

Poli(ϵ -kaprolakton)-*b*-poli(akrilamid) blok kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonuMelahat GÖKTAŞ*¹, Cengiz AYKAÇ¹

ÖZET: Bu çalışmada, poli(ϵ -kaprolakton)-*b*-poli(akrilamid) blok kopolimerleri tersinir katımlı/ayrışmalı zincir transfer (RAFT) ve halka açılma polimerizasyon yöntemleri ile tek basamak üzerinden sentezlendi. Bunun için hem halka açılma polimerizasyonuna hem de tersinir katımlı/ayrışmalı zincir transfer polimerizasyonuna aynı anda ve tek basamakta olanak sağlayan, iki fonksiyonlu 2-(2-kloro etoksi) etanol) başlatıcısı ile potasyum etil ksantat reaksiyona sokularak iki kollu RAFT-ROP başlatıcısı sentezlendi. Elde edilen bu RAFT-ROP başlatıcısı kullanılarak poli(CL-*b*-AAM) blok kopolimerleri monomer miktarı değiştirilerek sentezlendi. Blok kopolimerlerin blok uzunlukları ¹H-NMR yardımıyla hesaplandı. Sentezlenen blok kopolimerlerin blok uzunlukları monomer konsantrasyonunun değiştirilmesiyle ayarlanabilmektedir. Blok kopolimerler ¹H-NMR, FT-IR, DSC ve SEM teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: ϵ -kaprolakton, akrilamid, tersinir katımlı/ayrışmalı zincir transfer (RAFT) polimerizasyonu, halka-açılma polimerizasyon (ROP), blok kopolimer.

Synthesis and characterization of poly(ϵ -caprolactone)-*b*-poly(acrylamide) block copolymers

ABSTRACT: In this study, poly(acrylamide-*b*- ϵ -caprolactone) block copolymers were synthesized by a combination of reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization and ring-opening polymerization (ROP) methods using a chain-transfer agent (RAFT-ROP initiator) which was obtained via the reaction of 2-(2-Chloroethoxy)ethanol with the potassium salt of ethyl xanthogenate. The block length of the block copolymers could be adjusted by changing monomer concentrations. The characterization of the products was achieved using ¹H-NMR, FT-IR, DSC and SEM techniques.

Keywords: ϵ -caprolactone, acrylamide, reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, ring-opening polymerization (ROP), block copolymers.

¹Melahat GÖKTAŞ (Orcid ID: 0000-0002-7645-8291), Cengiz AYKAÇ (Orcid ID: 0000-0002-1510-6663), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitim Bölümü, Van, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Melahat GÖKTAŞ, e-mail: melahat_36@hotmail.com

Bu çalışma özgün olup, 28-29 Haziran 2019 tarihinde Ankara'da düzenlenen 2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2019) Kongresinde sözlü bildiri olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

Bu güne kadar blok kopolimerlerin sentezi genellikle iyonik polimerizasyon yoluyla yapılmıştır. Fakat iyonik polimerizasyon sıkı şartlar gerektirir ve monomer sayısı nispeten sınırlıdır. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için, kontrollü (yaşayan) serbest radikal polimerizasyonun araştırılması son yıllarda önemli şekilde artmıştır. İyonik yaşayan polimerizasyon teknikleri üzerinde yapılan yoğun çalışmalardan sonra, yaşayan polimerizasyon tekniklerinin karakteristik özelliklerini gösterebilen serbest radikal polimerizasyonlarını geliştirmek şu anda daha çok öneme sahip olmuştur Wang ve ark. (1995), Chiefari, Chong ve ark. (1998), Mishra, Choi ve ark. (2018), Matyjaszewski, (2018). Bu araştırmaların yoğun bir şekilde odaklandığı ve yakın zamanda birçok araştırma grubunun çalıştığı yaşayan-kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri: Nitroksit aracılığı ile polimerizasyon (NMP), atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ve tersinir katımlı/ayırışmalı zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) başlıkları altında toplanabilir. Son yıllarda, diğer popüler yöntemlere göre birçok avantajı olan ve farklı teknikleri bir arada kullanarak gerçekleştirilen RAFT-ROP Öztürk, Göktaş ve ark. (2011), Öztürk, Kaygın ve ark. (2016a), Göktaş ve ark. (2019), ATRP-ROP Öztürk, Yavuz ve ark. (2016b), Redoks polimerizasyonu-ATRP Göktaş ve ark. (2018), Göktaş, (2019a) yöntemleriyle blok kopolimer sentezinde başarılı olunmuştur. Aynı anda veya ayrı basamaklar üzerinden iki dönüşümün uygulanabilirliğinden dolayı, yan reaksiyonlara neden olan homo polimerizasyonu minimize eder. Farklı polimerizasyon tekniklerinin birleştirilmesiyle blok ve graft kopolimer için ilgi çeken bir yöntem olmalıdır çünkü bir polimer zincirinde birden fazla monomerin bulunması böyle farklı tekniklerin birleştirilmesiyle olmuştur Göktaş, (2019b), Göktaş, Öztürk ve ark. (2014), Öztürk, Göktaş ve ark. (2010). Yeni polimerler çeşitli bileşim ve mimarileriyle şaşırtıcı özelliklere sahip olabilirler. Blok kopolimerlerin sentezi zincirin fonksiyonel grupları ile polimerlerin bağlanmasına dayanan geleneksel radikal polimerizasyonu ile sona erer. Bu strateji etkili ve başarılı olmasına rağmen elde edilen polimerin molekül ağırlığını ve mimarisini kontrol etmek zordu. Bu problemi çözmek için Kontrollü Radikal Polimerizasyon teknikleri hızlı bir şekilde geliştirildi Hazer, Arslan ve ark. (2019), Öztürk, Atalar ve ark. (2013), Göktaş, (2019c).

Kopolimerizasyon, polimer özelliklerinde sistematik değişikliklerin yapılması için en başarılı ve güçlü yöntemdir. Çünkü kopolimerizasyon, aynı polimer molekülünde değişen oranlarda farklı fiziksel ve/veya kimyasal özelliklere sahip iki monomerin birleşmesi sonucu, bilimsel ve ticari öneme sahip yeni malzemelerin oluşumuna yol açar Guimaraes, ve ark. (2019), Chong, Krstina ve ark. (2003). Son yıllarda, kopolimerizasyon reaksiyonları sonucu elde edilen ve farklı fonksiyonel zincirlere sahip olan blok ve graft polimerleri gibi iyi tanımlanmış kopolimerler polimer kimyası alanında büyük ilgi çekmektedir Çakmak, Öztürk ve ark. (2017), Kartal, Yıldiko ve ark (2014).

Bu çalışmada, kontrollü radikal polimerizasyon tekniklerinden biri olan tersinir katımlı/ayırışmalı zincir transfer (RAFT) polimerizasyonu ve halka-açılma polimerizasyon (ROP) yöntemleri tek basamakta blok kopolimerler sentezlendi. Bu amaç için, hem RAFT hemde ROP polimerizasyonu için uygun olan çift fonksiyonlu 2-(2-kloro etoksi) etanol başlatıcısı ile potasyum etil ksantat reaksiyona sokularak iki kollu RAFT-ROP başlatıcısı sentezlendi. Elde edilen iki kollu RAFT-ROP başlatıcısı varlığında bir laktonun (ϵ -kaprolakton) ROP ve bir vinil monomer olan akrilamid'in RAFT polimerizasyonu aynı anda ve tek basamakta gerçekleştirilerek poli(ϵ -kaprolakton)-*b*-poli(akrilamid) [P(AAm-*b*-CL)] blok kopolimerleri sentezlendi ve değerlendirildi.

MATERYAL VE YÖNTEM

Kimyasallar

2-(2-kloro etoksi) etanol), *N,N*-dimetilformamid (DMF), Potasyum etil ksantat ve Tetrahidrofuran (THF) Aldrich ürünü idi. Akrlamid, ϵ -kaprolakton ve dibutyltin dilaurate (DBDTL) ve Metanol Merck ürünü idi alındığı gibi kullanıldı. 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN), Aldrich ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı. Petrol eteri ve Dietil eter, Carlo Erba A.G. ürünü idi.

İki Kollu RAFT-ROP Başlatıcısının Sentezi

250 ml'lik bir cam balondaki 50 mL THF içerisinde 6.00 g 2-(2-kloro etoksi) etanol) ile 10.00 g potasyum etil ksantat 25 °C'de üç gün magnetik karıştırıcı üzerinde muamele edildi. Bu süre sonunda karışımdaki çözücü rotari evaporator yardımıyla uzaklaştırıldı ve balon muhteviyatı dietil eter, petrol eteri (1:1) çöktürülerek süzüldü. Böylece elde edilen RAFT-ROP ajanı saflaştırılmak için toluende çözüldü. Çözelti süzülerek reaksiyona girmeyen potasyum etil ksantat uzaklaştırıldı. Daha sonra elde edilen süzüntü tekrar dietil eterde çöktürüldü. Dekande işleminden sonra ürün oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutuldu ve tartıldı.

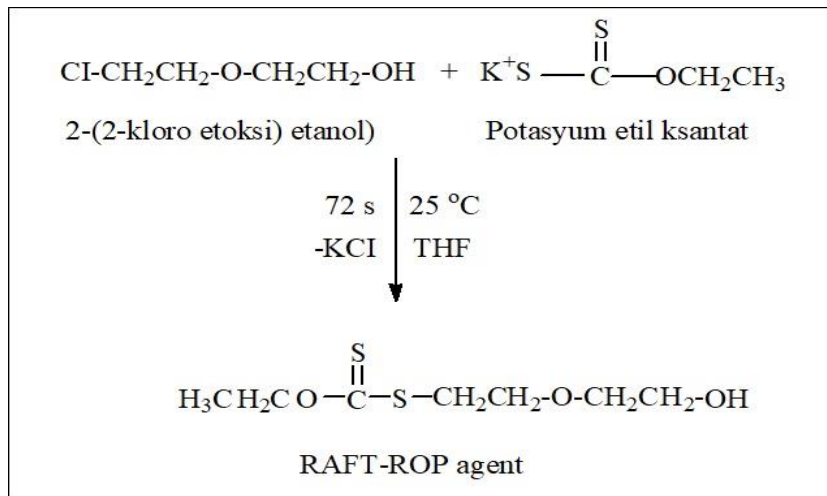
Aynı Anda Tek Basamakta Poli (AAm-*b*-CL) Blok Kopolimerlerin Sentezi

RAFT ve ROP mekanizmasına uygun olarak belirli miktarlardaki, akrilamid (AAm), 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN), RAFT-ROP ajanı, ϵ -kaprolakton (CL), dibutyltin dilaurate (DBDTL) [CL'nun 90 °C'de halka açılmasını sağlamak için gerekli katalizör] ve çözücü olarak DMF bir Schelenk tübe koyularak homojen çözelti oluşumu sağlandı. Daha sonra içerisinden argon gazı geçirildi. Bu sayede ortamın inert olması sağlandı. Tüpün ağzı kapatıldıktan sonra tüp 90 °C sıcaklıktaki silikon yağ banyosuna yerleştirilerek polimerizasyonun yapılması sağlandı. Polimerizasyon sonunda tüp içeriği 10 katı metanol içerisine dökülecek ve poli (AAm-*b*-CL) blok kopolimerler çöktürüldü. Dekante işleminden sonra blok kopolimerlerin oda sıcaklığında kuruması sağlandı.

BULGULAR VE TARTIŞMA

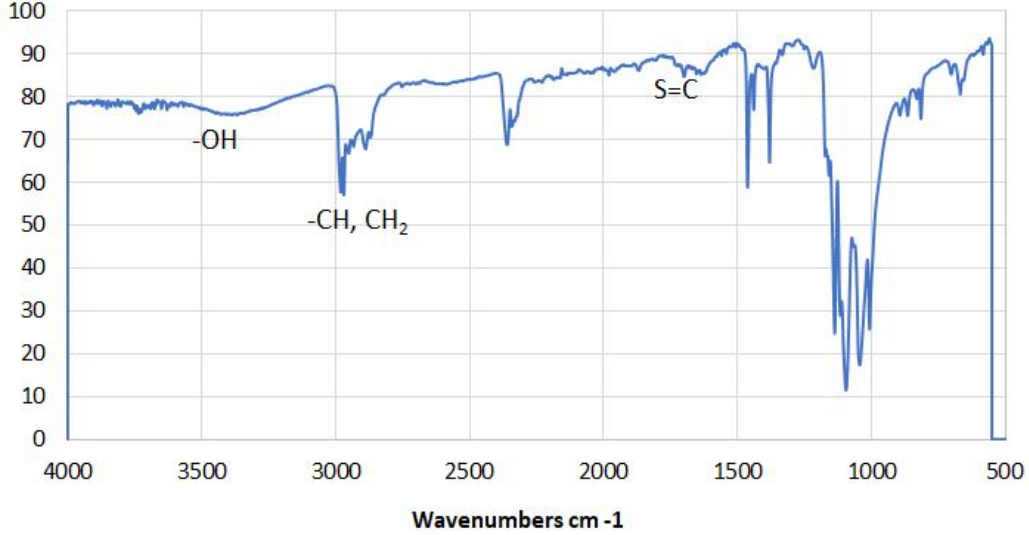
İki Kollu RAFT-ROP Başlatıcısının Sentezi

İki kollu RAFT-ROP başlatıcısı 2-(2-kloro etoksi) etanol) ve potasyum etil ksantat'ın reaksiyonu ile elde edildi ve verim % 45.73 olarak bulundu. RAFT-ROP başlatıcısının kimyasal sentez mekanizması Şema 1'de gösterildi.

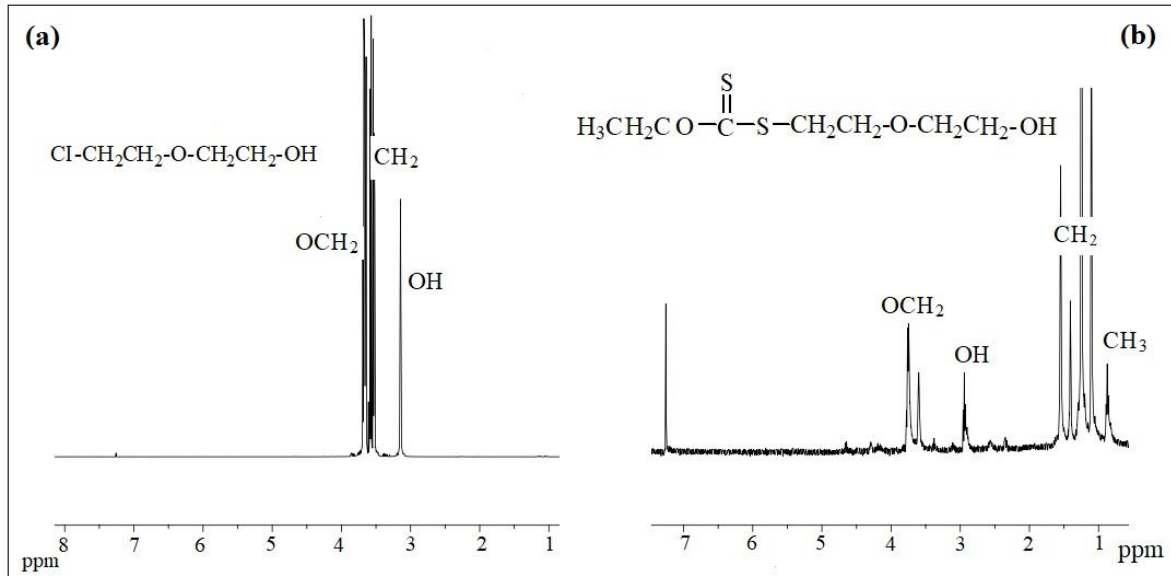


Şema 1: İki kollu RAFT-ROP başlatıcısının kimyasal sentez reaksiyonu.

İki kollu RAFT-ROP başlatıcısı, FT-IR (infrared spektroskopisi) ve $^1\text{H-NMR}$ (proton ve nükleer magnetik rezonans spektroskopisi) ile karakterize edildi. Şekil 1'de gösterilen RAFT-ROP başlatıcısının FT-IR spektrumuna göre; 3540 cm^{-1} -OH grubunun, 2900 cm^{-1} -CH, -CH₂ grubunun, 1600 cm^{-1} -C=S grubunun pikleri görülmektedir.



Şekil 1. İki kollu RAFT-ROP başlatıcısı FT-IR spektrumu.

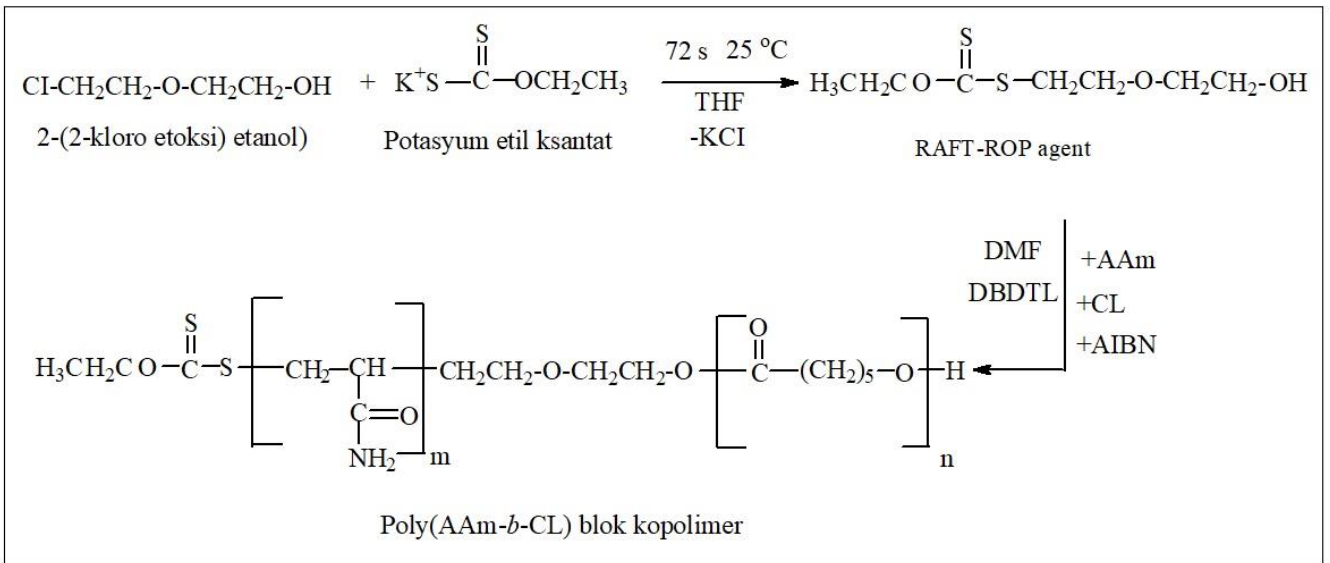


Şekil 2. 2-(2-kloro etoksi) etanol (a), İki kollu RAFT-ROP başlatıcısı (b) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

Şekil 2a'da gösterilen 2-(2-kloro etoksi) etanol) $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna göre; 3.1 ppm'de -OH protonlarının, 3.5 ppm'de -CH₂ protonlarının, 3.5 ppm'de -OCH₂ protonlarının pikleri görülmektedir. Şekil 2b'de gösterilen RAFT-ROP başlatıcısının $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna göre ise; 0.8 ppm'de etil ksantat grubunun -CH₃ protonlarının, 1.1-1.5 ppm'de 2-(2-kloro etoksi) etanol ve ksantat grubuna ait -CH₂ protonlarının, 3.7 ppm'de 2-(2-kloro etoksi) etanol ve ksantat grubunun -OCH₂ protonlarının pikleri görülmektedir.

Aynı Anda Tek Basamakta Poli (AAM-*b*-CL) Blok Kopolimerlerin Sentezi

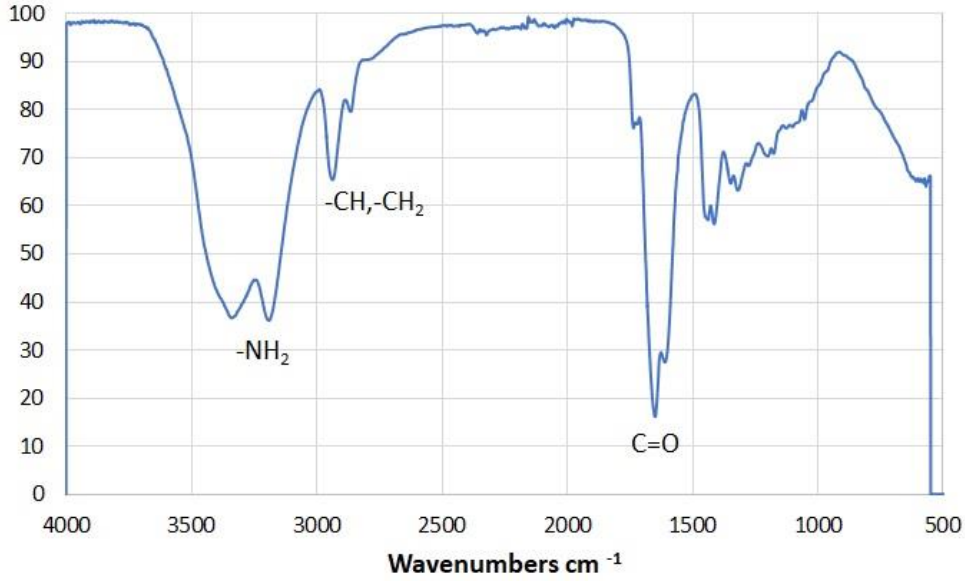
Bir vinil monomerin RAFT ve laktonun ROP polimerizasyonları RAFT-ROP başlatıcısının varlığında aynı anda ve tek basamakta gerçekleştirilerek poli(AAM-*b*-CL) blok kopolimerleri sentezlendi. Bu polimerizasyon ROP için hidroksil grubu, RAFT için tiokarbonat olmak üzere iki aktif merkez üzerinden aynı anda ve tek basamakta gerçekleştirildi. RAFT polimerizasyonu ile akrilamidin, ROP polimerizasyonu ile de ϵ -kaprolaktonun polimerizasyonundan poli(ϵ -kaprolakton)-*b*-poli(akrilamid) blok kopolimerleri sentezlendi. Kopolimerizasyonun sonuçları Tablo 1’de gösterildi. RAFT-ROP başlatıcısı varlığında monomer miktarının artırılması ile yapılan kopolimerizasyonda polimer verimi ve kütlece yüzde dönüşümü nispeten artış gösterdi (Tablo 1). Elde edilen polimerlerin ağırlığından monomerlerin yüzde dönüşümleri hesaplandı. Monomerlerin yüzde dönüşümleri % 20.75 ve %52.97 arasında bulundu (Tablo 1). Tek basamakta yapılan kopolimerizasyona ait kimyasal sentez mekanizması Şema 2’de gösterildi.



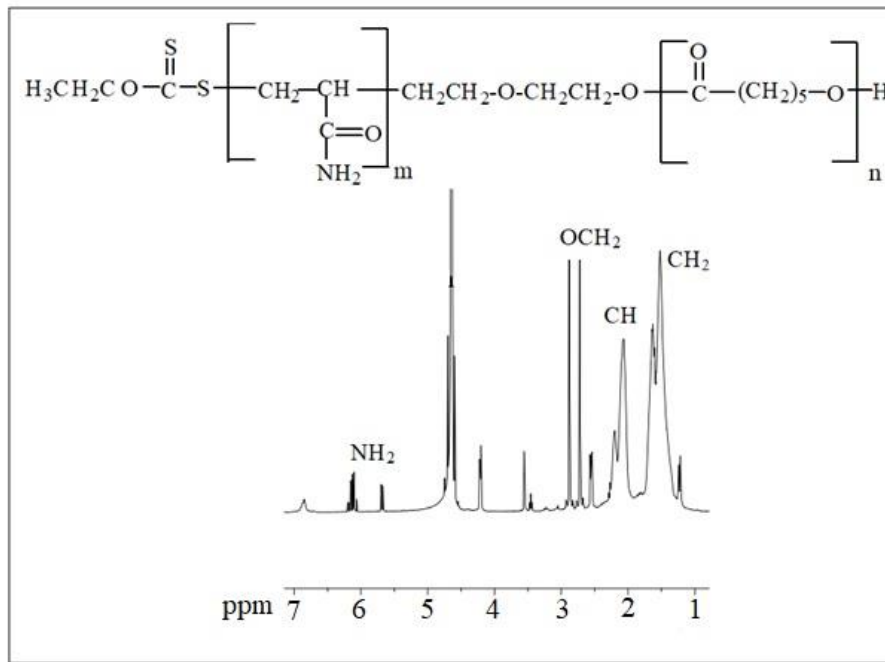
Şema 2: Poli (AAM-*b*-CL) blok kopolimerlerinin kimyasal sentez mekanizması.

Poli(ϵ -kaprolakton)-*b*-poli(akrilamid) blok kopolimerleri, FT-IR (infrared spektroskopisi) ve $^1\text{H-NMR}$ (proton ve nükleer magnetik rezonans spektroskopisi) ile karakterize edildi. Polimerlerin termal analizi, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), Ayrıca elde edilen polimerlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile alındı. Şekil 3’te gösterilen poli (AAM-*b*-CL) blok kopolimerlerinin FT-IR spektrumuna göre; $3339\text{-}3191\text{ cm}^{-1}$ -NH_2 grubunun, 2936 cm^{-1} -CH , -CH_2 grubunun, 1700 cm^{-1} -C=O grubunun pikleri görülmektedir. Şekil 4’te gösterilen poli(AAM-*b*-CL) blok kopolimerlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna göre; 1.5-1.6 ppm’de PAAm ve PCL bloklarının -CH_2 protonlarının, 2.0-2.2 ppm’de PAAm bloğunun -CH protonlarının, 2.6-2.7 ppm’de PCL bloğunun -OCH_2 protonlarının, 6.1 ppm’de PAAm bloğunun -NH_2 protonlarının pikleri görülmektedir.

Blok kopolimerlerin Şekil 4’teki $^1\text{H-NMR}$ spektrumları kullanılarak blok uzunlukları hesaplandı ve Tablo 1’de Poly-AAm/Poly-CL (Poli (AAM-*b*-CL) blok kopolimerlerinin) blok uzunluğu oranları verilmiştir. Blok uzunlukları poli-AAm’nın -NH_2 (δ :6.1 ppm) ve poli-CL’nun -OCH_2 (δ :2.7 ppm) piklerinin integral oranları kullanılarak hesaplandı.



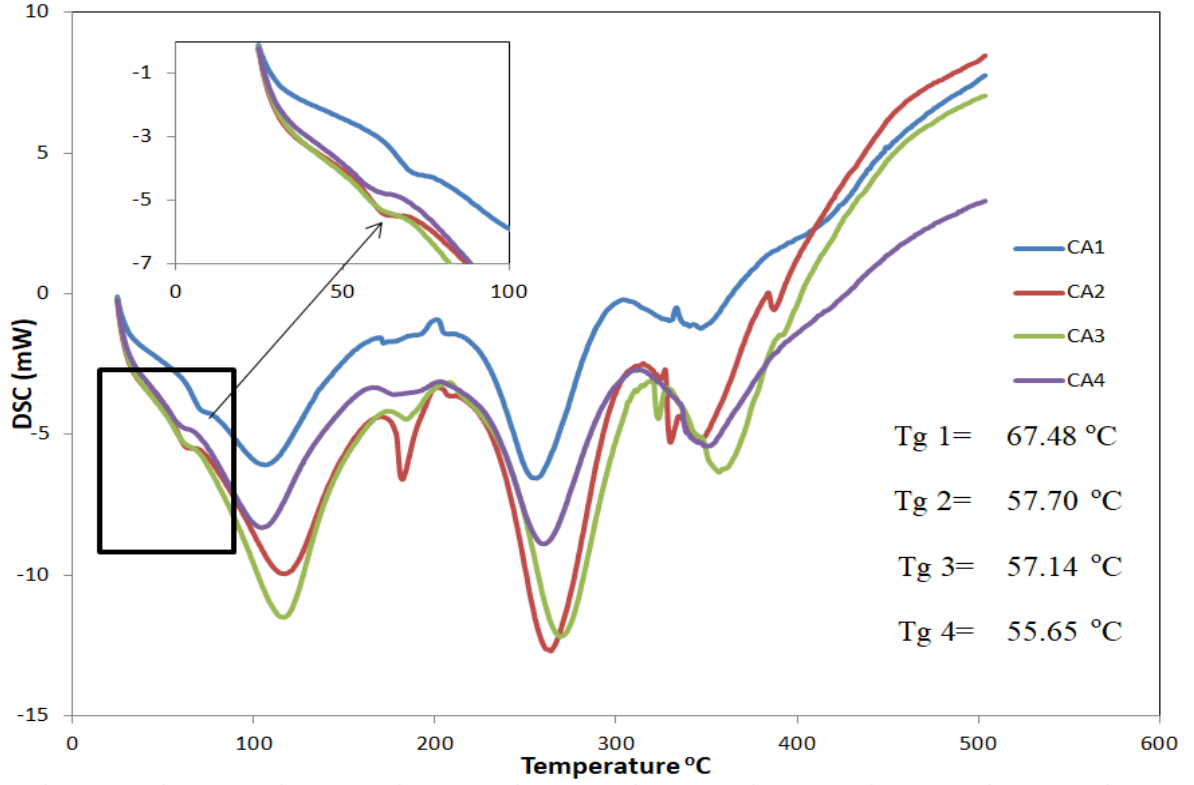
Şekil 3. Poli (AAm-*b*-CL) blok kopolimerlerinin FT-IR spektrumu.



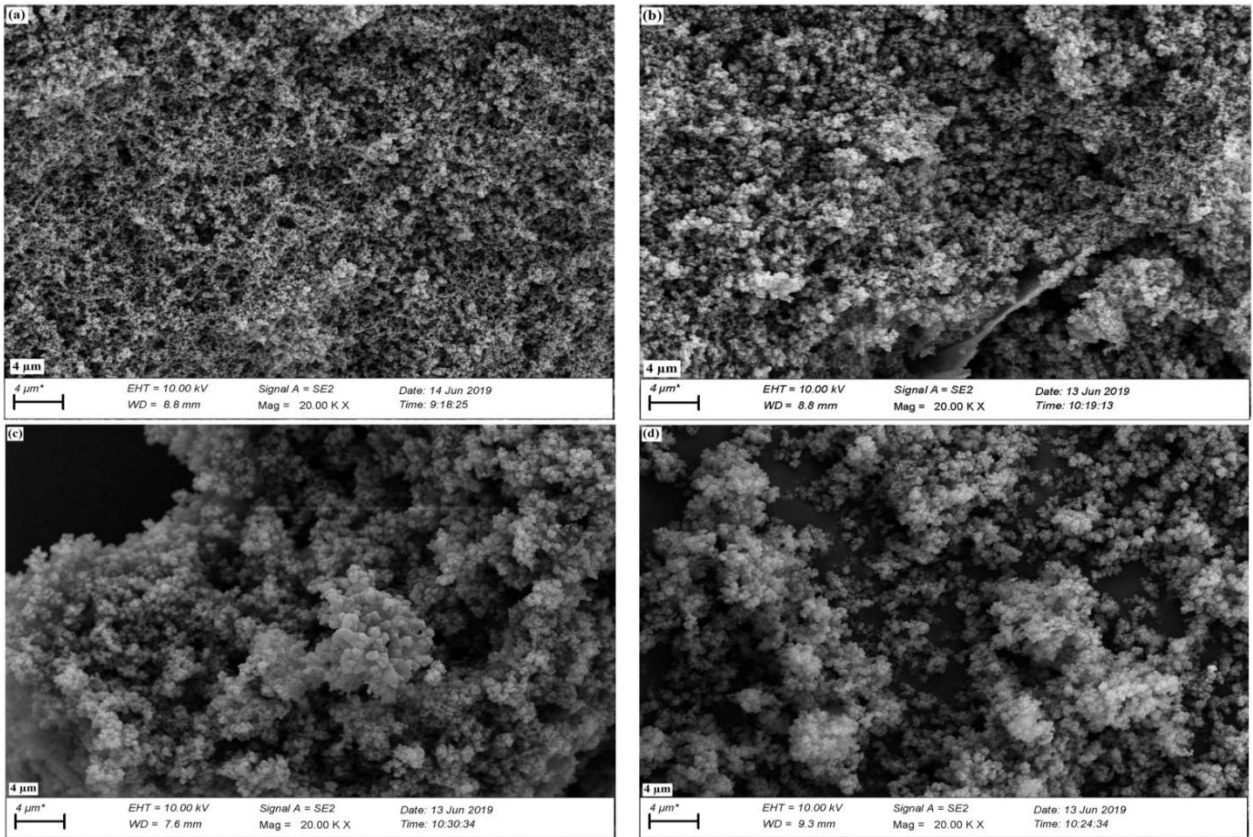
Şekil 4. Poli (AAm-*b*-CL) blok kopolimerlerinin ¹H-NMR spektrumu.

Poli (AAm-*b*-CL) blok kopolimerlerinin termal analizi DSC eğrileri alınarak yapıldı. Bütün polimer örnekleri camsı geçiş sıcaklığı gösterdi. DSC diyagramları ikinci ısıtma eğrilerinden elde edilmiştir. Blok kopolimerlerin (CA-1, CA-2, CA-3, CA-4) T_g değerleri sırası ile 67.48 °C, 57.70 °C, 57.14 °C, 55.65 °C (Şekil 5) olarak bulundu. Bütün polimer örnekleri için, tek bir camsı geçiş sıcaklığı gözlemlendi.

Poli(AAm-*b*-CL) blok kopolimerlerinin yüzey morfolojilerini gösteren SEM mikrofilmleri Şekil 6'da verildi. Poli (AAm-*b*-CL) blok kopolimerlerinin SEM mikrofilmlerine göre blok kopolimerlerin homojenizasyonu iyiydi. Poli(AAm-*b*-CL) blok kopolimerlerinin SEM mikrofilmleri pürüzsüz bir yüzeye sahip ve sürekli bir faz oluşturmaktadır.



Şekil 5. Poli (AAM-*b*-CL) blok kopolimerlerinin DSC eğrileri (CA serisi).



Şekil 6. CA-1 (a), CA-2 (b), CA-3 (c), CA-4 (d), poli(AAM-*b*-CL) blok kopolimerlerinin SEM görüntüleri.

Tablo 1. Tek basamaklı kopolimerizasyon üzerine monomer miktarının etkisi.

Kod	RAFT-ROP agent (g)	AAm (g)	CL (g)	Verim (g)	Dönüşüm (%)	Poly-AAm/poly-CL blok oranı (mol/mol)
CA-1	0.066	0.50	1.50	0.4287	20.75	0.36/0.57
CA-2	0.066	0.75	1.50	0.7260	31.32	0.36/0.62
CA-3	0.061	1.00	1.50	1.3593	52.97	0.36/0.48
CA-4	0.061	1.25	1.50	1.300	46.16	0.56/0.54

AIBN = 0.05 g ; DBTDL = 6.32×10^{-4} g (1.00×10^{-6} mol); polym. sıcaklığı= 90 °C; DMF= 3 mL; Süre: 50 dk.

SONUÇ

Bu çalışmada bir RAFT-ROP makro başlatıcı kullanılarak aynı anda AAm'in RAFT ve CL'un halka açılması polimerizasyonu (ROP) gerçekleştirilerek blok kopolimer sentezi yapıldı. Bu amaçla 2-(2-kloro etoksi) etanol ve potasyum etil ksantogenat reaksiyona sokularak yeni bir RAFT-ROP ajanı sentezlendi. Elde edilen bu RAFT-ROP ajanı kullanılarak poli(AAm-*b*-CL) blok kopolimerleri monomer miktarı değiştirilerek sentezlendi. Sentezlenen blok kopolimerlerin blok uzunlukları monomer konsantrasyonunun değiştirilmesiyle ayarlanabilmektedir. PCL iyi biyouyumluluğu ve bozunabilirliği ile hidrofobik bir poliesterdir. Poli(ϵ -kaprolakton) potansiyel uygulama nedeniyle araştırmacılar büyük ilgi çekmektedir ve biyolojik olarak parçalanabilen alifatik poliesterdir. Akrilamid suda çözünen bir monomer olduğundan biyobozunur özelliği ile büyük ilgi çekmektedir. Son yıllarda, diğer popüler yöntemlere göre birçok avantajı olan ve farklı teknikleri bir arada kullanarak tek basamakta ve aynı anda gerçekleştirilen RAFT ve ROP yöntemleriyle blok kopolimer sentezinde başarılı olunmuştur. Böyle farklı teknikler sayesinde aynı polimer zincirinde farklı monomer bloklarının birarada olması polimer kimyası ve polimer teknolojisi açısından büyük ömen taşımaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından "FBA-2019-7880" kodlu proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Chiefari J, Chong YK, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le TPT, Mayadunne RTA, Meijs GF, Moad CL, Moad E, Rizzardo E, Thang SH. 1998. Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. *Macromolecules*, 16: 5559-5562.
- Chong YK Krstina J, Le TPT, Moad G, Postma A, Rizzardo E, Thang SH. 2003. Thiocarbonylthio compounds [S=C(Ph)S-R] in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). Role of the free-radical leaving group (R). *Macromolecules*, 36: 2256-2272.
- Çakmak İ, Öztürk T, Yıldıkı Ü, Yörük A, 2017. Synthesis of Poly[ϵ -caprolacton-*b* epichlorohydrin-*b*- ϵ -caprolactone]-*g*-poly(styrene) Block-Graft Copolymers via Cationic Ring Opening and Atom Transfer Radical Polymerization. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 73: 161-169
- Göktaş M. 2019a. Synthesis and characterization of various block copolymers using PMMA-Br macroinitiator. *Chemical Papers*, 73: 2329-2339.
- Göktaş M. 2019b. Synthesis and characterization of poly (styrene-*b*-methyl methacrylate) block copolymers via ATRP and RAFT. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 9: 139-149.

- Göktaş M. 2019c. Copolymer Synthesis with Redox Polymerization and Free Radical Polymerization Systems. IntechOpen. Doi.org/10.5772/intechopen.88088
- Göktaş M, Deng G. 2018. Synthesis of Poly(methyl methacrylate)-*b*-poly(*N*-isopropylacrylamide) Block Copolymer by Redox Polymerization and Atom Transfer Radical Polymerization. Indonesian journal of chemistry, 18: 537–543.
- Göktaş M, Olgun B. 2019. One-step synthesis and characterization of poly(ϵ -caprolactone)-*b*-poly(*N*-isopropylacrylamide) thermo-responsive block copolymers via RAFT and ROP techniques. Polymer science series B, 61: 421–429.
- Göktaş M, Öztürk T, Atalar MN, Tekeş AT, Hazer B. 2014. One-Step Synthesis of Triblock Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) and Ring-Opening Polymerization Using a Novel Difunctional Macro-RAFT Agent Based on Polyethylene Glycol. Journal of Macromolecular Science Part A, 51: 854-863.
- Guimaraes TR, Khan M, Kuchel RP, Morrow IC, Minami H, Moad G, Perrier S, Zetterlund PB, 2019. Nano-Engineered Multiblock Copolymer Nanoparticles via Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer Emulsion Polymerization. Macromolecules, 52: 2965–2974.
- Hazer B, Arslan H, Senemoğlu Y, Şen Ş. 2019. Synthesis of block/graft copolymers based on vinyl benzyl chloride via reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization using the carboxylic acid functionalized Trithiocarbonate. Journal of polymer research, 26:101.
- Kartal B, Yildiko U, Ozturk S, Ata AC, Cakmak I, 2014. Study of Solution Polymerization of Styrene in the Presence of Poly(ethylene glycol)-RAFT Agents Possessing Benzoyl Xanthate Derivatives. Journal of Macromolecular Science Part A, 51(12): 990-98.
- Mishra AK, Choi C, Maiti S, Seo Y, Lee KS, Kim E, Kim JK, 2018. Sequential synthesis of well-defined poly(vinyl acetate) blockpolystyreneand poly(vinyl alcohol)-block-polystyrene copolymers using difunctional chloroamide-xanthate iniferter. Polymer, 139: 68-75.
- Matyjaszewski K, 2018. Ultrasonication-Induced Aqueous Atom Transfer Radical Polymerization. ACS Macro Letters, 7: 275–280.
- Öztürk T, Göktaş M, Hazer B. 2011. Synthesis and Characterization of Poly(methyl methacrylate-block-ethylene glycol-block-methyl methacrylate) Block Copolymers by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization. Journal of Macromolecular Science Part A, 48: 65-72.
- Öztürk T, Kaygın O, Göktaş M, Hazer B. 2016a. Synthesis and Characterization of Graft Copolymers Based on Polyepichlorohydrin via Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization. Journal of Macromolecular Science Part A, 53: 362–367.
- Öztürk T, Yavuz M, Göktaş M, Hazer B. 2016b. One-step synthesis of triarm block copolymers by simultaneous atom transfer radical and ring-opening polymerization. Polymer bulletin, 73: 1497–1513.
- Öztürk T, Göktaş M, Hazer B. 2010. One-Step Synthesis of Triarm Block Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization. Journal of applied polymer science, 117: 1638–1645.
- Öztürk T, Atalar MN, Göktaş M, Hazer B. 2013. One-Step Synthesis of Block Graft Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization Using a Novel Macroinitiator. Journal of polymer science part A polymer chemistry, 51: 2651–2659.
- Wang JS, and Matyjaszewski K. 1995. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process. Macromolecules, 28:7901-7910.