



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

One-pot Polimerleşme Yöntemiyle Poli(linoleik asit)-g-Poli(N-isopropilakrilamit)-g-Poli(D,L-laktid) Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Sema ALLI ^{a*}, Pınar GEÇİT ^b, Murat GÜREL ^b, Abdulkadir ALLI ^b

^a *Polimer Mühendisliği Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE*

^b *Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE*

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

ÖZET

Bu çalışmada, Otookside polimerik linoleik asit peroksit (PLina)'nın halka açılma polimerizasyonu ve serbest radikal polimerizasyonu bir arada kullanılarak tek adımda (one-pot) üç bloklu graft kopolimerler sentezlendi. Poli(linoleik asit)-g-poli(N-isopropilakrilamit)-g-poli(D,L-laktid) yapısına sahip graft kopolimerler; PLina'nın ana zincirinde bulunan peroksit grupları ile N-isopropilakrilamit (NIPAM) monomeriyle serbest radikal polimerizasyonu ve PLina'nın karboksilik asit grupları ile D,L-laktid (LA) monomeri arasındaki halka açılma polimerizasyonunun bir arada (one-pot) kullanılmasıyla sentezlendiler. One-pot polimerizasyon reaksiyonuna etki eden polimerizasyon süresi, başlatıcı konsantrasyonu ve monomer konsantrasyonu gibi temel parametreler incelendi. Elde edilen graft kopolimerlerin karakterizasyonları ¹H NMR ve GPC teknikleri kullanılarak yapıldı.

Anahtar Kelimeler: *ε-kaprolakton, N-izopropilakrilamit, D,L-laktid, Linoleik asit, Linolenik asit, Otooksidasyon, Tek adım(one-pot) polimerizasyonu.*

Synthesis and Characterization of Poly(linoleic acid)-g-poly(N-isopropylacrylamide)-g-poly (D, L-lactide) Graft Copolymers by One-pot Polymerization Method

ABSTRACT

In this study, one-pot three-block graft copolymers were synthesized using a combination of ring opening polymerization and free radical polymerization of Auto-oxidized polymeric linoleic acid peroxide (PLina). Graft copolymers with poly(linoleic acid)-g-poly(N-isopropylacrylamide)-g-poly(D,L-lactide) structure were synthesized the free radical polymerization with N-isopropylacrylamide (NIPAM) in monomer the main chain of PLina and the ring opening polymerization of the D, L-lactide (LA) monomer with carboxylic acid groups of PLina with together. The basic parameters such as polymerization time, initiator concentration and monomer

concentration affecting the one-pot polymerization reaction were investigated. Characterization of the obtained graft copolymers were carried out using ^1H NMR and GPC techniques.

Keywords: *Autooxidation, ϵ -caprolacton, D,L-lactid, N-isopropilacrylamide, Linoleic acid, Linolenic acid, Auto-oxidation, One-step (one-pot) polymerization*

I. GİRİŞ

Polimer malzemelerin büyük çoğunluğu petrole dayalı malzemelerden yapılmaktadır ve petrol kaynaklarından yapılan polimerik maddeler atık olarak çevreye zarar vermektedir [1]. Son yıllarda, atıkların kullanımı, yenilenebilir olmayan kaynaklar ve çevresel problemlerin çözümü için doğal ürünlerin kullanımına talep artmaktadır. Yenilenebilir kaynakların, çevreye olumlu etkisinin olması mevcuttur. Maliyet-performans bazında yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, biyo temelli malzemeler, kısmen ya da bazı durumlarda tamamen petrol temelli malzemelerin yerine geçebilir [2]. Şu sıralar; azalan fosil kaynaklar ve sera gazı emisyonu gibi çevresel problemlerin artmasıyla, çevre dostu polimer bileşiklerin geliştirilmesine odaklanılmıştır [3]. Şimdiler de çoğu yaygın polimerler, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimerlerden ve yağlardan türetilir [4]. Bitkisel yağlar, bitkilerden türetilen, gliserol esterleri ve yağ asitlerinin yani farklı triaçilgliserollerin kimyasal bileşikleridir. Bitkisel yağlar, yenilenebilir kaynaklardan türetilmesi, biyobozunur, çevre dostu, kolayca kullanılabilir ve maliyetinin düşük olması çoğu endüstriyel uygulamalar için cazip bir ham madde niteliğindedir [3]. Bitkisel yağlar, biyolojik uygulamalar, biyoyoumluluk ya da biyobozunmada büyük bir rol oynarlar [5].

Doymamış yağ/yağ asitleri otooksidasyonla, iki çift bağ arasındaki metilen grubundan hidrojenin tutulması sonucu, polimerik yağ/yağ asidi peroksitleri meydana getirirler ve hiçbir katalizör kullanılmaksızın direk vinil monomerleriyle polimerizasyona uğratılırlar [6,7]. Poli doymamışlığı yüzünden soya yağı kolayca oksitlenerek vinil monomerinin serbest radikal polimerizasyonu için makro başlatıcı olarak davranan polimerik soya yağı peroksitleri üretilmiştir [8]. Yenilenebilir bir kaynak olan soya yağı otooksidasyona uğratılıp metil metakrilat ve n-butil metakrilat ile graft kopolimerleri sentezlenmiştir. Bu polimerlerin Fibroblast ve macrophage hücreleri ile hücre büyüme çalışmaları yapılmış, Staphylococcus epidermidis ve Escherichia coli gibi bakterilerin malzeme üzerine yapışmaları incelenmiştir [6]. Daha sonra, soya yağıyla hazırlanan bakteriyel polyester (PHA-soya), otookside keten tohumu yağı (PLO) ve otookside linoleik asit (PLina), metil metakrilat monomeri ile graft ve multi graft kopolimerleri hazırlanıp protein adsorpsiyon, bakteri yapışma, hücre yapışma ve biyo-uyumluluk çalışmaları yapılmıştır [6,7]. Otookside soya yağı, amin uçlu polipropilen glikol ve sıcaklığa duyarlı bir monomer olan N-isopropilakrilamit kullanılarak sıcaklığa duyarlı PSB-g-PNIPAM, PSB-g-PPG-g-PNIPAM graft kopolimer konjugatlar sentezlenmiştir. Elde edilen graft kopolimerlerin sıcaklığa duyarlılıkları, yapılarına giren hidrofilik/hidrofobik parçalara bağlı olarak alt kritik çözelti sıcaklıkları(LCST), büzülme / şişme kinetikleri ve kimyasal madde salım çalışmaları yapılmıştır [9]. Hidroksillenmiş polimerik soya yağı (PSb-OH) redoks polimerizasyon yöntemiyle N-isopropilakrilamit monomeri ile polimerleştirilmiştir. Sıcaklığa duyarlı suda çözünür hidrofilik yağ polimerleri elde edilmiştir [10]. Polimerik yağ/yağ asidinin metil metakrilatla graft kopolimerleri olan PLO-g-PMMA, PSB-g-PMMA, PLina-g-PMMA ve PHA-g-PLina-g-PMMA graft kopolimerler sentezlenmiştir. Bu graft kopolimerlerin nano ve mikro küre yapıları hazırlanıp hidrofilik bir ilaç olan

asetil salisilik asit için taşıyıcı sistem olarak kullanımı araştırılmıştır [11]. Otookside polimerik linoleik asit (PLina) ilk defa, iki farklı polimerleşme yöntemi bir arada kullanılarak biyobozunur graft kopolimerlerin sentezinde kullanılmıştır. Bu yöntemde hem serbest radikal polimerizasyonu hem de halka açılma polimerizasyonu bir arada kullanılmıştır (One-pot). PLina da hem peroksit grupları hem de karboksilik asit grubu bulunmaktadır. Aynı anda, peroksit grupları stiren monomerini polimerleştirirken karboksilik asit grupları da ϵ -kaprolakton (CL) monomerini halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirmektedir [12]. Polimerleşmeyi etkileyen temel parametreler; başlatıcı konsantrasyonu, monomer konsantrasyonu ve polimerleşme zamanı v.b. incelenmiştir. One-pot senteziyle elde edilen bu graft kopolimerlerin biyobozunur özellikleri araştırılmıştır. Vücut dışı (in vitro) ortamda, lipaz enzimiyle graft kopolimerlerin bozunma kinetikleri incelenmiştir [13]. Nitroksi-mediated polimerleşme yöntemi ile otookside linoleik asit (PLina)'nın, stiren ve pentaflorostiren monomerleri ile TEMPO varlığında PLina-g-PSty ve PLina-g-PSty-g-PF₅Sty graft kopolimerleri sentezlenmiştir. Bu yöntemle düşük heterojenlik indekse sahip graft kopolimerler elde edilmiştir [14]. Polimerik linolenik yağ asit (PLinl)'in tert-bütül akrilat monomeri ile serbest radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak poli(linolenik asit)-g-poli(tert-bütül akrilat) graft kopolimeri sentezlenmiştir. Bunun yanı sıra hem serbest radikal polimerizasyonu hem de halka açılma polimerizasyonu bir arada kullanılarak (one-pot) poli(linolenik asit)-g-poli(kaprolakton)-g-poli(tert-butül akrilat) graft kopolimeri sentezlenmiştir. Bu graft kopolimerlerin elektronik uygulamadaki uygunluğunu araştırmak amacıyla yeni bir ara yüzey polimerik tabaka oluşturulmuş ve diyot olarak cihaz uygulamalarında elektriksel karakteristikleri araştırılmıştır [15].

Son yıllarda, one pot yöntemi diğer yaygın olarak kullanılan yöntemlere göre bazı avantajları olan farklı teknikler kullanılarak blok veya graft kopolimerlerin sentezinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır [16-19]. Aynı anda en az iki dönüşüm aşamalarının uygulanabilirliği nedeniyle, homopolimer oluşumuna yol açan yan reaksiyonları en aza indiren bir yöntemdir [20-25]. Halka açılma polimerizasyonu (ROP) ve tersinir katılma - ayrışma zincir transferi (RAFT) polimerizasyonu siyanoizopropil ditiobenzoat ve kalay(II)etil-hekzanoat varlığında çözücü olarak tolüen kullanılarak polimerizasyonun one-pot kombinasyonu ile poli (2-hidroksietil metakrilat-g- ϵ -kaprolakton) graft kopolimerleri sentezlenmiştir [23]. One pot polimerizasyonunda, çeşitli kopolimerlerin sentezi için stiren [23], N-izopropil akrilamid [24,27], laktid [21,29], ϵ -kaprolakton [23,28,30], 2-hidroksietil metakrilat [23,30], metil akrilat ve 2-hidroksietil akrilat [31] içeren monomerler kullanılarak ROP ve RAFT polimerizasyon teknikleri kombinasyonu kullanılmıştır.

Bu çalışmada, PLina'nın halka açılma polimerizasyonu ve serbest radikal polimerizasyonu bir arada kullanılarak (one-pot) poli(linoleik asit)-g-poli(N-isopropilakrilamid)-g-poli(D,L-laktid) yapısına sahip üç bloklu graft kopolimerler sentezlendi. Polimerizasyon reaksiyonuna etki eden polimerizasyon süresi, başlatıcı konsantrasyonu ve monomer konsantrasyonu gibi temel parametreler incelendi. Elde edilen graft kopolimerler ¹H NMR ve GPC teknikleri ile karakterize edildi.

II. MALZEME VE YÖNTEM

A. KULLANILAN CİHAZLAR

A.1. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)

Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (GRÜBLAB) Laboratuvarında bulunan Bruker Biospinir marka Avance III 400MHz model NMR cihazı kullanılmıştır.

A.2. Jel Geçirgenlik Kromatografisi Cihazı (GPC)

EcoSEC HLC-8320GPC TOSOH marka GPC cihazı ile numunelerin molekül ağırlığı ölçümü yapılmıştır. Solvent olarak THF kullanılmıştır.

B. DENEYSEL YÖNTEM

B.1. Serbest Radikal ve Halka Açılma Polimersizasyonu Bir Arada (One-pot) Yöntemi ile PLina-g-PNIPAM-g-PLA Üç Bloklü Graft Kopolimerlerinin Sentezi

Schlenk tüpüne argon gazı ortamında kalay (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine belirli miktarlarda polimerik linoleik asit (PLina), sabit miktarda NIPAM ve belirli oranlarda D,L Laktid monomeri eklendi. Karışım yağ banyosuna yerleştirilerek atmosfere kapalı bir şekilde 110°C sıcaklık ve 5 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Elde edilen ürün kloroformda çözülüp petrol eterinden çöktürüldü. Çöken polimer vakum altında kurutulup tartıldı.

B.2. Graft Kopolimerizasyon Üzerine NIPAM Oranın Etkisi

Schlenk tüpüne argon gazı ortamında kalay (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine belirli miktarlarda polimerik linoleik asit (PLina), farklı oranlarda NIPAM ve sabit miktarda D,L Laktid monomeri eklendi. Karışım yağ banyosuna yerleştirilip atmosfere kapalı bir şekilde 110°C sıcaklık ve 5 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Elde edilen ürün kloroformda çözülüp petrol eterinden çöktürüldü. Çöken polimer vakum altında kurutulup tartıldı.

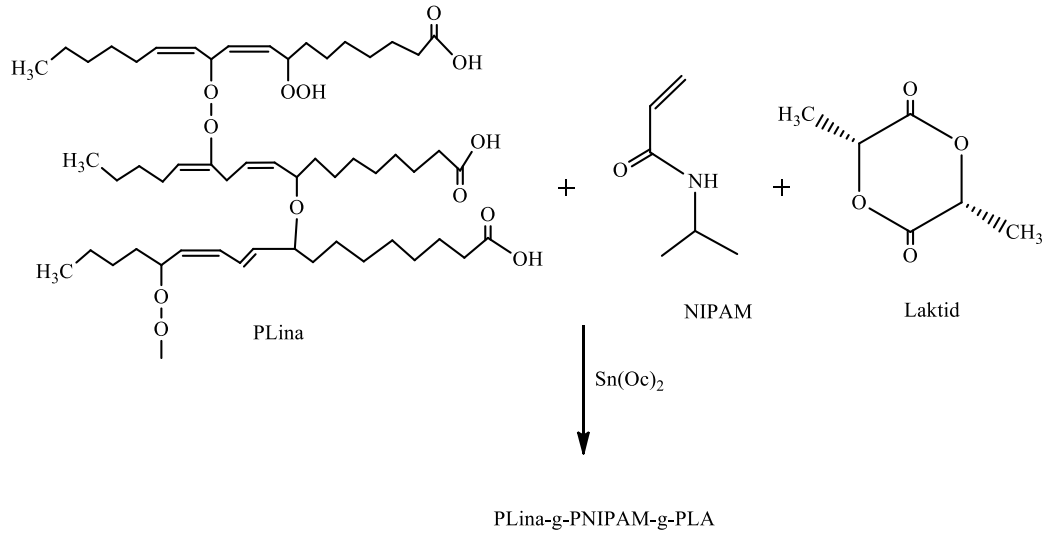
B.3. Graft Kopolimerizasyon Üzerine Zamanın Etkisi

Schlenk tüpü içerisine argon gazı ortamında (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine sabit miktarlarda polimerik linoleik asit (PLina), NIPAM ve D,L Laktid monomeri eklenerek karışım yağ banyosuna yerleştirildi. İnert ortamda 110 °C sıcaklıkta 1, 3, 5, 8, 12 ve 16 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Elde edilen ürünler kloroformda çözülüp petrol eterinde çöktürüldü. Çöken polimer vakum altında kurutulup tartıldı.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

A. Serbest Radikal ve Halka Açılma Polimerizasyonu Bir Arada (One-pot) Yöntemiyle PLina-g-PNIPAM-g-PLA Graft Kopolimerlerin Elde Edilmesi

Üç bloklu graft kopolimerler bir basamakta tek adım (one-pot) yöntemiyle sentezlenmişlerdir. Bu yöntemde, PLina yapısında bulunan peroksit grupları bir NIPAM monomerini polimerleştirirken aynı anda PLina'nın $-COOH$ gruplarının D,L-laktid monomeri ile halka açılma polimerizasyonu vermesiyle gerçekleşmektedir. Böylece PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimer yapıları sentezlenmiştir (Şekil 1). Bu graft kopolimerlerin polimerleşme reaksiyonu üzerine monomer konsantrasyonları, başlatıcı konsantrasyonları ve zamana bağlı kinetikleri incelenmiştir.



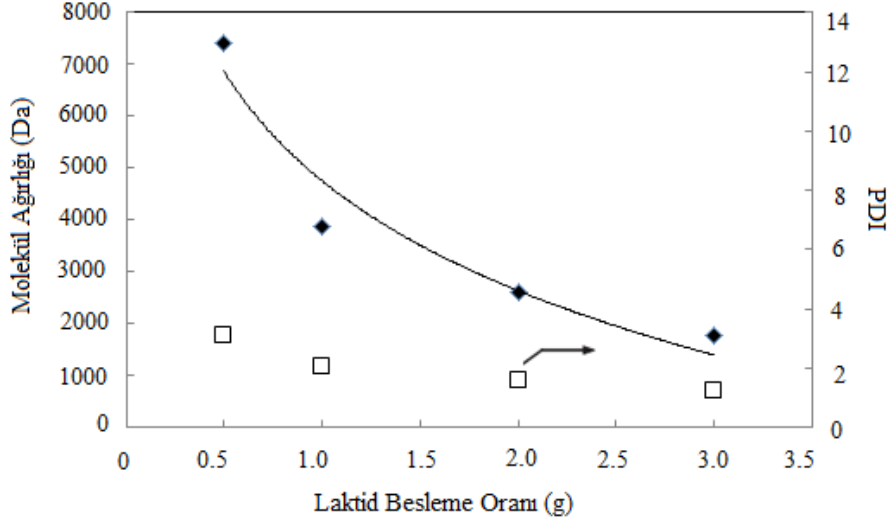
Şekil 1. Serbest radikal ve halka açılma polimerizasyonu ile tek adımda PLina-g-PNIPAM-g-PLA üç bloklu graft kopolimerlerin sentez şeması.

Tablo 1. PLina, NIPAM ve Laktid'in 110 °C ve 5 saatte sentezlenen PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimer üzerine D,L Laktid miktarındaki değişimin etkisi.

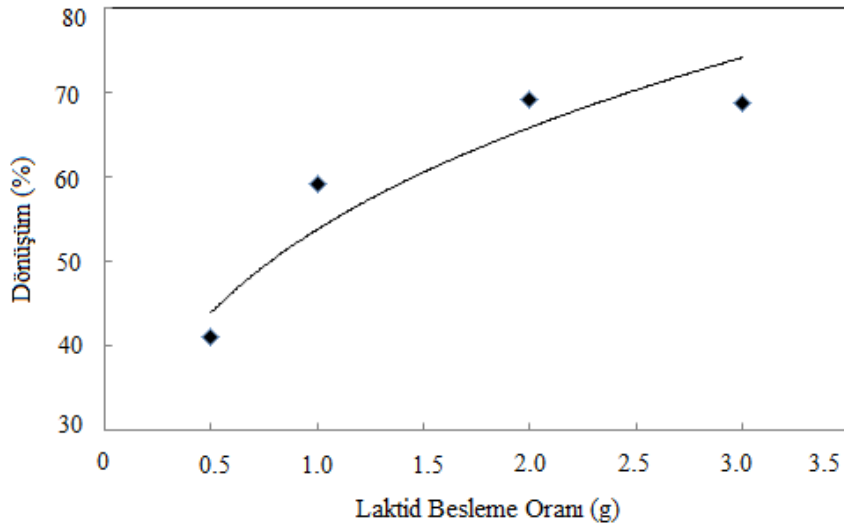
No	PLina (g)	NIPAM (g)	LA (g)	Ürün (g)	Dönüşüm (wt %)	Mn, SEC (Da)	Mw, SEC (Da)	PDI
PLNPM	0.50	1.00	-	0.95	63.33	1405	3687	2.62
PLNLc-1	0.50	1.00	0.50	0.82	41.00	2373	7414	3.12
PLNLc-2	0.50	1.00	1.00	1.48	59.20	1887	3868	2.05
PLNLc-3	0.50	1.00	2.00	2.42	69.14	1647	2601	1.58
PLNLc-4	0.50	1.00	3.00	3.10	68.89	1400	1761	1.26

Halka açılma ve serbest radikal polimerizasyonunun aynı anda kullanılarak tek adımda gerçekleştirilen polimerizasyonu üzerine D,L Laktid (LA) miktarının etkisi araştırılmıştır. Üç bloklu graft kopolimerlerin

sentezi için PLina ve NIPAM miktarları sabit tutulup LA miktarları değiştirilmiştir. Tablo 1’de elde edilen graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları verilmiştir. Yalnızca serbest radikal polimerizasyon kullanılarak elde edilen İki bloklu PLina-g-PNIPAM (PLNPM) graft kopolimerin molekül ağırlığı (Mw) 3687 Da iken, hem serbest radikal hem de halka açılma polimerizasyonunun kullanıldığı one-pot yönteminden elde edilen üç bloklu graft kopolimerin molekül ağırlığı sırayla PLNLc-1 için 7414 Da; PLNLc-2 için 3868 Da; PLNLc-3 için 2601 Da ve PLNLc-4 için 1761 Da olarak ölçülmüştür. Üç bloklu graft kopolimerde D,L-laktid miktarı arttıkça graft kopolimerlerin molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksi düşmektedir (Şekil 2) .

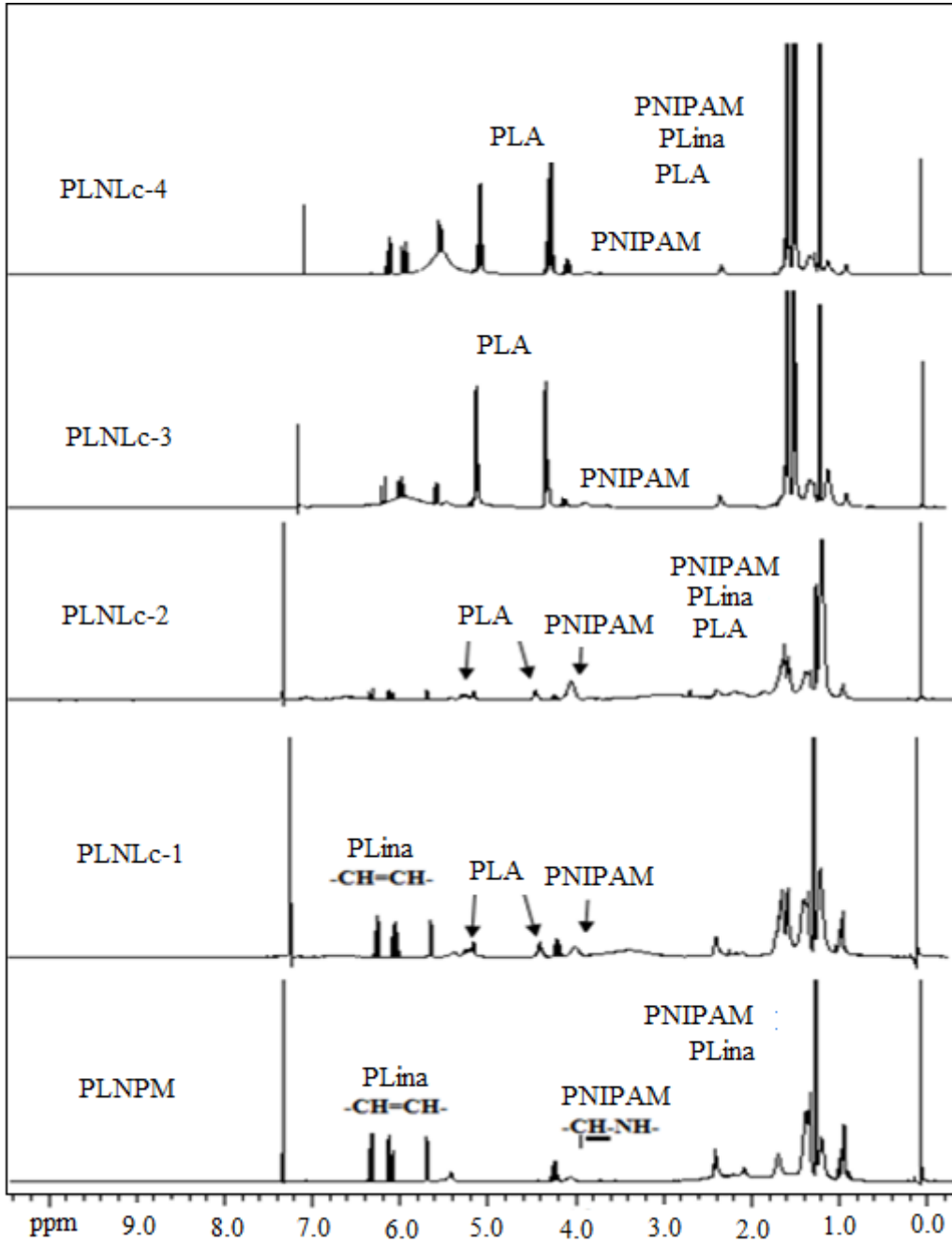


Şekil 2. PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimerin laktid besleme oranına karşı molekül ağırlığı grafiği.



Şekil 3. PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimerin laktid besleme oranına karşı % polimer dönüşüm grafiği.

Şekil 3’de görüleceği üzere, başlangıçta eklenen LA miktarı arttıkça üç bloklu graft kopolimerlerin % polimer dönüşümünü artmıştır. Bu sonuca göre; halka açılma polimerizasyonunun ilave edilen LA miktarına bağlı olarak gerçekleştiği söylenebilir. LA besleme oranı 0.50 g iken % polimer dönüşümü % 41.00; 1.00 g iken % 59.20; 2.00 g iken % 69.14; 3.00 g iken % 68.89 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4. PLina-g-PNIPAM ve PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimerlerin ¹H NMR spektrumları.

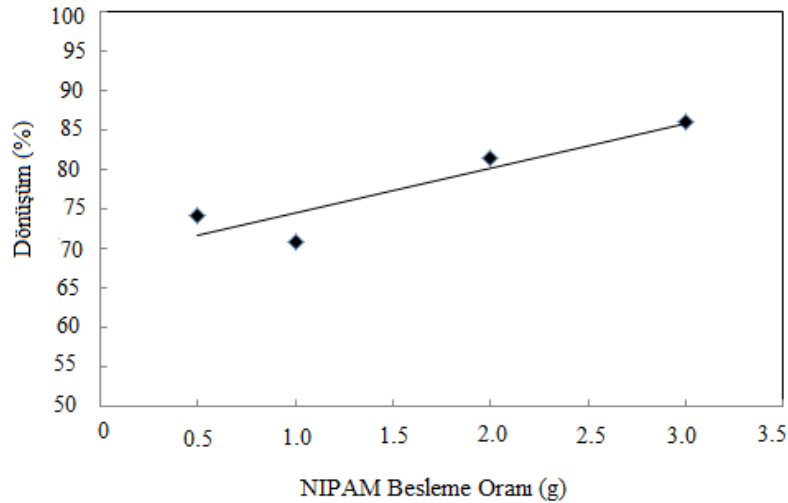
Şekil 4’de PLina-g-PNIPAM ve PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimerlerin ¹H NMR spektrumları görülmektedir. PLNPM nolu polimer PLina-g-PNIPAM graft kopolimeridir. ¹H NMR spektrumunda; PLina’ya ait çift bağlar 5.5-6.5 ppm de; -CH₃ piki ise 0.9 ppm’de görülmektedir. PNIPAM’a ait -CH-NH-protonu 4.2 ppm de belirgin şekilde görülmektedir. PLNLC graft kopolimerler PLina-g-PNIPAM-g-PLA yapısındadırlar. Bu graft kopolimerlerin ¹H NMR spektrumlarında; PLina’ya ait çift bağlar 5.5-6.5 ppm de; -CH₃ piki ise 0.9 ppm’de görülmektedir. PNIPAM’a ait -CH-NH- protonu 4.2 ppm’de ve

PLA'ya ait karakteristik pikler 4.5-5.4 ppm'lerde görülmektedir. Şekil 4' te görüldüğü üzere yapı içerisine giren laktid miktarı arttıkça PLA piklerinin keskinliği artmaktadır.

Tablo 2. *PLina, NIPAM ve Laktid'in 110 °C ve 5 saatte sentezlenen PLina-g-PNIPAM-g-PLA grafit kopolimer üzerine NIPAM miktarındaki değişimin etkisi.*

No	PLina (g)	NIPAM (g)	LA (g)	Ürün (g)	Dönüşüm (wt %)	Mn, SEC Da	Mw, SEC Da	PDI
PLLcN-1	0.50	0.50	1.00	1.48	74.20	1507	3848	2.55
PLLcN-3	0.50	1.00	1.00	1.77	70.80	1887	3868	2.05
PLLcN-4	0.50	2.00	1.00	2.85	81.43	1531	5148	3.36
PLLcN-5	0.50	3.00	1.00	3.87	86.00	1467	5077	3.46

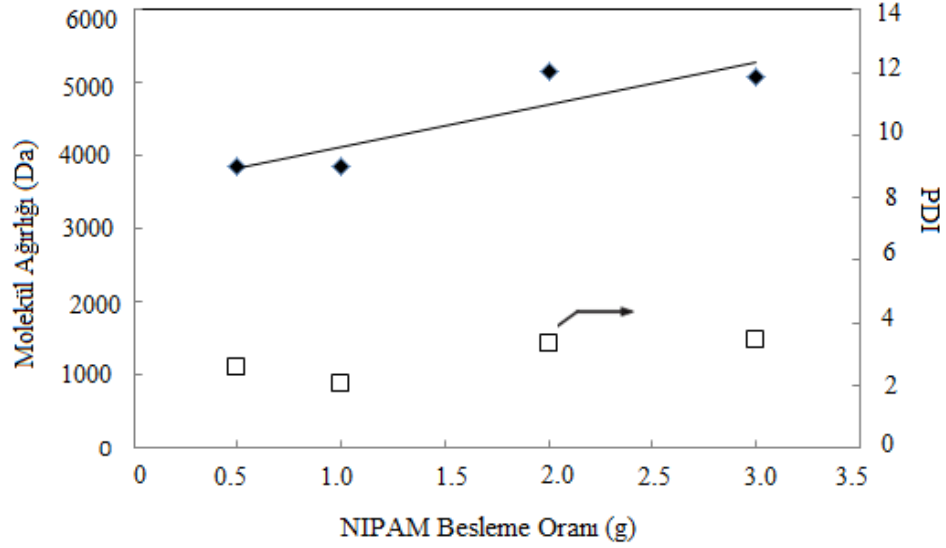
Şekil 5'de görüleceği üzere, başlangıçta eklenen NIPAM miktarı arttıkça üç bloklü grafit kopolimerlerin % polimer dönüşümü de artmaktadır. NIPAM besleme oranı 0.50 g iken % polimer dönüşümü % 74.20; 1.00 g iken % 70.80; 2.00 g iken % 82.43; 3.00 g iken % 86.00 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4 ve 5'e baktığımızda; NIPAM besleme oranının artışıyla elde edilen % polimer dönüşümü, laktid besleme oranının artışına göre elde edilen % polimer dönüşümünden daha fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 5. *PLina-g-PNIPAM-g-PLA grafit kopolimerin laktid besleme oranına karşı % polimer dönüşüm grafiği.*

Tablo 2'de PLina-g-PNIPAM-g-PLA(PLLcN) grafit kopolimerlerin reaksiyon koşulları verilmiştir. Üç bloklü grafit kopolimerlerin sentezi için PLina ve Laktit miktarları sabit tutulup NIPAM miktarları değiştirilmiştir. Tablo 3'de grafit kopolimerlerin molekül ağırlıkları da verilmiştir. Serbest radikal polimerizasyonu ve halka açılma polimerizasyonu bir arada (one-pot) yöntemi ile elde edilen üç bloklü grafit kopolimerin molekül ağırlıkları sırayla PLLcN-1 için 3848 Da; PLLcN-3 için 3868 Da ve

PLLCN-4 için 5148 Da; PLLCN-5 için 5077 Da olarak ölçülmüştür. Üç bloklu grafit kopolimerde NIPAM miktarı arttıkça grafit kopolimerlerin molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksi artmaktadır.

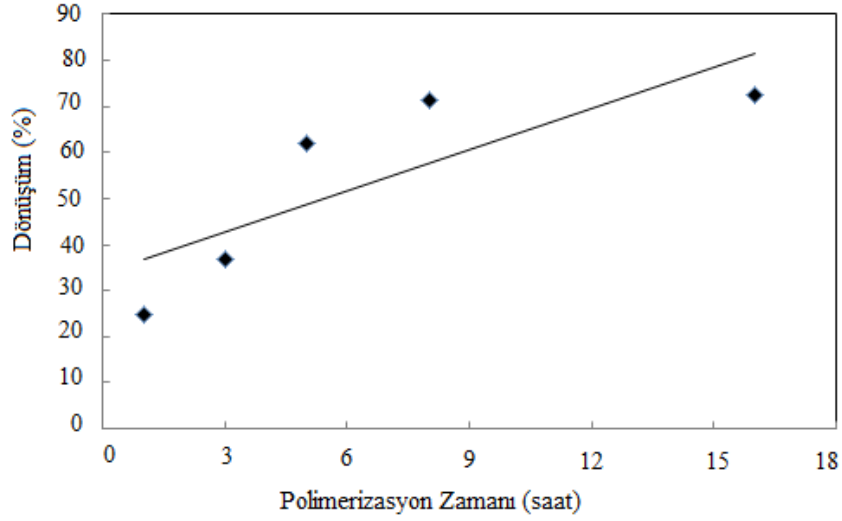


Şekil 6. PLina-g-PNIPAM-g-PLA grafit kopolimerin NIPAM besleme oranına karşı molekül ağırlığı grafiği.

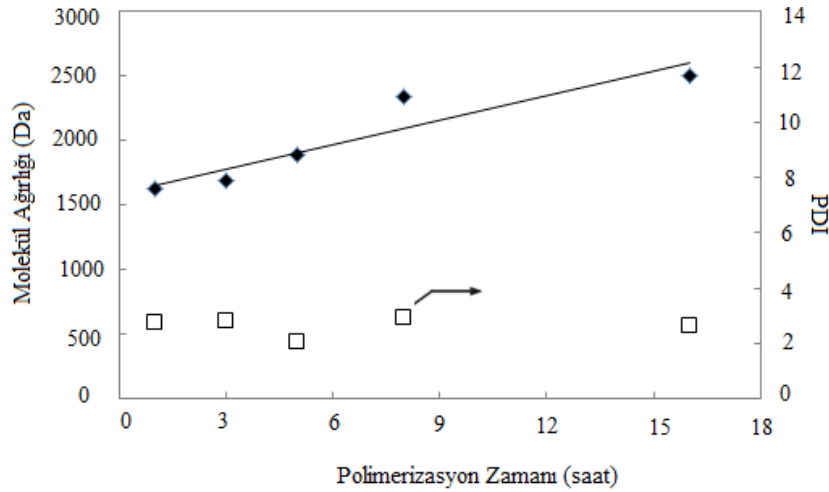
Tablo 3. PLina, NIPAM ve Laktid'in 110 °C'de halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen grafit kopolimerizasyon üzerine zamanın etkisi. Katalizör (Kalay(II)-etil hegzanoat) / Monomer :1/100 PLina :0.50 g; NIPAM :1.00 g; Laktid :1.00 g

No	Zaman (saat)	Ürün (g)	Dönüşüm (wt %)	M _{n,SEC} (Da)	M _{w,SEC} (Da)	PDI
PLLT-1	1	0.62	24.80	1625	4465	2.75
PLLT-2	3	0.92	36.80	1685	4701	2.79
PLLT-3	5	1.55	62.00	1887	3868	2.05
PLLT-4	8	1.78	71.20	2342	6916	2.95
PLLT-5	16	1.81	72.40	2508	6612	2.64

Halka açılma ve serbest radikal polimerizasyonu aynı anda kullanılarak tek adımda gerçekleştirilen grafit kopolimerizasyon üzerine zamanın etkisi araştırılmıştır. Tablo 3 de PLina-g-PNIPAM-PLA üç bloklu grafit kopolimerlerin zamana karşı polimerleşme koşulları incelenmiştir. Şekil 7'den polimerizasyon süresi arttıkça polimer dönüşümünün arttığı görülmektedir. 1 saatin sonunda % 24.80 iken, 16 saat sonunda % 72.40 polimer dönüşümü elde edilmektedir.

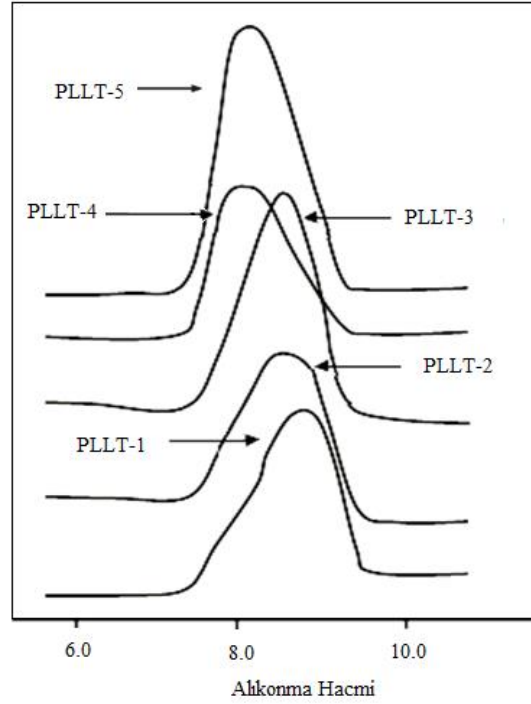


Şekil 7. PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimerin zamana karşı % polimer dönüşüm grafiği



Şekil 8. PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimerin zamana karşı molekül ağırlığı değişim grafiği

Şekil 8'den PLLT serisine göre elde edilen PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimerlerin 1 saatin sonunda 4465 Da molekül ağırlığına (Mw) ulaşılırken, 16 saatin sonunda 6612 Da molekül ağırlığına (Mw) ulaşmıştır. Şekil 9'da zamana karşı elde edilen üç bloklü graft kopolimerlerin GPC diyagramları verilmiştir.



Şekil 9. PLIna-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimerlerin GPC diyagramları.

IV. SONUÇ

Bu çalışmada, Polimerik linoleik asit peroksidi, NIPAM ve D,L-Laktid monomerleri kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu ve halka açılma polimerizasyonları bir arada kullanılıp tek adımda (one-pot) graft kopolimerler sentezlendi ve karakterize edildi. Üç bloklu graft kopolimerde D,L-laktid (LA) miktarı arttıkça graft kopolimerlerin molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksi düşmektedir. Başlangıçta eklenen LA miktarı arttıkça üç bloklu graft kopolimerlerin % polimer dönüşümünü artmıştır. Buna göre, halka açılma polimerizasyonunun ilave edilen LA miktarına bağlı olarak gerçekleştiği görülmüştür. PLIna-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimer üzerine NIPAM miktarındaki değişimin molekül ağırlığı ve polimer dönüşümü üzerine etkisi incelenmiştir. Üç bloklu graft kopolimerde NIPAM miktarı arttıkça graft kopolimerlerin molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksi artmaktadır. PLIna-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimer üzerine NIPAM veya laktid miktarındaki değişime göre; NIPAM besleme oranının artışıyla elde edilen % polimer dönüşümünün, laktid besleme oranının artışına göre elde edilen % polimer dönüşümünden daha fazla olduğu görülmüştür. Monomer oranları sabit tutulup polimerizasyon süresinin artırılması ile PLIna-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimerlerin polimerizasyon kinetiği incelenmiştir. Elde edilen graft kopolimerlerin artan polimerizasyon süresince molekül ağırlıklarının arttığı görülmüştür. Sentezlenen graft kopolimerlerin biyobozunur özellikle olmaları nedeniyle biyomedikal alanlarda kullanılabileceği öngörülmektedir.

TEŞEKKÜR: Bu çalışma Düzce Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2015.05.03.381, Proje No: 2016.07.06.487, Proje No: 2016.05.03.468).

V. KAYNAKLAR

- [1] M. M. Reddy, S. Vivekannandhan, M. Misra, K. S. Bhatia and K. A. Mohanty Biobased, “plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities”, *Progress in Polymer Science*, vol. 38, pp. 1653-1689, 2013.
- [2] G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galia and V. Cadiz, “Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective” *Materials Today*, vol. 16, no. 9, pp. 337-343, 2013.
- [3] W. B. Chieng, N. A. İbrahim, Y. Y. Then and Y. Y. Loo, “Epoxidized Vegetable Oils Plasticized Poly(lactic acid) Biocomposites: Mechanical, Thermal and Morphology Properties”, *Molecules*, vol. 19, no. 10, pp. 16024-10638, 2014.
- [4] M. W. Gramlich, M. L. Robertson, and M. A. Hillmyer, “Reactive Compatibilization of Poly(L-lactid) and Conjugated Soybean Oil”, *Macromolecules*, vol. 43, no. 5, pp. 2313-2321, 2010.
- [5] E. Kılıçay, B. Çakmaklı, B. Hazer, B. E. Denkbaş and B. Açıkgöz, “Acetylsalicylic(Acid Loading and Release Studies of the PMMA-g-Polymeric Oils/Oily Acids Micro and Nanospheres”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 119, no. 3, pp.1610-1618, 2011.
- [5] B. Çakmaklı, B. Hazer, I. O. Tekin, S. Kızılgut, M. Köksal, and Y. Menceloğlu, “Synthesis and characterization of polymeric linseed oil grafted methyl methacrylate or styrene”, *Macromol. Biosci.*, vol. 4, no. 7, pp. 649-655, 2004.
- [6] B. Çakmaklı, B. Hazer, . O. Tekin and F. B. Cömert, “Synthesis and characterization of polymeric soybean oil-g-methyl methacrylate (and n-butyl methacrylate) grafted copolymers: Biocompatibility and bacterial adhesion”, *Biomacromolecules*, vol. 6, no.3, pp. 1750-1758, 2005.
- [7] E. Keleş and B. Hazer, “Autooxidized Polyunsaturated Oil/Oily Acids: Post-it Application and Reaction with Fe(III) and Adhesion Properties” *Conference: 4th European Symposium on Biopolymers*, Location: Kusadasi, TURKEY, 2008, vol. 269, pp.154-160.
- [8] A. Allı, and B Hazer, “Poly(N-isopropylacrylamide) thermoresponsive cross-linked conjugates containing polymeric soybean oil and/or polypropylene glycol”, *Eur. Polym. Jour.*,vol. 44, no. 6, pp. 1701-1713, 2008.
- [9] A. Allı, T. Şanal, B. Hazer, “Redox polymerization of N-isopropylacrylamide by using hydroxylated soya oil polymer”, *Tur. Jour. Chem.*, vol. 39, no. 2, pp. 382-394, 2015.
- [10] E. Kılıçay, B. Çakmaklı, B. Hazer, E. B. Denkbaş, and B. Açıkgöz, “Acetylsalicylic acid loading and release studies of the PMMA-g-Poymeric oils/oily acids micro and nanospheres”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 119, no. 3, pp. 1610-1618, 2011.
- [11] 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. Amer. Oil Chem. Soc. (JAOCS)*, vol. 91, no. 5, pp. 849–858, 2014.

- [12] S. Allı, R. S. Aydın Tıǧlı, A. Allı and B. Hazer, “Biodegradable Poly(ϵ -Caprolactone)- Based Graft Copolymers: Via Poly(Linoleic Acid): In Vitro Enzymatic Evaluation”, *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, vol. 92, no. 3, pp. 449-458, 2015.
- [13] A. Allı, S. Allı, C. R. Becer and B. Hazer, “Nitroxide mediated copolymerization of styrene and pentafluorostyrene initiated by polymeric linoleic acid”, *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 118, no. 2, pp. 279-287, 2016.
- [14] 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.
- [15] T. Öztürk, M. Göktaş and B. Hazer, “One-Step Synthesis of Triarm Block Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization”, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 117, no. 3, pp. 1638–1645, 2010.
- [16] T. Öztürk, and İ. Cakmak, “One-step synthesis of multiphase block copolymers via simultaneous free radical and ring opening polymerization using poly(ethylene oxide) possessing azo group”, *J Macromol. Sci. Part A Pure and Appl. Chem.*, vol. 45, no. 7, pp. 572–577, 2008.
- [17] M. Le Hellaye, C. Lefay, T.P. Davis, M. H. Stenzel and C. J. Barner-Kowollik. “Simultaneous reversible addition fragmentation chain transfer and ring-opening polymerization”, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, vol. 46, no. 9, pp. 3058-3067, 2008.
- [18] Y. C. Yu, G. Li, H. U. Kang and J. U. Youk, “One-step synthesis of poly(alkyl methacrylate)-b-polyester block copolymers via a dual initiator route combining RAFT polymerization and ROP”, *Coll. Polym. Sci.*, vol. 290, no 16, pp. 1707-1712, 2012.
- [19] M. K. Mahanthappa, F. S. Bates and M. A. Hillmyer, “Synthesis of ABA triblock copolymers by a tandem ROMP-RAFT strategy”, *Macromolecules*, vol. 38, no. 19, pp.7890-7894, 2005.
- [20] H. Mori, S. Masuda and T. Endo, “Ring-opening copolymerization of 10-methylene-9,10 dihydroanthryl-9-spirophenylcyclopropane via free radical and RAFT processes”, *Macromolecules*, vol. 41, no. 3, pp. 632–639, 2008.
- [21] D. H Han and C. Y. Pan, “Preparation and characterization of heteroarm H-shaped Terpolymers by combination of reversible addition-fragmentation transfer polymerization and ring-opening polymerization”, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 45, no. 5, pp. 789-799, 2007.
- [22] X. W. Xu and J. L. Huang, “Synthesis and characterization of amphiphilic copolymer of linear poly(ethylene oxide) linked with [poly(styrene-co-2-hydroxyethyl methacrylate)-graft-poly(epsilon-caprolactone)] using sequential controlled polymerization”, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, vol. 44, no. 2, pp. 467-476, 2006.
- [23] J. Liu and C. Y. Pan, “Synthesis and characterization of H-shaped copolymers by combination of RAFT polymerization and CROP”, *Polymer*, vol. 46, no. 24, pp. 11133-11141, 2005.
- [24] J. Hong, Q. Wang, and Z. Fan, “Synthesis of multiblock polymer containing narrow polydispersity blocks”, *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 27, no. 1, pp. 57-62, 2006.
- [25] C. Cheng, E. Khoshdel and K. L Wooley, “One-pot tandem synthesis of a core - Shell brush copolymer from small molecule reactants by ring-opening metathesis and reversible addition-fragmentation chain transfer (co)polymerizations”, *Macromolecules*, vol. 40, no. 7, pp. 2289-2292, 2007.

- [26] Y. You, C. Hong, W. Wang, W. Lu and C. Y. Pan, "Preparation and characterization of thermally responsive and biodegradable block copolymer comprised of PNIPAAm and PLA by combination of ROP and RAFT methods", *Macromolecules*, 37, 9761-9797, 2004.
- [27] C. Chang, H. Wei, C. Y. Quan, Y. Y. Li, J. Liu, Z. C. Wang, S. X. Cheng, X. Z. Zhang and R. X. Zhuo, "Fabrication of thermosensitive PCL-PNIPAAm-PCL triblock copolymeric micelles for drug delivery", *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 46, no. 9, pp. 3048-3057, 2008.
- [28] P. J. Shi, Y. G. Li and C. Y. Pan, "Block and star block copolymers by mechanism transformation-X.Synthesis of poly(ethylene oxide) methyl ether/polystyrene/poly(L-lactide) ABC miktoarm star copolymers of by combination of RAFT and ROP", *Eur. Polym. J.*, vol. 40, no. 7, pp. 1283-1290, 2004.
- [29] B. Luan, B. Q. Zhang and C. Y. Pan, "Synthesis and characterizations of well-defined branched polymers with AB(2) branches by combination of RAFT polymerization and ROP as well as ATRP", *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 44, no. 1, pp. 549-560, 2006.