektrumları.

Şekil 6'da, PCL-Br makro başlatıcının ve NPLina₁-g-PCL-g-PSt (NPLina₁StPCL-4) graft kopolimerinin FTIR spektrumları verilmiştir. Şekil 6 (a) PCL-Br'nin FTIR spektrumuna göre, ester grubuna ait (C=O) karbonil piki 1732 cm⁻¹'de, eter grubuna ait pik 1180 cm⁻¹'de ve alifatik -C-H gruplarına ait pik 2920 cm⁻¹'de görülmektedir. NPLina₁-g-PCL-g-PSt (NPLina₁StPCL-4) graft kopolimerine ait ester karbonil grubunun (C=O gerilme) 1732 cm⁻¹'de yoğun absorpsiyon bantları, PSt ait absorpsiyon bantları 3020 cm⁻¹'de (aromatik -CH gerilme), 1600 cm⁻¹ (fenil -C-H gerilme), 1180 cm⁻¹ (C-O-C; bağ gerilme) ve NPLina₁'ya ait absorpsiyon bantları 3600-3200 cm⁻¹'de (-OH gerilme) görülmektedir (Şekil 6 (b)). Bu bulgular, NPLina₁ ve PSt zincirinin sentezlenen kopolimerde mevcut olduğunu göstermektedir.



Şekil 6. (a) PCL-Br ve (b) NPLina₁StPCL-4 graft kopolimerinin FTIR spektrumları.

IV. SONUÇ

Bu çalışmada, linoleik asitin (Lina) otooksidasyonu ile polimerik linoleik asit (PLina) elde edilmiştir. PLina'nın dietanolaminle reaksiyonu sonucu hidroksillenmiş linoleik asit polimerleri (NPLina₁, NPLina₂ ve NPLina₃) elde edilmiştir. ε-Kaprolakton, kalay (II) 2-etil heksanoat varlığında halka açılma polimerizasyonu ile poli(ε-kaprolakton) (PCL) elde edilmiştir. Elde edilen PCL, 2-bromopropanoil bromür ile esterleşme reaksiyonundan brom ile sonlandırılmış poli(ε-kaprolakton) (PCL-Br) makro ATRP başlatıcısı sentezlenmiştir. PCL-Br'nin stiren monomeri ile atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) kullanılarak iki bloklu PCL-b-PSt blok kopolimeri ve PCL-Br'nin NPLina₁ ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu NPLina₁-g-PCL graft kopolimeri de elde edilmiştir. Aynı zamanda, ATRP ve kondenzasyon reaksiyonu bir arada kullanarak NPLina₁-g-PCL-g-PSt graft kopolimerleri sentezlenmiştir. Bu kopolimerlerin sentezi için; NPLina₁, PCL-Br ve stiren (St) monomeri kullanılarak üç bloklu graft kopolimerler tek basamakta sentezlenmiştir. Polimerizasyon süresi, başlatıcı konsantrasyonu ve monomer konsantrasyonu gibi temel parametreler incelenmiştir. Elde edilen graft kopolimerler, oldukça yüksek polimer dönüşümüne ve yüksek molekül ağırlığına sahiptir. Önerilen yöntem, graft/blok kopolimerleri hazırlamak için basit ve etkilidir. Ayrıca, PCL'nun graft kopolimerleri, ilaç dağıtım sistemlerinde ve doku mühendisliğindeki tıbbi uygulamalar için çok önemlidir. Bu tip graft kopolimerlerin tek basamakta (one-pot) gerçekleştirilen sentezi için kullanılan polimerik linoleik asit, biyobozunur polyesterlere dayalı graft kopolimerlerin sentezi için de önem arz etmektedir.

TEŞEKKÜR: Bu çalışma Düzce Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2019.07.06.1021 ve 2020.07.06.1058).

V. KAYNAKLAR

- [1] U. Biermann, U. Bornscheuer, M. A. R. Meier, J. O. Metzger, and H. J. Schäfer, "Oils and fats as renewable raw materials in chemistry," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 17, pp. 3854–3871, 2011,
- [2] J. O. Metzger, "Fats and oils as renewable feedstock for chemistry," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 111, no. 9, pp. 865–876, 2009.
- [3] S. Miao, P. Wang, Z. Su, and S. Zhang, "Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials," *Acta Biomater.*, vol. 10, no. 4, pp. 1692–1704, 2014.
- [4] V. Mittal, "Polymers from Renewable Resources," *Renew. Polym. Synth. Process. Technol.*, pp. 1–22, 2011.
- [5] M. Galià, L. M. de Espinosa, J. C. Ronda, G. Lligadas, and V. Cádiz, "Vegetable oil-based thermosetting polymers," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 112, no. 1, pp. 87–96, 2010.
- [6] Y. Xia and R. C. Larock, "Vegetable oil-based polymeric materials: Synthesis, properties, and applications," *Green Chem.*, vol. 12, no. 11, pp. 1893–1909, 2010.
- [7] P. H. Henna and R. C. Larock, "Rubbery thermosets by ring-opening metathesis polymerization of a functionalized castor oil and cyclooctene," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 292, no. 12, pp. 1201–1209, 2007.
- [8] Y. Xia, Y. Lu, and R. C. Larock, "Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornenyl-functionalized fatty alcohols," *Polymer*, vol. 51, no. 1, pp. 53–61, 2010.
- [9] A. Köckritz and A. Martin, "Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 110, no. 9, pp. 812–824, 2008.
- [10] F. Seniha Güner, Y. Yağci, and A. Tuncer Erciyes, "Polymers from triglyceride oils," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, no. 7, pp. 633–670, 2006.
- [11] G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galià, and V. Cádiz, "Renewable polymeric materials from vegetable oils: A perspective," *Mater. Today*, vol. 16, no. 9, pp. 337–343, 2013.
- [12] M. A. R. Meier, J. O. Metzger, and U. S. Schubert, "Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, no. 11, pp. 1788–1802, 2007.
- [13] F. Li and R. C. Larock, "Synthesis, structure and properties of new tung oil-Styrene-Divinylbenzene copolymers prepared by thermal polymerization," *Biomacromolecules*, vol. 4, no. 4, pp. 1018–1025, 2003.
- [14] S. N. Khot, J. J. Lascala, E. Can, S. S. Morye, G. I. Williams, G. R. Palmese, S. H. Küsefoğlu, and R. P. Wool, "Development and application of triglyceride-based polymers and composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 82, no. 3, pp. 703–723, 2001.
- [15] A. Alli and B. Hazer, "Synthesis and characterization of poly(N-isopropyl acryl amide)-g-poly(linoleic acid)/poly(linolenic acid) graft copolymers," *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 88, no. 2, pp. 255–263, 2011.
- [16] S. Allı, P. Geçit, M. Gürel ve A. Allı, "Halka Açılma Polimerizasyonuyla Poli(linoleik asit)-g-Poli(ϵ -kaprolakton) ve Poli(linolenik asit)-g-Poli(ϵ -kaprolakton) Graft Kopolimerlerin Sentezi ve

Karakterizasyonu,” *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, c. 6, s. 4, ss. 1010–1027, 2018.

[17] S. Allı, P. Geçit, M. Gürel ve A. Allı, “One-pot Polimerleşme Yöntemiyle Poli(linoleik asit)-g-Poli(Nisopropilakrilamid)-g-Poli(D,L-laktid) Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu,” *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, c. 6, s. 4, ss. 1321–1334, 2018.

[18] B. Çakmaklı, B. Hazer, I. Ö. Tekin, and F. B. Cömert, “Synthesis and characterization of polymeric soybean oil-g-methyl methacrylate (and n-butyl methacrylate) graft copolymers: Biocompatibility and bacterial adhesion,” *Biomacromolecules*, vol. 6, no. 3, pp. 1750–1758, 2005.

[19] A. Allı, Y. Arı, and M. Gökçen, “Novel Poly(linolenic acid) Graft Copolymers: Synthesis, Characterization and Electrical Properties,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 93, no. 7, pp. 895–904, 2016.

[20] A. Allı, S. Allı, C. R. Becer, and B. Hazer, “One-pot synthesis of poly(linoleic acid)-g-poly(styrene)-g-poly(ϵ -caprolactone) graft copolymers,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 91, no. 5, pp. 849–858, 2014.

[21] A. Allı, S. Allı, C. R. Becer, and B. Hazer, “Nitroxide-mediated copolymerization of styrene and pentafluorostyrene initiated by polymeric linoleic acid,” *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 118, no. 2, pp. 279–287, 2016.

[22] M. Acar, S. Çoban, and B. Hazer, “Novel water soluble Soya oil polymer from oxidized Soya oil polymer and diethanol amine,” *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, vol. 50, no. 3, pp. 287–296, 2013.

[23] A. Allı, T. Şanal, and B. Hazer, “Redox polymerization of N-isopropylacrylamide by using hydroxylated soya oil polymer,” *Turkish J. Chem.*, vol. 39, no. 2, pp. 382–394, 2015.

[24] M. Vert, “Aliphatic polyesters: Great degradable polymers that cannot do everything,” *Biomacromolecules*, vol. 6, no. 2, pp. 538–546, 2005.

[25] J. Muller, C. González-Martínez, and A. Chiralt, “Combination of Poly(lactic) Acid and Starch for Biodegradable Food Packaging,” *Materials*, vol. 10, no. 8, p. 952, 2017.

[26] R. Turco, R. O. Toro, R. Tesser, S. Mallardo, S. C. Bigliardi, A. C. Boix, M. Malinconico, M. Rippa, M. D. Serio, and G. Santagata, “Poly (Lactic Acid)/Thermoplastic Starch Films: Effect of Cardoon Seed Epoxidized Oil on Their Chemicophysical, Mechanical, and Barrier Properties,” *Coatings*, vol. 9, no. 9, p. 574, 2019.

[27] L. Yu, K. Dean, and L. Li, “Polymer blends and composites from renewable resources,” *Progress in Polymer Science*, vol. 31, no. 6, pp. 576–602, 2006.

[28] C. Z. Qizhi Chen and G. A. Thouas, “Progress and challenges in biomaterials used for bone tissue engineering: bioactive glasses and elastomeric composites,” *Prog. Biomater.*, pp. 1–23, 2012.

[29] C. W. Wang, L. Chao, X. W. Zhu, Z. Y. Yang, H. F. Sun, D. L. Kong and J. Yang, “Synthesis of well-defined star-shaped poly(ϵ -caprolactone)/poly(ethylbene glycol) amphiphilic conetworks by combination of ring opening polymerization and ‘click’ chemistry,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 54, no. 3, pp. 407–417, 2016.

[30] X. He, L. Liang, M. Xie, Y. Zhang, S. Lin, and D. Yan, “Synthesis of novel linear PEO-b-PS-b-PCL triblock copolymers by the combination of ATRP, ROP, and a click reaction,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 208, no. 16, pp. 1797–1802, 2007.

- [31] T. Öztürk and E. Meyvacı, "Synthesis and characterization poly(ϵ -caprolactone-b-ethylene glycol-b- ϵ -caprolactone) ABA type block copolymers via 'Click' chemistry and ring-opening polymerization," *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, vol. 54, no. 9, pp. 575–581, 2017.
- [32] C. F. Huang *et al.*, "Synthesis of well-defined PCL-b-PnBA-b-PMMA ABC-type triblock copolymers: toward the construction of nanostructures in epoxy thermosets," *Polym. Chem.*, vol. 9, no. 48, pp. 5644–5654, 2018.
- [33] E. Ö. Hasanoğlu, N. K. Yetim, D. Nartop, and N. Sarı, "Ensuring traceability of organophosphate pesticides (OPs) through enzyme immobilized spheres," *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 18, pp.1749–1759, 2021.
- [34] D. Nartop, E. Ö. Hasanoğlu, N. K. Yetim, and N. Sarı, "Qualitative enzymatic detection of organophosphate and carbamate insecticides," *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, vol. 55, no. 11, pp. 951–958, 2020.
- [35] D. Nartop, N. K. Yetim, E. Ö. Hasanoğlu, and N. Sarı, "Enzyme immobilization on polymeric microspheres containing Schiff base for detection of organophosphate and carbamate insecticides," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1200, no.1, pp. 127039, 2020.
- [36] N. Ajioka, Y. Suzuki, A. Yokoyama, and T. Yokozawa, "Synthesis of well-defined polystyrene-b-aromatic polyether using an orthogonal initiator for atom transfer radical polymerization and chain-growth condensation polymerization," *Macromolecules*, vol. 40, no. 15, pp. 5294–5300, 2007.
- [37] C. F. Huang, Y. Akihiro, and Y. Tsutomu, "Synthesis of polybenzamide-b-polystyrene block copolymer via combination of chain-growth condensation polymerization and atom transfer radical Polymerization," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 48, no. 13, pp. 2948–2954, 2010.
- [38] L. Mespouille, O. Coulembier, D. Paneva, P. Degée, I. Rashkov, and P. Dubois, "Synthesis of adaptative and amphiphilic polymer model conetworks by versatile combination of ATRP, ROP, and 'click chemistry,'" *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 46, no. 15, pp. 4997–5013, 2008.
- [39] H. Gao and K. Matyjaszewski, "Synthesis of star polymers by a combination of ATRP and the 'click' coupling method," *Macromolecules*, vol. 39, no. 15, pp. 4960–4965, 2006.
- [40] J. Chen, H. Zhang, J. Chen, X. Wang, and X. Wang, "Synthesis of star-shaped poly(ϵ -caprolactone)-b-poly(styrene) block copolymer by combining ring-opening polymerization and atom transfer radical polymerization," *J. Macromol. Sc -Pure Appl. Chem.*, vol. 42 A, no. 9, pp. 1247–1257, 2005.
- [41] J. S. Wang and K. Matyjaszewski, "Controlled/'Living' Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process," *Macromolecules*, vol. 28, no. 23, pp. 7901–7910, 1995.
- [42] T. Öztürk, M. Yavuz, M. Gökteş, and B. Hazer, "One-step synthesis of triarm block copolymers by simultaneous atom transfer radical and ring-opening polymerization," *Polym. Bull.*, vol. 73, no. 6, pp. 1497–1513, 2016.
- [43] T. Öztürk, M. N. Atalar, M. Gökteş, and B. Hazer, "One-step synthesis of block-graft copolymers via simultaneous reversible-addition fragmentation chain transfer and ring-opening polymerization using a novel macroinitiator," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 51, no. 12, pp. 2651–2659, 2013.