



Synthesis and characterization of microwave-assisted ring-opening polymerization of PLA-PEG-PLA triblock copolymers in the presence of $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ catalyst

Seher Şenada Karabulut^{1,2} , Serdar Bayyar² , Esra Okur² , Ayça Müftüler¹ , Hüseyin Deligöz^{1*}

^{1*}Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Istanbul University-Cerrahpasa, Istanbul 34320, Türkiye

²Polymer R&D Laboratory, CHT TURKEY Kimya, İstanbul, Türkiye

Highlights:

- Effect of catalyst ratio in microwave-assisted ring-opening polymerization (mROP)
- Highest conversion and low polydispersity with the use of 0.6% $\text{Zn}(\text{Oct})_2$
- Successful synthesis of PLA-PEG-PLA triblock copolymer

Keywords:

- Poly(L-lactic acid)
- Polyethylene glycol
- $\text{Zn}(\text{Oct})_2$
- Microwave irradiation
- Ring-opening polymerization

Article Info:

Research Article

Received: 19.06.2025

Accepted: 29.08.2025

DOI:

10.17341/gazimmfd.1722242

Acknowledgement:

We would like to thank CHT Turkey Chemistry Polymer R&D Laboratory, CHT Turkey Chemistry Instrumental Analysis Laboratory, and Istanbul Technical University Analysis Laboratory for the analyses carried out within the scope of this study

Correspondence:

Author: Hüseyin Deligöz
e-mail: hdeligoz@iuc.edu.tr
phone: +90 212 473 7070 / 22625

Graphical/Tabular Abstract

The present study reports the synthesis of PLA-PEG-PLA triblock copolymers based on polyethylene glycol (PEG) and poly(L-lactic acid) (PLA) via microwave-assisted ring-opening polymerization (mROP) in the presence of $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ as a catalyst. Figure A shows (a) the synthesis pathway of the PLA-PEG-PLA triblock copolymer, (b) the microwave setup used during the reaction, and (c) the resulting products obtained with different catalyst amounts.

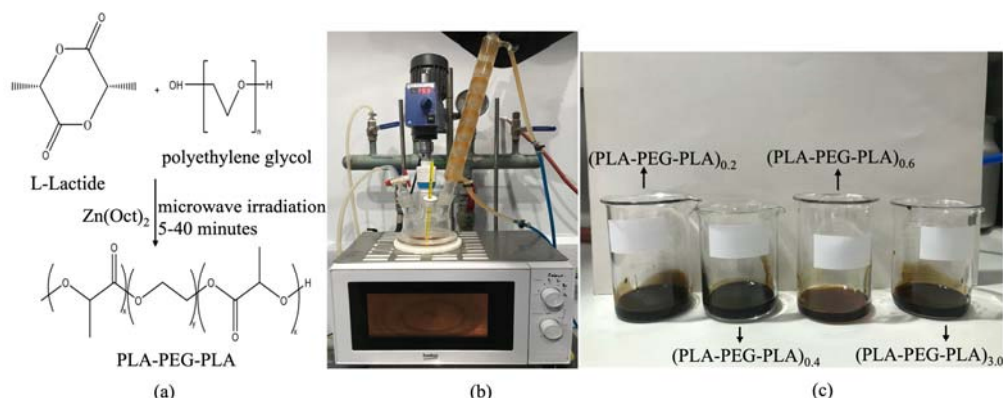


Figure A. (a) synthesis route of the PLA-PEG-PLA triblock copolymer, (b) microwave setup and (c) the synthesized PLA-PEG-PLA copolymer samples

Purpose: This study aims to synthesize PLA-PEG-PLA triblock copolymers via microwave-assisted ring-opening polymerization (mROP) using $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ as a less toxic alternative to conventional catalysts.

Theory and Methods: PLA-PEG-PLA triblock copolymers were synthesized via microwave-assisted ring-opening polymerization using L-lactide and PEG4000 as monomers and $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ as the catalyst. The monomer feed ratio was fixed at 70:30 (w/w, LA:PEG), while the catalyst amount was varied at 0.2%, 0.4%, 0.6%, 3%, and 6% by weight. Polymerizations were conducted in a closed vessel for 5 to 40 minutes under microwave irradiation. The resulting copolymers were characterized using FTIR, ^1H NMR, DSC, GPC, and GC-MS to evaluate their structural, thermal, and molecular properties.

Results: Polymerization time and yield showed a direct correlation with the amount of catalyst. Using 0.6% $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ resulted in a high polymerization conversion (99.5%) and a well-controlled molecular structure (M_n : 5,642 g/mol; M_w = 8,685 g/mol; PDI = 1.54) within 25 minutes. The microwave-assisted method dramatically shortened reaction time compared to conventional techniques, allowing high-conversion polymerization to be achieved in only 5 minutes with 3.0% catalyst. FTIR and ^1H NMR analyses confirmed the successful formation of the triblock structure, while DSC results indicated low glass transition temperatures (T_g = -19.9 °C) due to the presence of PEG segments. An optimal catalyst range was identified between 0.4–0.6% for balanced reactivity and structural control.

Conclusion: The results indicate that $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ is a promising alternative to conventional $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ due to its high conversion efficiency, low polydispersity, and short reaction times. Moreover, microwave-assisted polymerization significantly reduced reaction times and enabled better control over molecular weight distribution compared to conventional heating.



Mikrodalga destekli halka-açılma polimerizasyonu ile Zn(Oct)₂ katalizörü varlığında PLA-PEG-PLA üçlü-blok kopolimerlerinin sentezi

Seher Şenada Karabulut^{1,2} , Serdar Bayyar² , Esra Okur² , Ayça Müftüler¹ , Hüseyin Deligöz^{1*}

¹Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, İstanbul 34320, Türkiye

²Polimer R&D Laboratuvarı, CHT Turkey Kimya, İstanbul, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Mikrodalga destekli halka açılma reaksiyonunda (mROP) katalizör oranı etkisi
- %0,6 Zn(Oct)₂ kullanımı ile en yüksek dönüştürme ve düşük polidispersite
- PLA-PEG-PLA üçlü-blok kopolimerinin başarıyla sentezi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 19.06.2025

Kabul: 29.08.2025

DOI:

10.17341/gazimmfd.1722242

Anahtar Kelimeler:

Poli(L-laktik asit),
Polietilen glikol,
Zn(Oct)₂, Mikrodalga
ışınımı,
halka-açılma
polimerizasyonu.

ÖZ

Polietilen glikol (PEG) ve poli(L-laktik asit) (PLA) esaslı üçlü-blok kopolimerler, biyobozunur ve biyouyumlu özellikleri nedeniyle biyomedikal ve teknik tekstil uygulamalarında büyük ilgi görmektedir. Bu çalışmada, PLA-PEG-PLA üçlü-blok kopolimerleri mikrodalga destekli halka-açılma polimerizasyonu (mROP) yöntemi ile çinko oktoat (Zn(Oct)₂) katalizörü varlığında sentezlenmiştir. Monomer besleme oranı sabit tutularak (ağırlıkça LA/PEG=70:30), farklı Zn(Oct)₂ katalizör miktarlarının (ağırlıkça %0,2; %0,4; %0,6; %3 ve %6) sentezlenen polimerlerin yapısal, termal ve fizikokimyasal özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. FTIR, DSC, ¹H-NMR, GC-MS ve GPC analizleri sonucunda %0,6 oranında Zn(Oct)₂ varlığında sentezlenen ürünlerin, düşük polidispersite indeksi (PDI) (1,54), yüksek dönüştürme oranı (%99,5), homojen moleküler yapı (M_n=5.642 g/mol, M_w=8.685 g/mol), düşük camı geçiş sıcaklığı (T_g: -19,9 °C) ve erime sıcaklığı (T_c: 64,3 °C) ile en kontrollü yapıya sahip kopolimerleri verdiği ortaya koymuştur. Literatürde yer alan çalışmalardan farklı olarak, mikrodalga destekli halka-açılma polimerizasyonu ile PLA-PEG-PLA kopolimerlerinin sentezlenmesinde farklı miktarlarda Zn(Oct)₂ (%0,2-%6,0) kullanımının sistematik olarak polimerizasyon süresi, dönüştürme, moleküler ağırlık dağılımı ve PDI gibi özellikler üzerindeki etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Bu yönüyle çalışma, hem mikrodalga sisteminin konvensiyonel üretim yöntemleri üzerindeki avantajını, hem de Zn(Oct)₂ katalizörünün mevcutta kullanılan Sn(Oct)₂'a göre düşük toksisite ve yüksek kontrollü zincir oluşumu potansiyelini açıkça göstermiştir.

Synthesis and characterization of microwave-assisted ring-opening polymerization of PLA-PEG-PLA triblock copolymers in the presence of Zn(Oct)₂ catalyst

H I G H L I G H T S

- Effect of catalyst ratio in microwave-assisted ring-opening polymerization (mROP)
- Highest conversion and low polydispersity with the use of 0.6% Zn(Oct)₂
- Successful synthesis of PLA-PEG-PLA triblock copolymer

Article Info

Research Article

Received: 19.06.2025

Accepted: 29.08.2025

DOI:

10.17341/gazimmfd.1722242

Keywords:

Poly(L-lactic acid),
Polyethylene glycol,
Zn(Oct)₂,
Microwave irradiation,
Ring-opening polymerization

ABSTRACT

Polyethylene glycol (PEG) and poly(L-lactic acid) (PLA)-based triblock copolymers have attracted significant attention for biomedical and technical textile applications due to their biodegradable and biocompatible properties. In this study, PLA-PEG-PLA triblock copolymers were synthesized via microwave-assisted ring-opening polymerization (mROP) in the presence of zinc octoate (Zn(Oct)₂) catalyst. While maintaining a constant monomer feed ratio (LA/PEG = 70:30 w/w), the effects of various Zn(Oct)₂ catalyst amounts (0.2, 0.4, 0.6, 3.0 and 6.0 wt%) on the structural, thermal, and physicochemical properties of the synthesized polymers were systematically investigated. Analytical techniques including FTIR, DSC, ¹H NMR, GC-MS, and GPC analyses revealed that copolymers synthesized with 0.6 wt% Zn(Oct)₂ exhibited the most controlled structure, characterized by a low polydispersity index (PDI) (1.54), high conversion rate (99.5%), homogeneous molecular structure (M_n = 5.642 g/mol, M_w = 8.685 g/mol), low glass transition temperature (T_g = -19.9 °C), and a distinct melting temperature (T_m = 64.3 °C). Unlike the studies reported in the literature, the present work systematically examined the effects of using different amounts of Zn(Oct)₂ concentrations (0.2–6.0 wt%) on properties such as polymerization time, conversion, molecular weight distribution, and PDI in the microwave-assisted ring-opening polymerization of PLA-PEG-PLA copolymers. In this respect, the study clearly demonstrated both the advantage of the microwave system over conventional production methods and the low toxicity and high controlled chain formation potential of the Zn(Oct)₂ catalyst compared to the currently used Sn(Oct)₂.

*Sorumlu Yazar / Yazarlar / *Corresponding Author / Authors: seher.senada@cht.com, serdar.bayyar@cht.com, esra.okur@cht.com, ayca.muftuler@iuc.edu.tr, hdeligoz@iuc.edu.tr / Tel: +90 212 473 7070 / 22625

1. Giriş (Introduction)

Biyobozunur ve biyoyumlu polimerlerin geliştirilmesine yönelik ihtiyaç ve bu konudaki araştırmalar, artan teknolojik hedefler doğrultusunda hız kazanmıştır [1, 2]. Polilaktik asit (PLA); mısır, şeker kamışı gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, alifatik yapı ve biyobozunur bir polye ester olarak bu alanda öne çıkan malzemelerden birisidir [3-6]. PLA; lif, film, köpük ve enjeksiyon kalıplama gibi birçok işleme tekniğine uygunluğu sayesinde geniş bir uygulama alanına sahip olmasına karşın kırılabilirliği, düşük su geçirgenliği ve sınırlı kristallenebilirliği gibi dezavantajlara sahip olması modifikasyonunu gerekli hale getirmektedir [7-10]. PLA'nın bu sınırlayıcı özelliklerini iyileştirmek amacıyla hidrofilik yapıda, biyoyumlu bir polimer olan poli(etilen glikol) (PEG) ile kopolimerlerinin hazırlanması yaygın olarak kullanılmaktadır [11-13]. PEG'in segment olarak PLA zincirlerine entegre edilmesiyle elde edilen PLA-PEG-PLA üçlü-blok kopolimerleri, amfifilik yapıları sayesinde ilaç taşıyıcı sistemler, doku mühendisliği ve akıllı polimer malzemeler gibi birçok alanda umut vaat etmektedir [14, 20]. Bu kopolimerlerin su tutuculukları ve biyolojik bozunma hızları oluşturulan kopolimer yapısında PEG ve PLA segment oranına göre ayarlanabilmektedir [16, 21].

PLA-PEG-PLA üçlü-blok kopolimerleri genellikle halka-açılma polimerizasyon (ring-opening polymerization, ROP) yöntemiyle sentezlenmekte olup PEG'in hidroksil grupları üzerinden başlatılan polimerizasyon, laktid monomerinin açılmasıyla PLA bloklarının oluşmasını sağlamaktadır [22, 23]. Bu sentez için genellikle kalay (II) oktoat [$\text{Sn}(\text{Oct})_2$] katalizörü kullanılsa da toksik etkileri nedeniyle alternatif katalizör arayışları başlamıştır [24]. Son dönemde, çinko (II) oktoat [$\text{Zn}(\text{Oct})_2$] düşük toksisitesi, yeterli katalitik etkinliği ve FDA onaylı uygulamalara uygunluğu ile dikkat çekerek PLA sentezinde alternatif bir katalizör olarak kullanılmaya başlanmıştır [25]. $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ ile gerçekleştirilen çalışmalar PEG'li sistemlerde kontrollü büyüme sağlayarak moleküler ağırlığı yüksek ve daha dar polidispersite indeksine (PDI) sahip polimerlerin elde edilmesine katkı sunmaktadır [26]. Diğer yandan, geleneksel konvektif ısıtma tekniklerinin kullanıldığı polimerizasyon süreçlerinin yerini alan mikrodalga destekli polimerizasyon yöntemleri, reaksiyon sürelerini önemli ölçüde kısaltarak enerji verimliliği sağlamaktadır [27]. Ayrıca, mikrodalga destekli ROP yöntemi, reaksiyon ortamının homojen şekilde ısıtılmasına olanak tanıyarak hem zincir büyüme hızını artırmakta hem de ısıl bozulma gibi istenmeyen yan reaksiyonları minimize edebilmektedir [28].

Wang vd. [29], laktik asit (d,l-LA veya l-LA) ve PEG'den ($M_n=1.000$ Da) doğrudan eriyik polikondenzasyon yöntemi ile polilaktik asit-poli(etilen glikol) (PLEG) kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Sentezler, 165°C 'de, 70 Pa basınç altında ve %0,5 oranında SnO katalizörü varlığında gerçekleştirilerek en yüksek moleküler ağırlıklı kopolimer, 90/10 oranında d,l-LA/PEG ile 15 saat reaksiyon sonucunda elde edilmiş ve intrinsik viskozite $[\eta]$ değeri 0,40 dL/g, ağırlıkça ortalama moleküler ağırlığı (M_w) ise 41.700 Da olarak ölçülmüştür. l-LA izomeri kullanıldığında ise optimum koşullar 10 saat olarak belirlenmiş ve elde edilen kopolimerin $[\eta]$ değeri 0,21 dL/g, M_w 'si ise 15.600 Da olarak bulunmuştur. d,l-PEG'lerin l-PEG'e kıyasla daha yüksek M_w değerine sahipken, l-PEG'in daha yüksek camı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_e) ve kristalliteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Ürünlerde PEG oranı ve M_w arttıkça su temas açısı değerinin azaldığı diğer bir ifade ile hidrofilitesinin geliştiği raporlanmıştır. İlgili yayında, geleneksel iki basamaklı yöntem yerine daha basit ve çevreci tek basamaklı eriyik polikondenzasyon yöntemi ile ilaç taşıyıcı sistemler için yüksek M_w 'na sahip, hidrofilliği artırılmış PLEG üretiminin mümkün olduğu gösterilmiştir. Başka bir çalışmada, Zhang vd. [30] L-laktik asit (L-LA) ve PEG800'den $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ katalizörü

varlığında mikrodalga destekli tek adımlı bir polikondenzasyonla PEG-PLA kopolimerini yaklaşık 40 mmHg basınç altında, 160°C 'de 40 dakikada sentezlemişlerdir. LA/PEG oranı arttıkça elde edilen kopolimerin M_w 'nın geliştiği ve en yüksek M_w değerinin 11.000 g/mol civarında olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen kopolimerlerin PDI değerleri ise 1,3'ün altında olup dar bir M_w dağılımı gösterirken, kopolimer yapısındaki PEG oranı azaldıkça T_g ve T_e değerlerinin arttığı saptanmıştır. Ayrıca, aynı sistem geleneksel ısıtma yöntemiyle de denenmiş ve mikrodalga yönteminin kopolimer sentez süresini 10 saatten 40 dakikalara kadar kısalttığı gözlenmiştir. Li vd. [31], L-laktid (L-LA) ve glikolid (GA) monomerlerini 0,03 mol $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ve 0,01 mol oktadekanol varlığında mikrodalga destekli ROP ile 120°C 'de sentezleyerek PGLA kopolimerini sentezlemişlerdir. En yüksek viskozite değeri ($[\eta]$: 0.8745 dL/g) PGLA50/50 (nGA/nL-LA molce besleme oranı 50/50) için 5 dakikalık reaksiyon süresinde gözlenmiş; GPC analizinde 80.000–180.000 g/mol arasında moleküler ağırlıkları ölçülerek PDI değerleri yaklaşık 2 olarak belirlenmiştir. Ürün rengi, reaksiyon süresiyle birlikte açık kahverengiye dönerken farklı GA/L-LA oranları ile elde edilen kopolimerlerin T_g ve T_e değerleri değişkenlik göstermiş ve GA'nın reaktivitesinin L-LA'ya göre daha yüksek olduğu bildirilmiştir.

Singla vd. [32], L-laktid'in ROP reaksiyonunu mikrodalga ve konvansiyonel ısıtma ile farklı katalizörler varlığında PLA'yı karşılaştırmalı olarak sentezlemişlerdir. Reaksiyonlar hem azot atmosferinde hem vakum altında, 130°C civarında ve farklı monomer/katalizör oranlarında gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga yöntemi ile 20 dakika içinde 11.000 g/mol moleküler ağırlıklı polimerler sentezlenirken geleneksel yöntemde ise bu şekilde yüksek değerlere ulaşmak için dibutil kalay metoksit ile 133 saat ve çinko stearat ile 76 saat reaksiyon süresinin gerekli olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, sonuçlardan mikrodalga yöntemiyle daha dar dağılımlı ve tekdüze elde edilirken mikrodalga yöntemiyle sentezin konvansiyonel termal yöntemle göre hem daha hızlı hem de daha verimli olduğu bildirilmiştir. Diğer bir çalışmada, Xu vd. [33] PLA'nın yüzey özelliklerini iyileştirerek biyomedikal uygulamalar için uygun hale getirme amacıyla 200°C 'de vakum altında $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizörü ile PLA-PEG blok kopolimerlerini geleneksel yöntem ile sentezlemişler ve bu kopolimerlerin hidrofilik özelliklerini değerlendirmişlerdir. 8 saat polimerizasyon sonrası hazırlanan PLA-PEG filmlerin su temas açısının PLA'ya göre $81,5^\circ$ 'den $71,7^\circ$ 'ye düştüğü raporlanmıştır.

PLA-PEG kopolimerlerinin yanı sıra Bainmark vd. [34], 165°C 'de ve 6 saat inert atmosfer altında $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizörü varlığında L-laktid ve PEG'den PLLA-PEG-PLLA üçlü-blok kopolimerlerini ROP yöntemiyle sentezlemişlerdir. Reaksiyon sırasında 1, 2 ve 4 phr (parts per hundred resin) oranlarında Joncryl® isimli epoksi bazlı zincir uzatıcı (CE) eklenerek zincir uzatmalı sistemler elde edilmiştir. Artan CE içeriğiyle birlikte jel içeriği ve dallanma oranının arttığı, eriyik akış indeksinin (MFI) düştüğü ve malzemenin uzama kabiliyetinin geliştiği bildirilmiştir. Gadomska-Gajadur vd. [35], $\text{Zn}(\text{Oct})_2$, $\text{Mg}(\text{Oct})_2$ ve $\text{Ca}(\text{Oct})_2$ katalizörlerini sentezledikten sonra bu katalizörlerin L-laktid polimerizasyonundaki etkinliğini karşılaştırmışlardır. 200°C 'de 24 saat boyunca %0,05 mol katalizörle gerçekleştirilen reaksiyonlarda en yüksek dönüşüm ve M_w değeri $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ katalizörü için belirlenirken $\text{Ca}(\text{Oct})_2$ 'un ise en düşük performansı gösterdiği bildirilmiştir. Farklı bir yaklaşımla, Guo vd. [36] çeşitli M_w 'daki PEG'lerle (M_n : 0,6–20 kDa) PLLA/PEG karışımlarını 190°C 'de 5 dakika süreyle eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlamışlardır. Bu kapsamda, kütlece %10, 15 ve 20 oranlarında PEG içeren karışımlar hazırlanmış, özellikle PEG5-15'te (5 kg/mol M_w 'da PEG'in PLLA/PEG karışımında kütlece %15 olması) sertlikte düşüşle birlikte uzamada beklenmedik şekilde azalma (sadece %32) gözlenmiştir. PEG'in M_w ve kullanımı oranının PLLA'nın kristallenme davranışlarını ve faz ayrışmasını önemli

derecede etkileyerek mekanik özellikleri bozduğu tespit edilmiştir. Kricheldorf vd. [37] yayımladıkları derleme bir çalışmada, kalay (II) ve kalay (IV) bazlı bileşiklerin laktid ve laktid asidin polimerizasyonunda kullanımını detaylı olarak incelemişlerdir. Bu derlemede, farklı kalay katalizörleriyle gerçekleştirilen ROP ve ROP ile eş zamanlı polikondenzasyon gibi farklı mekanizmalar karşılaştırılmıştır. 130–180°C aralığında, vakum altında ya da inert atmosferde PEG, alkol veya sulu sistemlerde $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, SnCl_2 , SnCl_4 , dibutil kalay bileşikleri ve organokalay kompleksleri gibi çeşitli katalizörlerin kullanımlarına bağlı olarak reaksiyon hızı, dönüşüm oranı, molekül ağırlığı ve toksisite çalışılmıştır. Çalışma, yaygın olarak kullanılan $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'nin yanı sıra düşük toksisiteli alternatif kalay(II) bileşiklerinin, özellikle biyomedikal uygulamalarda kullanım potansiyelini ortaya koymuştur. Diğer bir çalışmada, Khattab vd. [38] L-laktid ve PEG4000'den $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizörü kullanarak PL-PEG-PL üçlü-blok kopolimerlerini 140°C'de 24 saat süre sonunda hazırlanmış, ardından BDI (1,4-bütan diizosiyanat) ile zincir uzatma yaparak poliüretan üçlü blok kopolimerler (TBPU) elde etmişlerdir. Çalışmada elde edilen TBPU yapılar, PLA homopolimerlerine göre daha iyi mekanik özellikler, daha yüksek su tutma kapasitesi ve daha kontrollü biyobozunurluk özellikleri göstermiştir. Ayrıca %7 oranında bakteriyel selüloz nanokristali ile güçlendirilmiş TBPU kompozitlerinde %330 oranında uzama artışı gözlenmiş ve bu yapıların kemik veya kırık dokuların rejenerasyonu gibi biyomedikal uygulamalarda kullanım potansiyeli olduğu belirtilmiştir.

Literatürde üçlü-blok kopolimerlerin hazırlanmasında çoğunlukla $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ veya geleneksel ısıtma yöntemiyle yapılan çalışmalar öne çıkmaktadır. Bu çalışmanın literatürdeki benzer araştırmalara göre özgünlüğü, $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ katalizörünün farklı konsantrasyonlarda sistematik olarak incelenerek $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ varlığında PLA ve PEG'den ROP yöntemi ile mikrodalga destekli kopolimerlerin sentezi ve katalizör miktarı ile reaksiyon koşullarının hazırlanan ürünlerin

yapısal, ısı ve fizikokimyasal özelliklerine etkisinin araştırılmasıdır. Mikrodalga destekli ROP ile sentez süresinin dakikalara indirilmesi ve bu yöntemle elde edilen ürünlerin düşük PDI, yüksek dönüşüm gibi kontrollü sentez göstergelerine sahip olduğu bulunmuştur.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

2.1. GC-MS, VOC analizleri (GC-M, VOC analysis)

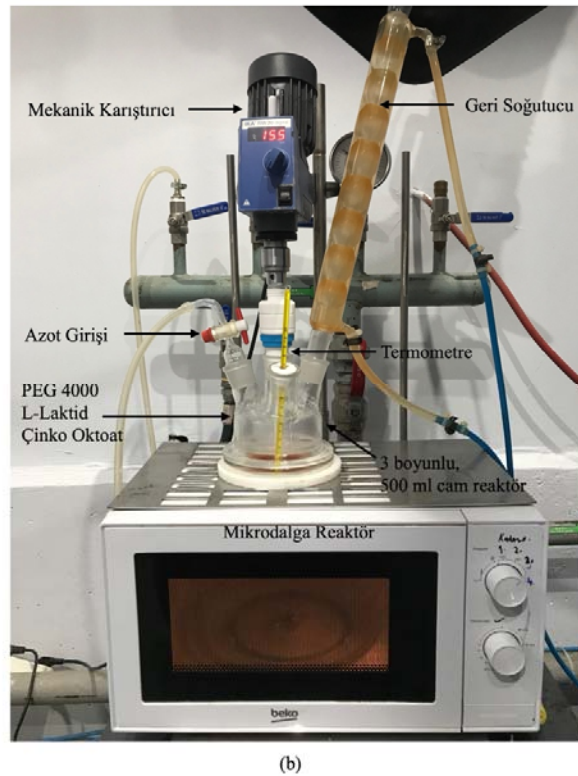
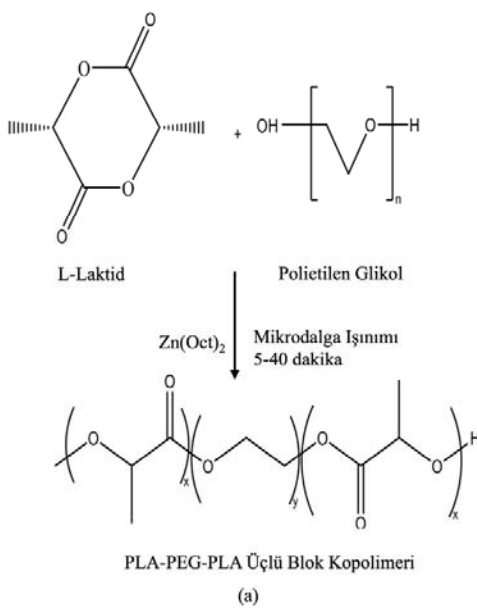
Uçucu organik bileşiklerin (VOC) analizi, Agilent 8860 gaz kromatografisi sistemi (GC) ile Agilent 7977B kütle spektrometresi (MS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler, Agilent 7697A Headspace ünitesi aracılığıyla sisteme enjekte edilmiş ve tüm analiz süreci, MassHunter yazılımı (Online) üzerinden kontrol edilmiştir. Gaz kromatografisinde, uzunluğu 60 m, iç çapı 0,25 mm ve film kalınlığı 1,40 µm olan DB-624 kapiler kolon tercih edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta helyum, yanıcı gaz olarak yüksek saflıkta hidrojen ve destek gazı olarak kuru hava kullanılmıştır. Kütle spektrometresi bileşenlerinin stabilizasyonu için sistem yaklaşık 8 saat çalıştırılmış, bu süre zarfında nem, oksijen ve azot seviyeleri istenilen düzeylerin altına düşürülmüş ve fırın sıcaklığı 35 °C'de sabit tutulmuştur.

2.2. FTIR-ATR analizleri (FTIR-ATR analysis)

Hazırlanan üçlü blok kopolimerlerin kimyasal yapıları, ATR üniteli Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR-ATR) analizleri PerkinElmer Spectrum One FT-IR spektrometresi ile oda sıcaklığında ve 600-4000 cm^{-1} aralığında gerçekleştirilmiştir.

2.3. NMR analizleri (NMR analysis)

Hazırlanan üçlü blok kopolimerlerin kimyasal yapılarının aydınlatılması için proton-Nükleer manyetik rezonans (H-NMR)



Şekil 1. a. Üçlü-blok kopolimer PLA-PEG-PLA'nın sentez rotası, b. Üçlü-blok kopolimer sentezi için kullanılan mikrodalga düzeneği. (a. Synthesis route of the triblock copolymer PLA-PEG-PLA, b. Microwave setup used for the synthesis of the triblock copolymer)

analizleri gerçekleştirilmiştir. ¹H-NMR spektrumlarının alınması için Agilent VNMRs marka 500 MHz ¹H-NMR spektrometresi ve çözücü olarak CDCl₃ kullanılmıştır.

2.4. GPC analizleri (GPC analysis)

Sentezlenen üçlü blok kopolimerlerin M_w, M_n (sayıca ortalama mol kütlesi) ve PDI değerlerinin belirlenmesi için GPC analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmadaki GPC ölçümleri; pompası, kırılma indisi ve UV dedektörleri olan 1100 Agilent cihazı ve 4,6 mm iç çap, 300 mm uzunluk, 5 µm parçacıklarla paketlenmiş olacak şekilde dört adet Waters Styragel kolonu (HR 5E, HR 4E, HR 3, HR 2) ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan kolonların etkin moleküler ağırlık aralıkları sırasıyla 2.000–4.000.000, 50–100.000, 500–30.000 ve 500–20.000 g mol⁻¹ olarak seçilmiştir. Taşıyıcı olarak, 30 °C’de 0,3 mL dakika⁻¹ akış hızında tetrahidrofuran (THF) kullanılmıştır. Ölçümler yapılmadan önce iç standart olarak 2,6-di-tert-bütül-4 metilfenol (BHT) kullanılarak polimerlerin M_w ve PDI değerleri, Polymer Laboratories’den alınmış olan lineer polistiren (PS) standartlarına göre hesaplanmıştır.

2.5. DSC analizleri (DSC analysis)

Hazırlanan üçlü blok kopolimerlerin termal özelliklerinin (T_g ve T_e) belirlenmesi amacıyla PerkinElmer marka Jade model diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) cihazı ile azot atmosferinde alınmıştır. Camı geçiş sıcaklığı ölçümü alınan maddeler önce -70°C’ye soğutulmuş, ardından 20°C/dk ısıtma hızıyla 170°C’ye ısıtılmıştır. 170°C’de 1 dakika boyunca tutulmuş, takiben 10°C/dk soğutma hızıyla -80°C’ye soğutulmuştur. Son olarak, -80°C’de 15 dakika tutulmuş ve ardından 10°C/dk ısıtma hızıyla 115°C’ye ısıtılarak ölçümler alınmıştır.

2.6. Mikrodalga Düzenegi (Microwave Setup)

Çalışmada, üçlü blok kopolimerlerin sentezi için CHT TURKEY Kimya pilot tesisinde dizayn edilen ve Şekil 1’de bir görseli sunulan mikrodalga düzenegi kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı reaktöre içine yerleştirilen cam termometre ile ölçülerek reaksiyonun sıcaklık kontrolü, mikrodalga düzenegindeki 0-1.300 W arasında dinamik ayarlanabilir güç kontrolü ile sağlanmıştır.

2.7. Malzemeler ve Hazırlama Teknikleri (Materials and Preparation Techniques)

Monomer olarak L-Laktid ve PEG 4000, katalizör olarak da Zn(Oct)₂ kullanılarak mikrodalga destekli halka açılması polimerleşmesi (ROP) ile üçlü-blok kopolimer sentezleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, monomer oranları sabit tutularak katalizör miktarları sırasıyla ağırlıkça %0,2; %0,4; %0,6; %3 ve %6 olacak şekilde sentezler yapılmış ve katalizör kullanım miktarının hazırlanan polimerlerin yapısal, termal ve fizikokimyasal özelliklerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca ROP reaksiyonu için optimum katalizör kullanım miktarının bulunması ile literatürde bulunan Sn(Oct)₂ kullanılan çalışmalar ve mikrodalga destekli olmayan sistemlerle elde edilen çalışmalar karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

2.7.1. Farklı Çinko Oktoat (Zn(Oct)₂) Kullanım Oranlarında Üçlü-Blok Kopolimer sentezi (Synthesis of TriBlock Copolymer with different usage rations)

Sentezlenen PLA-PEG-PLA üçlü blok kopolimerlerinin bileşimi, Tablo 1’de detaylandırılmış olup, L-laktid ile PEG arasındaki ağırlıkça %70:30 oranı için mikrodalga destekli ROP sürecinde Zn(Oct)₂ katalizörünün etkinliğini araştırmak amacıyla çeşitli katalizör kullanım oranları sistematik olarak değerlendirilmiştir.

Kopolimerlerin sentezinde mikrodalga düzenegi içine yerleştirilen 500 mL’lik reaktöre, 70 g L-laktid ve 30 g PEG 4000 alınmıştır. Mikrodalga düzenegi üzerinde yer alan kademe ayarları yardımı ile 10 dakika süresince monomerlerin tamamen erimesi beklenmiş, ardından sıcaklık yaklaşık olarak 140°C’ye ulaştığında sırası ile her bir deneme için 0,2; 0,4; 0,6; 3 ve 6 g katalizör reaktöre ilave edilmiştir. Çalışmada, elde edilen üçlü-blok kopolimer yapıları (PLA-PEG-PLA)_x şeklinde gösterilmiştir. Bu gösterimde x, kullanılan % katalizör içeriğini temsil etmektedir.

Literatürde, kütlece %70 PLA:%30 PEG oranının hazırlanan kopolimerin PLA kaynaklı kırılğan yapısını yumuşatarak elastikiyetini arttırdığı; aynı zamanda PEG’in hidrofilik doğası sayesinde su geçirgenliği ve biyoyumumluluğu da önemli ölçüde iyileştirdiği bildirilmiştir [15]. Ayrıca X-ışını kırınımı (XRD) analizleri ise aynı kompozisyonda PEG ve PLA segmentlerinin ayrı ayrı kristallenebildiğini ve bu sayede kontrollü mikrofaz ayrışması ile daha düzenli bir kristal yapının oluştuğunu ortaya koymaktadır [28]. Öte yandan, %30’un üzerinde PEG kullanımıyla birlikte faz ayrışmasının makro düzeye çıktığı, amorf yapı oranının arttığı ve buna bağlı olarak mekanik zayıflıkların gözlemlendiği raporlanmıştır [21]. Dolayısıyla, bu oranın kristallenebilirlik, su geçirgenliği, termal stabilite ve biyomedikal uygulamalardaki performans açısından optimum özellikler sunduğu ifade edilmektedir [22]. Bu literatür bulgularına dayanarak, çalışmamızda kütlece %70 L-laktid:%30 PEG oranı esas alınarak PLA-PEG-PLA üçlü-blok kopolimeri sentezlenmiştir. Kullanılan PEG, ortalama M_w değeri 4000 g/mol olan ticari tiptedir. PEG 4000’in seçilmesinde; orta M_w aralığında yer alması nedeniyle kristallenme davranışları üzerinde dengeleyici bir rol oynaması, literatürde yaygın olarak kullanılması [15], aynı zamanda piyasada kolay temin edilebilirliği ve maliyet avantajı etkili olmuştur. Daha düşük moleküler ağırlıktaki PEG’lerin (örn. PEG 1000) mekanik esneklik üzerinde sınırlı etki gösterdiği; daha yüksek molekül ağırlıklı PEG’lerin (PEG 6000 ve üzeri) ise karışımında mikrofaz ayrışmasını artırabileceği çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir [28].

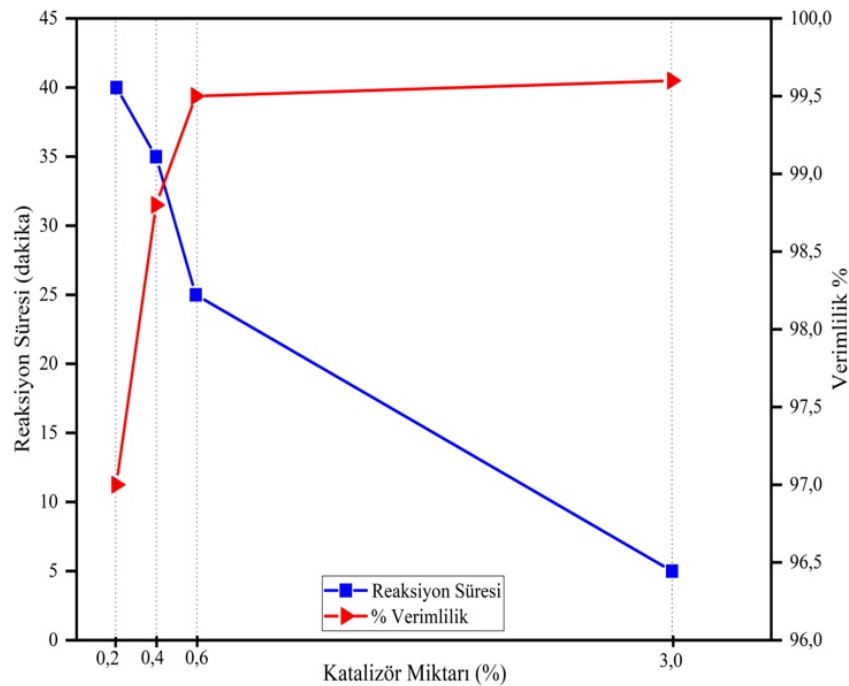
3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1. GC-MS Analizleri (GC-MS Analysis)

PLA-PEG-PLA üçlü-blok kopolimerlerinin Zn(Oct)₂ katalizörü varlığında sentezlendiği bu çalışmada, kullanılan katalizör oranının polimerizasyon verimi ve süresi üzerindeki etkileri sistematik olarak değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 1 ve Şekil 2’de sunulmuştur. Bu kapsamda, çalışmada farklı bir yaklaşım olarak GC-MS cihazı kullanılarak, L-laktid’in alıkonma süresi üzerinden reaksiyon sonundaki monomer kalıntısı değerlendirilmiş ve bu veriler yardımıyla monomerin dönüşüm oranı kantitatif olarak belirlenmiştir. PLA-PEG-PLA üçlü-blok kopolimerlerinin sentezi sırasında gerçekleşen halka-açılma polimerizasyonunda dönüşüm, L-laktid monomerinin reaksiyon süresine bağlı olarak tükenmesi esas alınarak değerlendirilmiştir. İlk olarak, saf L-laktid standardı kullanılarak GC-MS cihazında karakteristik alıkonma süresi belirlenmiştir. Ardından, sentez sonrasında elde edilen üçlü blok kopolimer numuneleri aynı cihazda analiz edilmiş ve L-laktid’e ait alıkonma süresi ile eşleşen piklerin şiddeti üzerinden başlangıçtaki standart ile karşılaştırmalı kantitatif değerlendirme yapılmıştır. Böylece, sistemde kalan monomer miktarına göre sentezde dönüşüm oranları belirlenmiştir. Sentez sürecinde L-laktid monomer olarak, PEG makrobaşılatıcı olarak ve Zn(Oct)₂ koordinatif metal alkanolat tipi bir katalizör olarak görev almıştır. PEG’in uç hidroksil grupları Zn(Oct)₂ ile etkileşerek aktif alkoksit komplekslerini oluşturmakta; bu kompleksler laktid halkalarının açılmasını sağlayarak kontrollü zincir büyümesine imkân sağlamaktadır [15, 25].

Tablo 1. Kullanılan katalizör miktarlarının polimerizasyon süresi, dönüşüm ve oluşan üçlü-blok kopolimerin makroskopik görünümüne etkisi (The effect of catalyst amounts on polymerization time, conversion, and the appearance of the resulting triblock copolymer)

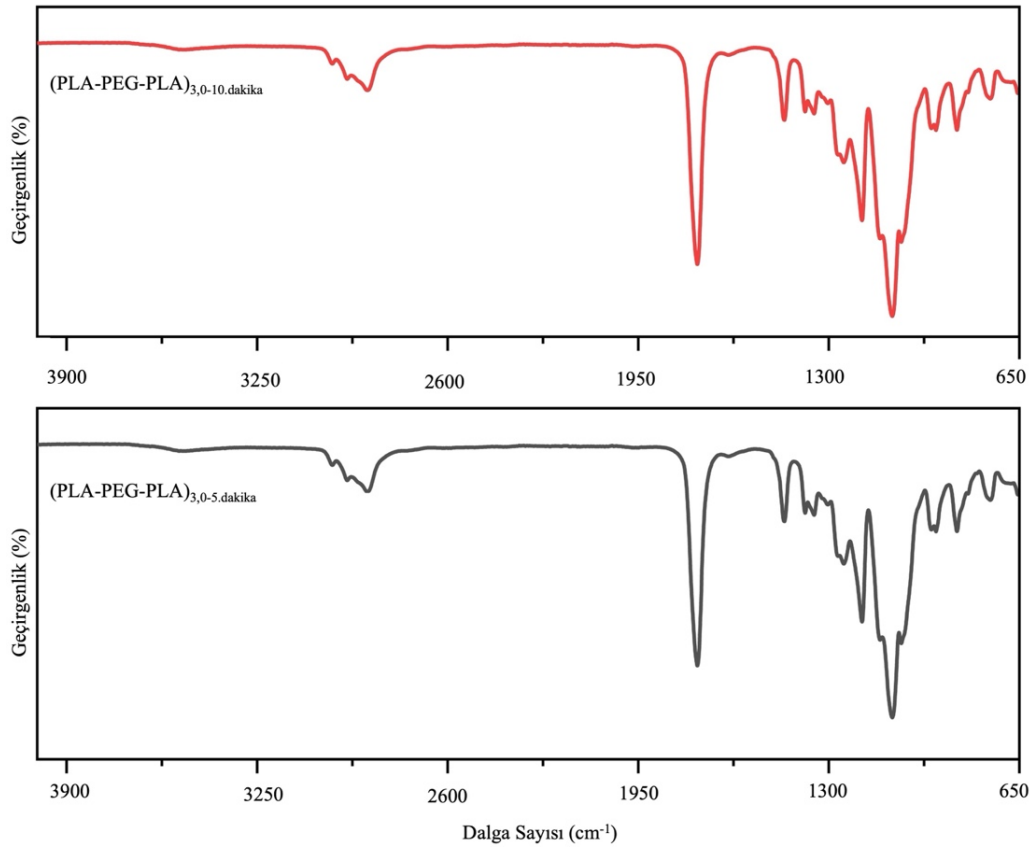
Üçlü blok kopolimer	% (ağırlıkça)		Zn(Oct) ₂ , %	Polimerizasyon Süresi, dak.	Dönüşüm, % ^a	Görünüm
	L-laktid	PEG 4000				
(PLA-PEG-PLA) _{0,2}	70	30	0,2	40	97,0	Kahverengi, hafif kıvamlı sıvı
(PLA-PEG-PLA) _{0,4}	70	30	0,4	35	98,8	Kahverengi, hafif kıvamlı sıvı
(PLA-PEG-PLA) _{0,6}	70	30	0,6	25	99,5	Koyu kahverengi, kıvamlı sıvı
(PLA-PEG-PLA) _{3,0}	70	30	3,0	5	99,6	Koyu kahve, kıvamlı sıvı
(PLA-PEG-PLA) _{6,0}	70	30	6,0	-	-	Siyah renkli, koyu kıvamlı sıvı

^a GC-MS ile kantitatif olarak hesaplanmıştır.**Şekil 2.** Kullanılan Zn(Oct)₂ miktarının polimerizasyon süresine ve dönüşümüne etkisi (Effect of the amount of Zn(Oct)₂ used on polymerization time and conversion)

Tablo 1'de ve Şekil 2'de görüldüğü üzere, Zn(Oct)₂ kullanım oranı %0,2'den %3'e yükseltildiğinde reaksiyon süresi 40 dakikadan 5 dakikaya düşmekte, dönüşüm oranı ise %97'den %99,6'ya çıkmaktadır. Bu durum, Zn(Oct)₂'nin aktif merkez oluşturma kinetiğiyle doğrudan ilişkili olup, düşük oranlarda bile oldukça etkili bir polimerizasyon sağlayabildiğini göstermiştir. Yüksek katalizör oranlarında (örn. %3), reaksiyon süresi 5 dakikaya kadar düşse de ilgili reaksiyon için %6 oranında katalizör kullanılması durumunda hazırlanan kopolimerin istenen fiziksel özelliklere sahip olmadığı tespit edilmiştir. Şöyle ki; mikrodalga destekli sistemlerde Zn(Oct)₂ katalizörünün derişimindeki artış, yalnızca aktif başlatıcı merkez sayısını artırmakla kalmayıp aynı zamanda dielektrik ısıtma etkisiyle tepkime ortamında mikroskopik düzeyde sıcaklık gradyanları oluşturarak aşırı ısınmış bölgeler oluşmasına neden olmaktadır. Bu durum, zincir büyüme hızının kontrolsüz biçimde artmasına yol açarak, sistemin ısıl dengesinin bozunmasına zemin hazırlamakta ve zincirlerin parçalanması, yeniden düzenlenmesi (örneğin transesterifikasyon) ve çapraz bağlanma gibi istenmeyen yan tepkimelerin oluşma olasılığını artırarak fiziksel ve kimyasal

özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Sonuç olarak yüksek oranda katalizör kullanılması durumunda elde edilen siyah renkli ve yapışkan yapı, zincir büyüme hızının aşırı artışı ve yerel sıcaklık kontrolünün kaybıyla ilişkilendirilmiştir. Literatürde de yüksek katalizör derişimlerinin özellikle mikrodalga sistemlerde zincir kırılması, yeniden esterleşme ve ısıl bozuma gibi etkileri tetikleyerek ürün kalitesini olumsuz etkileyebileceği belirtilmiştir [25, 39].

Ayrıca Punyodom vd. [39] tarafından 2021 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, mikrodalga destekli halka-açılma polimerizasyon süreçlerinde, katalizör derişiminin dönüşüm oranı üzerindeki etkileri ayrıntılı şekilde incelenmiş ve yüksek katalizör konsantrasyonlarında sistemin termal dengesinin bozulabileceği, bu durumun da reaksiyonun seyrini olumsuz yönde etkileyerek ürün kalitesinde bozulmalara neden olabileceği bildirilmiştir. Sonuç olarak, yapılan çalışmalar sonunda monomer dönüşümünün %99,5 olması ürün renginin süreye bağlı olarak açık-koyu kahve arasında değişmesi ve uygulanabilir viskozitesi sebepleri ile optimum katalizör oranının %0,6 olduğu değerlendirilmiştir.



Şekil 3. %3 katalizör kullanılarak sentezlenen PLA-PEG-PLA üçlü-blok polimerin reaksiyonun 5. ve 10. dakikalarındaki FTIR analizleri (FTIR analyses of the PLA-PEG-PLA triblock copolymer synthesized using 3% catalyst at the 5th and 10th minutes of the reaction)

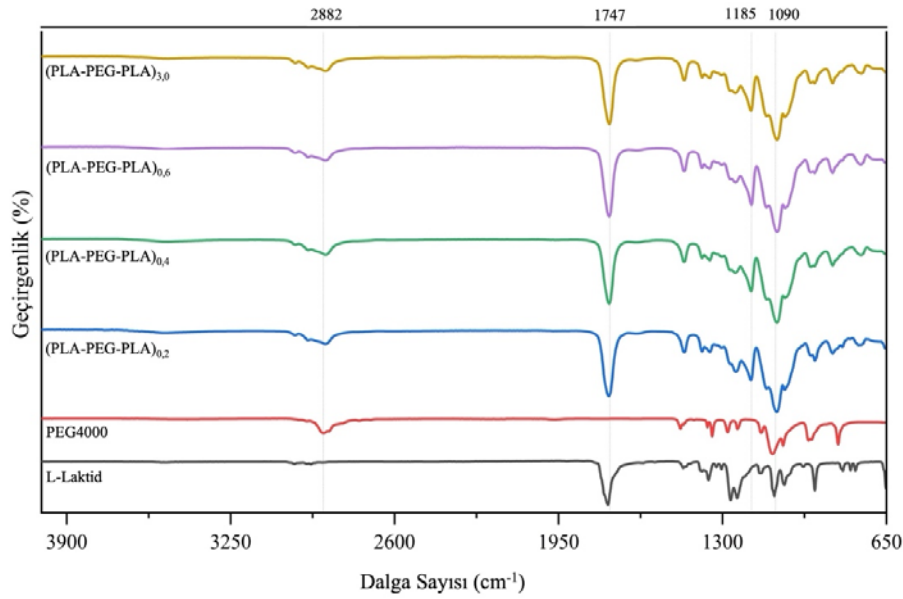
3.2. FTIR Analizleri (FTIR Analysis)

PLA-PEG-PLA üçlü-blok kopolimerlerinin sentez sürecinde, reaksiyon süresi ile kullanılan $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ katalizör oranının polimerin kimyasal yapısına etkisini incelemek amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ oranına bağlı olarak elde edilen örnekler arasında, karakteristik fonksiyonel gruplara ait absorpsiyon bantlarının ayrışma keskinliği ve sinyal yoğunluğu bakımından en yüksek spektral çözünürlüğün, %3 $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ içeren sistemde elde edildiği belirlendiğinden bu kopolimere ait FTIR grafikleri Şekil 3'te süreye bağlı olarak gösterilmiştir.

Bu kapsamda; %3 $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ kullanılarak sentezlenen kopolimer yapısının FTIR spektrumlarında, 2947 cm^{-1} bandı LA segmentlerindeki $-\text{CH}_3$ gruplarının C-H gerilmesine, 2882 cm^{-1} bandı PEG zincirindeki $-\text{CH}_2$ gruplarının C-H gerilmesine, 1747 cm^{-1} bandı LA birimlerine ait ester karbonil (C=O) gerilmesine ve 1090 cm^{-1} bandı ise hem PLA segmentlerinin C-O hem de PEG'in eter bağlarına karşılık gelen gerilmelerine atfedilmiştir [34]. Her iki sürede de hazırlanan kopolimerin FTIR piklerinin benzer şiddet ve dalga boyunda olması reaksiyonun ilk 5 dakika içinde tamamlandığına işaret etmektedir.

Bununla birlikte, farklı $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ oranlarında (ağırlıkça %0,2; %0,4; %0,6 ve %3) elde edilen PLA-PEG-PLA üçlü-blok kopolimerlerinin FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4'te sunulmuş olup laktid birimlerine ait ester karbonil gerilme bandı yaklaşık 1750 cm^{-1} , PEG zincirindeki CH_2 gruplarının C-H gerilme piki ise yaklaşık 2880 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [35]. LA ve PEG'in karakteristik absorpsiyon bantları ile yapılan karşılaştırmalar sonucunda, üçlü-blok kopolimer

yapısının FTIR spektrumlarında belirgin bant atamaları yapılmıştır. Buna göre; 2947 cm^{-1} de gözlenen pik LA birimlerinde bulunan $-\text{CH}_3$ gruplarının C-H gerilmesine, 2882 cm^{-1} piki PEG zincirindeki $-\text{CH}_2$ gruplarının C-H gerilmesine, 1747 cm^{-1} piki LA birimlerine ait karbonil (C=O) gerilmesine ve 1090 cm^{-1} 'deki pik ise hem LA birimlerinin C-O gerilmesine hem de PEG'in eter bağlarına atfedilmektedir [34]. Elde edilen bu karakteristik piklerin üçlü-blok kopolimer spektrumunda eşzamanlı olarak gözlenmesi, PLA-PEG-PLA üçlü-blok kopolimerinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir. Bu bantlar PLA-PEG-PLA yapıları için literatürde verilen sonuçlarla uyum göstermektedir [40, 41]. Sentezlenen blok kopolimerlerin FTIR eğrileri kullanılan katalizör içeriğine bağlı olarak karşılaştırmalı olarak incelenecek olursa, %0,2 $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ oranında kullanılan polimerde 1747 cm^{-1} 'de gözlenen ester karbonil piki daha zayıf iken, %0,6 ve %3 seviyelerinde katalizör kullanımı durumunda sentezlenen ürünlerde bu pikin keskin ve şiddetli olduğu gözlenmiştir. Bu durum, polimer sentezlerinde daha yüksek oranda katalizör kullanımının polimer zinciri oluşumunu hızlandırdığını ve ester bağlarının daha belirgin hale geldiğini göstermektedir [35]. Aynı şekilde, 2882 cm^{-1} ve 1090 cm^{-1} bölgelerinde de $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ oranı arttıkça bant ayrışmasının daha net hale geldiği dikkat çekmektedir. Bu katalizör kullanım oranları, reaksiyon süresi, dönüşüm ve hedeflenen yapının meydana gelmesi dikkate alındığında optimum katalizör kullanım oranının ağırlıkça %0,6 $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ olduğu değerlendirilmiştir. Diğer taraftan, katalizör kullanım oranının %6'ya çıkarılması durumunda aynı koşullarda çalışılmasına karşın mikrodalgada oluşan ani ısı artışı nedeniyle kopolimer ürününün renginin oldukça koyulaşarak viskozitesinin önemli oranda arttığı tespit edilmiş olup bu kopolimer yapısının FTIR analizleri gerçekleştirilmemiştir.



Şekil 1. PLA-PEG-PLA üçlü-blok kopolimerinin kullanılan katalizör miktarlarına bağlı olarak FTIR spektrumları (FTIR spectra of the PLA-PEG-PLA triblock copolymer depending on the amount of catalyst used)

3.3. ¹H-NMR ve GPC Analiz Sonuçları (¹H-NMR and GPC Analysis Results)

¹H-NMR spektrumları, üçlü-blok kopolimerlerdeki protonların kimyasal kaymalarını belirlemek amacıyla takip edilmiş ve ¹H-NMR spektrumlarını temsilen (PLA-PEG-PLA)_{0,6} örneğine ait sonuçlar Şekil 5'te gösterilmiştir. Çalışmada kullanılan tüm katalizör oranları değerlendirildiğinde, (PLA-PEG-PLA)_{0,2}'den (PLA-PEG-PLA)₃'e kadar ortak olarak gözlenen spektrumlarda, 5,17-5,15 ppm ve 1,55-1,60 ppm bölgelerinde sırasıyla PLA bloklarındaki (-CH-O-) ve (-CH₃) gruplarına ait karakteristik proton sinyalleri tespit edilmiştir. PEG bloklarının ana zincir metilen birimlerine (-CH₂-) ait karakteristik sinyal ise 3,64 ppm'de bulunmuştur. Ayrıca, PLA bloklarını birbirine bağlayan etilen glikol segmentlerine ait (-CH-COO-CH₂-) metilen protonları ise 4,25 ppm'de düşük yoğunluklu fakat ayırt edilebilir bir sinyal vermiştir. Elde edilen ¹H-NMR verilerinin, daha önce literatürde farklı blok dizilimine sahip PEG/PLA kopolimerleri için bildirilen kimyasal kayma değerleri ile yüksek düzeyde uyum gösterdiği saptanmıştır [41]. Tüm spektrumlarda δ=7,48-7,27 – 7,06-1,54 ppm bölgelerinde gözlenen ek piklerin, çözücü ve çözücü kalıntılarından kaynaklandığı belirlenmiştir. Hem FTIR spektrumları hem de ¹H-NMR analiz sonuçları, PEG ve PLA bloklarından oluşan kovalent üçlü-blok kopolimerlerin başarıyla sentezlendiğini desteklemektedir.

Ayrıca, üçlü-blok kopolimerlerin moleküler ağırlıkları, PLA ve PEG bileşenlerinin ortalama segment uzunlukları ile kopolimerlerin bileşim oranları da ¹H-NMR spektrumları kullanılarak tahmin edilmiştir. Bu analiz, PEG segmentlerindeki metilen gruplarına (b) ve PLA segmentlerindeki laktol metan gruplarına (c) ait proton piklerinin karşılaştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. İlgili pikler sırasıyla 3,64 ppm ve 5,2 ppm bölgelerinde yoğunlaşmıştır. Elde edilen ¹H-NMR spektrumlarından, (b) ve (c) bölgelerindeki proton piklerinin rölatif alanlarının, kullanılan başlangıç LA/PEG monomer besleme oranına bağlı olarak değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir [38].

PEG segmentlerine ait CH₂ protonlarına ve PLA segmentlerine ait CH protonlarına karşılık gelen integral değerlerinden elde edilen pik alan oranı, kopolimerlerdeki EG içeriğinin (%) ve blok oranının

belirlenmesinde kullanılmıştır. Bu hesaplamalar aşağıdaki eşitlikler kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca, blok kopolimerlerde PL segmentinin polimerizasyon derecesi (DPPL) ve segment uzunluğu ¹H-NMR spektrumları kullanılarak öngörülmüştür. Bu hesaplama, PEG segmentlerine ait metilen protonlarının (OCH₂CH₂, δ = 3.64 ppm) ve LA birimlerine ait metin protonlarının (COCH(CH₃), δ=5.15 ppm) integral pik alanlarının oranı esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan PEG'in M_n değeri 4000 g/mol olduğu bilindiğinden PLA segmentinin polimerizasyon derecesi, literatürde de belirtildiği şekilde Eş. 1 ve Eş. 2 yardımıyla hesaplanmıştır [38, 21].

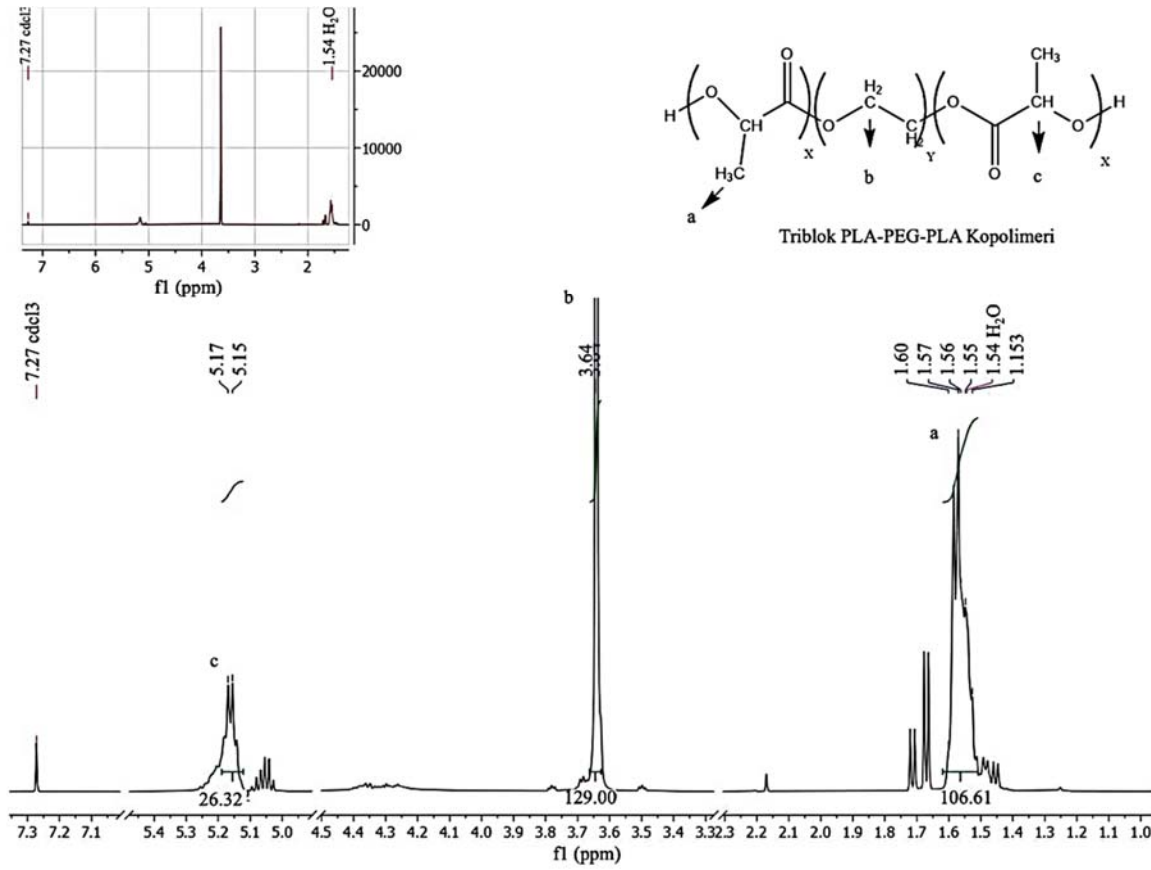
$$Mn_{ÜBK} = DPPEG * 44 + 2 * DPPLA * 72 \quad (1)$$

$$DPPLA = DPPEG * XLA/YEG \quad (2)$$

Eşitlikte yer alan DPPL, PLA bloklarının polimerizasyon derecesi, DPPEG, PEG'in polimerizasyon derecesi (MnPEG/44), XLA, LA segmentlerine ait CH protonlarının integral alanı ve YEG, EG segmentlerine ait CH₂ protonlarının integral alanını ifade etmektedir.

Bu hesaplamalar sonucunda, sentezlenen PLA-PEG-PLA üçlü-blok kopolimerlerin M_n değerlerinin 14.500-18.500 g/mol g/mol aralığında olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 2'de sunulmuştur.

Bu çalışmada, %0,6 oranında Zn(Oct)₂ katalizörü kullanılarak mikrodalga destekli yöntemle sentezlenen PLA-PEG-PLA üçlü-blok kopolimerine ait GPC analizleri sonucunda M_n = 5.642 g/mol, M_w = 8.685 g/mol ve PDI = 1,54 olarak belirlenen değerler, sentezin kontrollü bir polimerizasyonla gerçekleştiğini ve moleküler ağırlık dağılımının dar sınırlar içerisinde olduğunu göstermektedir. Literatürde Gadomska-Gajadur ve Ruśkowski tarafından yürütülen çalışmada da Zn(Oct)₂ katalizörünün polilaktik asit sentezinde benzer şekilde yüksek verimlilikle çalıştığı ve elde edilen polimerlerin düşük polidispersite indeksleriyle karakterize olduğu bildirilmiştir [35]. Zhang vd. Sn(Oct)₂ katalizörü kullanarak mikrodalga destekli yöntemle sentezledikleri PLA-PEG-PLA üçlü-blok kopolimeri için GPC analizlerinde M_n = 28.230 g/mol, PDI=1,7 ve %92,4 monomer dönüşümü elde ettiklerini raporlamışlardır [42].



Şekil 5. (PLA-PEG-PLA)_{0,6} ¹H NMR Analiz Sonuçları ¹H NMR (500 MHz, cdCl₃) δ 5.26 – 5.11 (m, 2H), 3.64 (s, 1H), 3.64 (s, 5H), 1.69 (dd, J = 21.6, 6.9 Hz, 1H), 1.62 – 1.43 (m, 3H) ((PLA-PEG-PLA)_{0,6} ¹H NMR Analysis Results)

Tablo 2. PEG 4000, L-Laktid ve PLA-PEG-PLA üçlü-blok kopolimerinin GPC ve DSC analizlerine ait sonuçları
(GPC and analysis results of PEG 4000, L-lactide, and PLA-PEG-PLA triblock copolymer).

Monomerler ve Üçlü Blok Kopolimerler	M _n ^a	M _w ^a	M _n ^b	PDI (M _w /M _n)	T _c ^c , °C	T _g ^c , °C
L-Laktid	-	~144	-	-	99,5	-
PEG 4000	-	~4000	-	-	64,7	-
(PLA-PEG-PLA) _{0,2}	-	-	-	-	29,8	-32,8
(PLA-PEG-PLA) _{0,4}	-	-	-	-	30,6	-34,5
(PLA-PEG-PLA) _{0,6}	5.642	8.685	14.684	1,54	64,3	-19,9
(PLA-PEG-PLA) _{3,0}	-	-	-	-	55,7	-25,7

^a GPC analizi kullanılarak, dar moleküler ağırlıklı polistiren standartları ile belirlenmiştir.

^b M_n(ÜBK)=[DPPL]72+[DPPEG]44 ile hesaplanmıştır.

^c DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) verilerinden hesaplanmıştır.

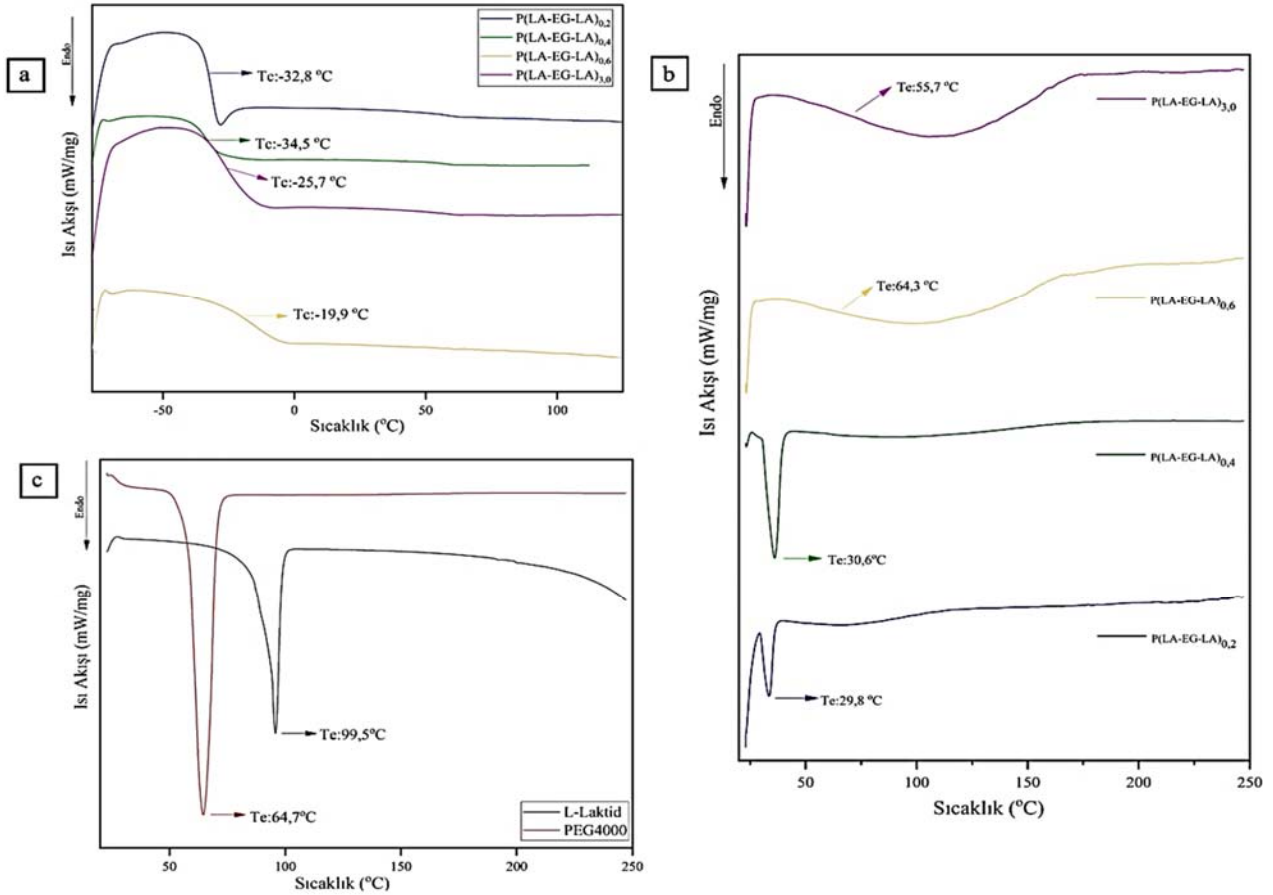
3.4. DSC Analiz Sonuçları (DSC Analysis Results)

Bu çalışmada, farklı Zn(Oct)₂ katalizör kullanım oranlarında sentezlenen PLA-PEG-PLA üçlü-blok kopolimerlerinin termal geçiş sıcaklıkları, DSC analizi ile değerlendirilerek ve sonuçlar Tablo 2 ve Şekil 6'da sunulmuştur. PLA-PEG-PLA kopolimerlerinin hazırlanmasında Zn(Oct)₂ oranı arttıkça, T_g değerlerinde belirgin bir artış gözlenmiştir; bu durum, polimer zincirlerinin daha uzun ve düzenli bir yapı sergilemesiyle açıklanmıştır. Özellikle yüksek moleküler ağırlık ve düşük PDI sahip kopolimerlerin segmental hareketliliği sınırlanmakta ve buna bağlı olarak T_g değerinde yükselme ortaya çıkmaktadır. Örneğin, %0,2 Zn(Oct)₂ kullanılarak hazırlanan T_g

değeri -32,8 °C iken, %0,6 oranında katalizör kullanıldığında T_g değeri -19,9 °C'ye yükselmiştir. Bu sonuç, daha yüksek oranda katalizör kullanımının halka açılma polimerizasyonunu hızlandırarak ortalama zincir uzunluğunu artırması ve polimer matrisinde segment hareketlerinin kısıtlanmasıyla ilişkilidir. Benzer şekilde Wang vd. çalışmasında da kullanılan katalizör miktarındaki artışın moleküler ağırlık artışıyla doğrudan ilişkili olduğu ve T_g'nin yükselmesine neden olduğu bildirilmiştir [29]. Diğer taraftan, Tablo 2'de görüleceği üzere %3 Zn(Oct)₂ kullanılarak hazırlanan PLA-PEG-PLA üçlü-blok kopolimer yapısının T_g değerinin beklenenin aksine düştüğü tespit edilmiş olup bu durumun makale genelinde bahsedilen yüksek oranda katalizör kullanımına bağlı olarak mikrodalga destekli ROP

Tablo 3. PLA-PEG-PLA üçlü-blok kopolimerlerinin T_g ve T_e değerlerinin literatürle karşılaştırılması
(Comparison of the T_g and T_e values of PLA-PEG-PLA triblock copolymers with the literature)

PLA-PEG-PLA	PEG M_n	Katalizör	T_g (°C)	T_e (°C)
Mevcut Çalışma	4.000	$Zn(Oct)_2$ (% ağı. 0,2–0,6)	$-32,8 \rightarrow -19,9$	64,3
Wu vd. (2020)	4.000	$Sn(Oct)_2$ (%ağı. 0,6)	–	52,2
Li & Vert (2003)	4.600	Çinko (%ağı. 0,08-0,16)	$-28,8$	–

**Şekil 6.** DSC Grafikleri a. üçlü-blok kopolimerlerin T_g grafikleri b. üçlü-blok kopolimerlerin T_m grafikleri c. L-Laktid ve PEG4000 T_m grafikleri (DSC graphs: a. T_g curves of the triblock copolymers, b. T_m curves of the triblock copolymers, c. T_m curves of L-lactide and PEG4000)

yönteminde olası yan reaksiyonlara bağlı olarak gerçekleşebileceği değerlendirilmiştir.

Hazırlanan blok kopolimer yapısının kullanılan katalizör miktarına bağlı olarak T_e değerinin gözlenebilir şekilde değiştiği tespit edilmiştir. Buna göre, referans olarak kullanılan PLA homopolimeri ve PEG4000 için T_e değerleri sırasıyla 99,5 °C ve 64,7 °C olarak ölçülmüştür. Bununla birlikte, Tablo 2'den görüleceği üzere hazırlanan kopolimer yapısının kullanılan katalizör miktarına bağlı olarak T_e değerleri 29,8 °C ile 64,3 °C arasında değişmekte olup bu kopolimerlerin T_e değerlerinin hem PLA homopolimerinin hem de PEG4000'den daha düşük olduğu saptanmıştır. Örneğin; %0,2 ve %0,6 $Zn(Oct)_2$ varlığında sentezlenen kopolimerlerin T_e değerleri sırasıyla 29,8 °C ve 64,3 °C olarak bulunmuştur. Bu durum, PEG segmentlerinin PLA kristallerinin düzenli yapısını bozarak daha amorf karakterde kopolimerler oluşturmaya ve yapının görece daha esnek olmasına atfedilmiştir. Elde edilen T_g ve T_e değerleri, Wan vd. [15], Wu vd. [28] ve Li ve Vert [21] tarafından gerçekleştirilen çalışmalarla karşılaştırıldığında benzer termal davranışların gözlemlendiği ve mikrodalga sisteminin kristal-amorf dengesini

sağlayabildiği şeklinde yorumlanmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlar Tablo 3'te gösterilen literatür ile termal geçiş sıcaklıkları açısından değerlendirildiğinde elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu açıkça söylenebilmektedir.

Literatürdeki çalışmalarda katalizör kullanım oranı yaklaşık %0,1-0,6 aralığında olup hazırlanan PLA-PEG-PLA kopolimer yapısının T_e ve T_g sonuçlarının benzer olduğu görülmektedir. Tüm bu çalışmalarda kopolimer yapısına PEG ilavesinin PLA'nın kristallenmesini engelleyerek yapıya esneklik kazandırdığı ve bunun da ilgili geçiş sıcaklıklarına benzer şekilde etkilediği gözlenmiştir. Mevcut çalışma ile daha yüksek oranda $Zn(Oct)_2$ kullanımı durumunda T_g ve T_e sıcaklıklarının düştüğü ve bunun da uygulanan mikrodalga destekli ROP yönteminde kopolimerleşme reaksiyonu sırasında meydana gelen bozunma ve yan reaksiyonlardan kaynaklanmış olabileceği değerlendirilmiştir. Katalizör kullanım oranının %6'ya çıkarılması durumunda da oluşan ürünün renginin siyahlaşması ve viskozitesinin ani bir şekilde artarak olası endüstriyel uygulama açısından pratikliğini kaybetmesi bakımından DSC analizleri gerçekleştirilmemiştir.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada, PLA-PEG-PLA üçlü-blok kopolimerleri $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ katalizörü varlığında, mikrodalga destekli halka-açılma polimerizasyonu (mROP) yöntemiyle başarıyla sentezlenmiştir. Monomer oranı sabit tutularak $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ kullanım oranı, sentezlenen kopolimerlerin yapısal, termal ve fizikokimyasal özelliklerine etkilerinin incelenmesi amacıyla sistematik olarak değiştirilmiştir. Polimerizasyon süresi ve dönüşüm katalizör oranı ile doğrudan ilişkili bulunmuştur. Buna göre, %0,6 $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ kullanıldığında 25 dakika süre sonunda yüksek polimerizasyon verimi (%99,5) ve kontrollü moleküler yapı ($M_n = 5.642$ g/mol, $M_w = 8.685$ g/mol, $\text{PDI} = 1,54$) elde edilmiştir. Ayrıca mikrodalga destekli yöntem, geleneksel yöntemlere göre %3 katalizör kullanımı durumunda reaksiyon süresini belirgin bir şekilde azaltarak 5 dakika içerisinde yüksek dönüşümlü polimerizasyon sentezini mümkün kılmıştır. FTIR ve $^1\text{H-NMR}$ analizlerinde PEG segmentlerine ve PLA bloklarına ait karakteristik bantların birlikte gözlenmesi üçlü blok kopolimer yapısının başarılı bir şekilde sentezlendiğini doğrulamış; DSC sonuçları ise PEG segmenti kaynaklı düşük T_g değerlerinin ($-19,9^\circ\text{C}$) gözlenmesine neden olmuştur. Diğer taraftan, $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ oranı %3'ün üzerine çıktığında, mikrodalga etkisiyle ortaya çıkan ani ısı artışlarının zincir parçalanması ve çapraz bağlanma gibi istenmeyen yan tepkimelere bağlı olarak hazırlanan ürünün renginin siyahlaşmasına ve viskozitesinin ani bir şekilde yükselmesine neden olduğu belirlenmiştir. Bu bulgu, Punyodom vd. [39] tarafından yapılan çalışmayla da paralellik göstermektedir.

Sonuç olarak, bu çalışma mikrodalga destekli ROP yönteminin üretim sürelerini önemli ölçüde kısaltarak $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ gibi düşük toksisiteli bir katalizörle birlikte etkin biçimde uygulanabileceğini ve PLA-PEG-PLA kopolimer yapısının dönüşüm oranı $>95\%$, $\text{PDI} < 1,6$ ve kontrol edilebilir yapı ile elde edilebileceğini göstermiştir. Elde edilen bulgular, $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ 'nin $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'ye alternatif olarak biyomedikal ve teknik tekstil uygulamalarında kullanılabilecek, PLA-PEG-PLA kopolimerleri için kontrollü ve sürdürülebilir bir sentez yaklaşımı sunduğunu ortaya koymaktadır. Gelecek çalışmalarda, farklı PEG molekül ağırlıkları ve segment oranlarının etkisi detaylı olarak ele alınarak fonksiyonel özelliklerin optimizasyonuna yönelik araştırmaların sürdürülmesi ve başta teknik tekstiller olmak üzere farklı uygulama alanları için su bazlı poliüretan (PU) dispersiyonlarının hazırlanmasında kullanımlarının incelenmesi öngörülmüştür.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen analizler için CHT Turkey Kimya Polimer ARGE Laboratuvarı, CHT Turkey Kimya Enstrümental Analiz Laboratuvarı ve İstanbul Teknik Üniversitesi Analiz Laboratuvarına teşekkür ederiz.

Kaynaklar (References)

- Garlotta, D., A literature review of poly(lactic acid), *Journal of Polymers and the Environment*, 9 (2), 63–84, 2001.
- Uzunoglu T., Altınten A., PMMA/PLA/Clay biodegradable nanocomposite synthesis and characterization, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 39 (4), 2163-2175, 2024.
- Drumright, R. E., Gruber, P. R., Henton, D. E., Poly(lactic acid) technology, *Advanced Materials*, 12 (23), 1841–1846, 2000.
- Jiménez, A., Peltzer, M., Ruseckaite, R., Poly(lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications, *Royal Society of Chemistry*, No. 12, 2015.
- Balla, E., Daniilidis, V., Karlioti, G., Kalamas, T., Stefanidou, M., Bikiaris, N. D., Vlachopoulos, A., Koumentakou, I., & Bikiaris, D. N., Poly(lactic Acid): A Versatile Biobased Polymer for the Future with Multifunctional Properties-From Monomer Synthesis, Polymerization Techniques and Molecular Weight Increase to PLA Applications. *Polymers*, 13 (11), 1822, 2021.
- Naser, A. Z., Deiab, I., Darras, B. M., Poly (lactic acid)(PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHAs), green alternatives to petroleum-based plastics: a review. *RSC advances*, 11 (28), 17151-17196, 2021.
- Mooney, D. J., Baldwin, D. F., Suh, N. P., Vacanti, J. P., Langer, R., Novel approach to fabricate porous sponges of poly(D,L-lactic-co-glycolic acid) without the use of organic solvents, *Biomaterials*, 17 (14), 1417–1422, 1996.
- Bendix, D., Chemical synthesis of polylactide and its copolymers for medical applications, *Polymer Degradation and Stability*, 59, 129–135, 1998.
- Yılmaz M., Yılmaz N.F., Kılıç A., Mazı H., Investigation of Manufacturability of in-situ crosslinked Polylactic Acid (PLA) and Peroxide composite in additive manufacturing method, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 39 (2), 859-867, 2024.
- Bikiaris, N. D., Klonos, P. A., Christodoulou, E., Barmapalexis, P., & Kyritsis, A., Plasticization Effects of PEG of Low Molar Fraction and Molar Mass on the Molecular Dynamics and Crystallization of PLA-b-PEG-b-PLA Triblock Copolymers Envisaged for Medical Applications. *The Journal of Physical Chemistry B*, 129 (13), 3514-3528, 2025
- Alexis, F., Factors affecting the degradation and drug-release mechanism of poly(lactic acid) and poly[(lactic acid)-co-(glycolic acid)], *Polymer International*, 54 (1), 36–46, 2005.
- Arslan R., Akyol E., Dalkılıç A.S., Investigation of the usage of nano-Titanium dioxide Produced with Polyethylene glycol and Alginate additives as nanofluid, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 40 (1), 331-341, 2025.
- Ergene B., Ispartalı H., Karakılınc U., Impact behavior of PET-G parts produced by fused deposition modelling depending on layer height and test temperature, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38 (3), 1345-1359, 2023.
- Jedliński, Z., Kurcok, P., Walach, W., Janeczek, H., Radecka, I., Polymerization of lactones. 17. Synthesis of ethylene glycol-L-lactide block copolymers, *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 194 (6), 1681–1689, 1993.
- Wan, Y., Chen, W., Yang, J., Bei, J., Wang, S., Biodegradable poly(L-lactide)-poly(ethylene glycol) multiblock copolymer: synthesis and evaluation of cell affinity, *Biomaterials*, 24 (13), 2195–2203, 2003.
- Bikiaris, N. D., Klonos, P. A., Kyritsis, A., & Barmapalexis, P., Structural and thermodynamical investigation in triblock copolymers of polylactide and poly (ethylene glycol), PLA-b-PEG-b-PLA, envisaged for medical applications. *Materials Today Communications*, 38, 107799, 2024.
- Xiao, R. Z., Zeng, Z. W., Zhou, G. L., Wang, J. J., Li, F. Z., & Wang, A. M., Recent advances in PEG–PLA block copolymer nanoparticles. *International Journal of Nanomedicine*, 5, 1057–1065, 2010.
- Kubisa P, Lapienis G, Biela T. Star-shaped copolymers with PLA–PEG arms and their potential applications as biomedical materials. *Polymers for Advanced Technologies*, 32, 3857–3866, 2021.
- Ghasemi, R., Abdollahi, M., Emamgholi Zadeh, E. et al. mPEG-PLA and PLA-PEG-PLA nanoparticles as new carriers for delivery of recombinant human Growth Hormone (rhGH). *Sci Rep* 8, 9854. 2018.
- Ding, Y., Feng, W., Lu, B., Wang, P., Wang, G., Ji, J., PLA-PEG-PLA tri-block copolymers: Effective compatibilizers for promotion of the interfacial structure and mechanical properties of PLA/PBAT blends. *Polymer*, 146, 179-187, 2018.
- Li, S., Vert, M., Synthesis, characterization, and stereocomplex-induced gelation of block copolymers prepared by ring-opening polymerization of L(D)-lactide in the presence of poly(ethylene glycol), *Macromolecules*, 36 (21), 8008–8014, 2003.
- Auras, R. A., Lim, L. T., Selke, S. E., Tsuji, H., Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications, John Wiley and Sons, 2010.
- Leenslag, J. W., Pennings, A. J., Synthesis of high-molecular-weight poly(L-lactide) initiated with tin 2-ethylhexanoate, *Makromol. Chem.*, 188, 1809–1814, 1987.
- Libiszowski, J., Kowalski, A., Duda, A., Penczek, S., Kinetics and mechanism of cyclic esters polymerization initiated with covalent metal carboxylates. 5. End-group studies in the model ϵ -caprolactone and L,L-dilactide/Tin(II) and zinc octoate/butyl alcohol systems,

- Macromolecular Chemistry and Physics, 203 (10-11), 1694–1701, 2002.
25. Mazarro, R., Gracia, I., Rodríguez, J. F., Storti, G., Morbidelli, M., Kinetics of the ring-opening polymerization of D,L-lactide using zinc(II) octoate as catalyst, *Polymer International*, 61, 265–273, 2012.
26. Deng, X., Liu, Y., Yuan, M., Li, X., Liu, L., Jia, W. X., Preparation and characterization of poly-DL-lactide-poly(ethylene glycol) microspheres containing λ DNA, *Journal of Applied Polymer Science*, 86 (10), 2557–2566, 2002.
27. Tan, C. H., Ahmad, A., Anuar, F. H., Investigation of the synthesis of poly-D, L-lactide-co-poly(ethylene glycol) flexible thermoplastic, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 21 (2), 104–111, 2016.
28. Wu, Y., Li, L., Chen, S. et al. Synthesis, characterization, and crystallization behaviors of poly(D-lactic acid)-based triblock copolymer. *Sci Rep* 10, 3627, 2020.
29. Wang, Z. Y., Zhao, Y. M., Wang, F., Syntheses of poly(lactic acid)-poly(ethylene glycol) serial biodegradable polymer materials via direct melt polycondensation and their characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, 102 (1), 577–587, 2006.
30. Zhang, Y., Wang, X. L., Wang, Y. Z., Qu, M. H., Microwave-assisted single-step synthesis of poly(L-lactic acid)-poly(ethylene glycol) copolymers, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 46 (6), 631–635, 2009.
31. Li, G., Zhao, N., Bai, W., Chen, D. L., Xiong, C. D., Microwave-assisted ring-opening polymerization of poly(glycolic acid-co-lactic acid) copolymers, *e-Polymers*, 10 (1), 051, 2010.
32. Singla, P., Kaur, P., Mehta, R., Berek, D., Upadhyay, S. N., Ring-opening polymerization of lactide using microwave and conventional heating, *Procedia Chemistry*, 4, 179–185, 2012.
33. Xu, G., Chen, S., Yan, X., Yang, C., Chen, Z., Synthesis and hydrophilic performance of poly(lactic acid)-poly(ethylene glycol) block copolymers, *American Journal of Analytical Chemistry*, 7 (3), 299, 2016.
34. Baimark, Y., Rungseesantivanon, W., Prakymoramas, N., Synthesis of flexible poly(L-lactide)-b-poly(ethylene glycol)-b-poly(L-lactide) bioplastics by ring-opening polymerization in the presence of chain extender, *e-Polymers*, 20 (1), 423–429, 2020.
35. Gadowska-Gajadhur, A., Ruskowski, P., Biocompatible catalysts for lactide polymerization—Catalyst activity, racemization effect, and optimization of the polymerization based on design of experiments, *Organic Process Research and Development*, 24 (8), 1435–1442, 2020.
36. Guo, J., Liu, X., Liu, M., Han, M., Liu, Y., Ji, S., Effect of molecular weight of poly(ethylene glycol) on plasticization of poly(L-lactic acid), *Polymer*, 223, 123720, 2021.
37. Kricheldorf, H. R., Weidner, S. M., Syntheses of polylactides by means of tin catalysts, *Polymer Chemistry*, 13, 1618–1647, 2022.
38. Khattab, M., Abdel Hady, N., Dahman, Y., Green biodegradable polylactide-based polyurethane triblock copolymers reinforced with cellulose nanowhiskers, *Journal of Functional Biomaterials*, 14 (3), 118, 2023.
39. Punyodom, W., Limwanich, W., Meepowpan, P., Thapsukhon, B., Ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone initiated by tin(II) octoate/n-hexanol: DSC isoconversional kinetics analysis and polymer synthesis, *Designed Monomers and Polymers*, 24 (1), 89–97, 2021.
40. Wang, H. L., Zhang, Y., Tian, M., Zhai, L. F., Wei, Z., Shi, T. J., Preparation and degradability of poly(lactic acid)-poly(ethylene glycol)-poly(lactic acid)/SiO₂ hybrid material, *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 3985–3989, 2008.
41. Rashkov, I., Manolova, N., Li, S. M., Espartero, J. L., Vert, M., Synthesis, characterization, and hydrolytic degradation of PLA/PEO/PLA triblock copolymers with short poly(L-lactic acid) chains, *Macromolecules*, 29, 50–56, 1996.
42. Zhang, C., Liao, L., Gong, S., Microwave-assisted synthesis of PLLA–PEG–PLLA triblock copolymers, *Macromolecular Rapid Communications*, 28 (4), 422–427, 2007.