

Alifatik Ester-Eter Yapılı Yeni Makromonomerlerin Sentezi ve “Dolaylı Aşılama” Stratejisinde Kullanımı

Efkan ÇATIKER¹ , Temel ÖZTÜRK^{*2} 

Öz

Bu çalışmada, poli(akrilik asit-g-hidroksietil akrilat) (PAA-g-PHEA) ve poli(akrilik asit-g-hidroksipropil akrilat) (PAA-g-PHPA) aşı kopolimerlerinin serbest radikal polimerizasyonu (SRP) yöntemiyle sentezleri gerçekleştirildi. Bunun için ilk aşamada, 2-hidroksietil akrilat (HEA) ve 2-hidroksipropil akrilat (HPA) kullanılarak baz katalizli hidrojen transfer polimerizasyonu (HTP) metoduyla sırasıyla poli(2-hidroksietil akrilat) (PHEA) ve poli(2-hidroksipropil akrilat) (PHPA) elde edildi. Elde edilen bu yapılar zincir uçlarında vinil grupları barındırdığından ikinci aşamada makromonomer olarak kullanıldılar. Bu aşamada “dolaylı aşılama” (“grafting through”) yaklaşımı ile akrilik asit ve bu makromonomerlerin ayrı ayrı serbest radikal polimerizasyonuna (SRP) uğratılmasıyla PAA-g-PHEA ve PAA-g-PHPA aşı kopolimeri elde edildi. Sentezlenen her iki ürünün yapısal ve termal karakterizasyonu en temel spektroskopik ve termal analiz yöntemlerinden olan ¹H-NMR, FT-IR ve TGA yöntemleri ile sağlandı. SRP verimlerinin neredeyse %100 olması, nihai ürünlerin ¹H-NMR spektrumlarında vinil uç grubuna ait sinyallerin olmaması ve TGA termogramlarında her iki bileşene ait kütle kayıp yüzdesinin neredeyse eşit olması uygulanan sentez stratejisinin başarısını ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Serbest radikal polimerizasyonu, Hidrojen transfer polimerizasyonu, Aşı kopolimer, “Dolaylı aşılama” stratejisi, Makromonomer.

Synthesis of Novel Macromonomers with Aliphatic Ester-ether Backbone and Their Use in “Grafting Through” Strategy

Abstract

In this study, poly(acrylic acid-g-hydroxyethyl acrylate) (PAA-g-PHEA) and poly(acrylic acid-g-hydroxypropyl acrylate) (PAA-g-PHPA) graft copolymers were synthesized by the free-radical polymerization (SRP) method. For this, in the first step, poly(2-hydroxyethyl acrylate) (PHEA) and poly(2-hydroxypropyl acrylate) (PHPA) were obtained by base-catalyzed hydrogen transfer polymerization (HTP) method using 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) and 2-hydroxypropyl acrylate (HPA) as monomers, respectively. Since these obtained structures contained vinyl groups at the chain ends, they were used as macromonomers in the second stage. At this stage, PAA-g-PHEA and PAA-g-PHPA graft copolymers were obtained by subjecting acrylic acid and these macromonomers separately to free radical polymerization (SRP) with the “grafting through” approach. Structural and thermal characterization of both synthesized products was achieved by ¹H-NMR, FT-IR, and TGA methods, which are among the most basic spectroscopic and thermal analysis methods. The fact that SRP yields are almost 100%, there are no signals of the vinyl end-group in the ¹H-NMR spectra of the final products, and the mass loss values of both components are almost equal in the TGA thermograms reveal the success of the applied synthesis strategy.

Keywords: Free radical polymerization, Hydrogen transfer polymerization, Graft copolymer, “Grafting through” strategy, Macromonomer.

¹Ordu University, Department of Chemistry, Ordu, Turkey, ecatiker@gmail.com

²Giresun University, Department of Chemistry, Giresun, Turkey, temel.ozturk@giresun.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 29.04.2024

Kabul/Accepted: 18.07.2024

Yayın/Published: 15.09.2024

1. Giriş

Kopolimerler, kendilerini oluşturan bileşenlerin bazı özelliklerin taşıyabildikleri için polimer bilimi ve teknolojisinde sentez ve uygulama bakımından büyük önem taşımaktadırlar (Saegusa ve ark., 1975; Çatıker ve ark., 2019; Savaş ve ark., 2021a). Endüstriyel ve biyoteknolojik uygulamalarda önemli bir kopolimer türü olan aş kopolimerlerin eldesi sentetik kimyada başlıca araştırma alanlarındadır (Öztürk ve Türkoğlu, 2022; Savaş ve Öztürk, 2023; Savaş ve Öztürk, 2020; Öztürk ve Cavicchi, 2018; Dag ve ark., 2012). İyi tanımlanmış aş kopolimerlerin sentezinde üç strateji çok yaygın olarak kullanılır: “Üzerinde aşılama” (“grafting to”), “doğrudan aşılama” (“grafting from”) ve “dolaylı aşılama” (“grafting through”) (Macchione ve ark., 2018). “Dolaylı aşılama” stratejisi, iki aşamalı sentez gerektirmesine rağmen iyi tanımlanmış yan zincirlere sahip bir aş kopolimeri sentezlemenin en temel yoludur. Bu stratejinin kullanıldığı birçok aş kopolimer sentezi literatürde mevcuttur (Savaş ve ark., 2021b; Çolakoğlu ve ark., 2022; Savaş ve ark., 2022; Martinez ve ark., 2020; Cho ve ark., 2015; Neugebauer ve ark., 2006). Makrobaşlatıcılar, makromonomerler ve telekhelik makromonomerler yeni moleküler mimariler ve dolayısıyla spesifik özellikler yaratmak için kullanılan çok yönlü araçlardır (Hazer ve ark., 1989; Hazer, 1992; Hazer ve ark., 1994; Asan ve ark., 2023). Hidrojen transfer polimerizasyonu (HTP) için şart olan gevşek proton(lar)a sahip vinil monomerlerin gerekmesi (Iwamura ve ark., 2019; Çatıker ve ark., 2018) ve oluşan polimerlerin genellikle oligomer düzeyinde kalması yöntemin en önemli dezavantajıdır. Ancak, HTP kuvvetli baz ile başlatıldığında başlama basamağında vinil grubunun korunmasından kaynaklı olarak vinil uçlu makromonomerlerin elde edilmesi yönetime önem kazandırmıştır (Savaş ve ark., 2021b; Çatıker ve ark., 2018; Savaş ve ark., 2022). Ayrıca, bu makromonomerler vinil uçlarının fonksiyonlandırılması sonrasında da makrobaşlatıcı rolü alabilmektedirler (Çatıker ve ark., 2019; Savaş ve ark., 2021a). Serbest radikal polimerizasyonu (SRP), eskiden beri iyi bilinen bir polimerizasyon yöntemidir ve günümüzde hem endüstride hem de akademik çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Çolakoğlu ve ark., 2022). SRP azo, peroksi ve hidroperoksi başlatıcılar kullanılarak su, organik çözücü veya çözücüsüz olarak birçok monomere uygulanarak karbon iskeletine sahip yüksek termal dayanıma sahip sayısız polimerin sentezinde kullanılmıştır.

Bu çalışmada, akrilik asit gibi akademik araştırmalarda en sık kullanılan monomerlerden biri özellikle seçilerek ticari öneme sahip olan poli(akrilik asit)’in türevi sayılabilecek poli(akrilik asit-g-hidroksietil akrilat) (PAA-g-PHEA) ve poli(akrilik asit-g-hidroksipropil akrilat) (PAA-g-PHPA) aş kopolimerlerinin eldesi “dolaylı aşılama” stratejisi ve SRP yönteminin birlikte kullanımıyla gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Eşit kütlelerde alınan monomer (AA) ve makromonomerin (HEA ve HPA) yüksek verimde aş kopolimerler verebilmesi hedeflenmiştir. Böylece sentezde kullanılacak makromonomerin türüne ve miktarına bağlı olarak farklı fiziksel, kimyasal, mekanik ve termal

özelliklere sahip poli(akrilik asit) türevlerinin sentezinin sağlanabileceği gösterilmiş olacaktır. Poli(akrilik asit) omurgasına asılı olarak bu türden alifatik ester eter segmentlerinin bulunduğu aşırı kopolimer yapısı bilindiği kadarıyla daha önce rapor edilmemiştir. Bu yapılan çalışmadan elde edilecek sonuçların önemini daha da arttırmaktadır. ¹H-NMR, FT-IR ve TGA yöntemleri elde edilen her iki aşırı kopolimerin oluşumunu kanıtlamaya yeterli olmuştur.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kimyasallar

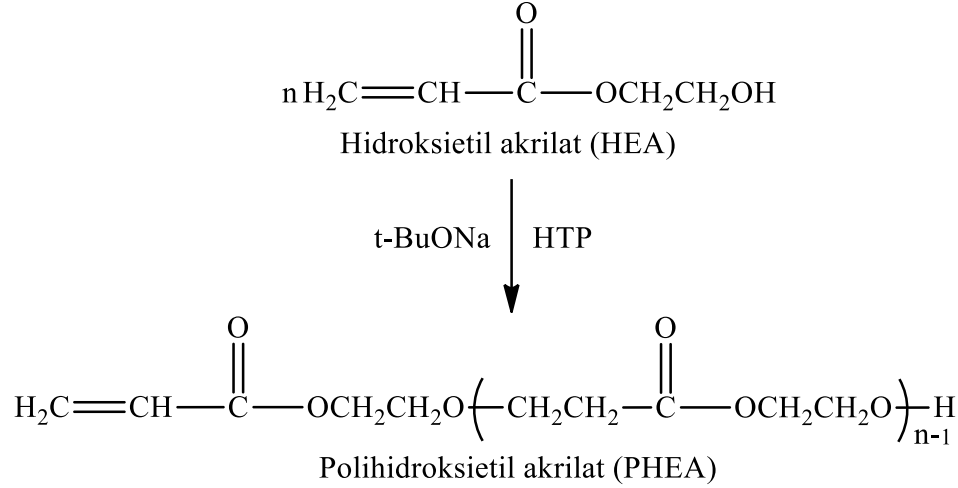
2-hidroksietil akrilat (Sigma-Aldrich, %96), 2-hidroksipropil akrilat (Sigma-Aldrich, %95), kloroform (Aros Organics, %99.8), dietil eter (Thermo Scientific, %99.5), sodyum tersiyer bütoksit (Aldrich, %97) ve susuz sodyum sülfat (Acros Organics, %99+) ticari olarak elde edildi ve olduğu gibi kullanıldı. 1,4-diokzan (Sigma-Aldrich) destile edildi, kurutuldu, sieve üzerinde depolandı. Akriklik asit (Sigma-Aldrich, %99) inhibitör uzaklaştırılması için nötral alümina kolondan geçirildi.

2.2. Cihazlar

ATR modülüne sahip FT-IR spektrometresi cihazı, Shimadzu IRaffinity1 model olup 600-4000 cm⁻¹ bant aralığında 32 taramayla spektrumlar kaydedilmesi için kullanıldı. ¹H-NMR spektrumları, Bruker Ultra Shield Plus, Ultra long hold time 400 MHz ile çözücü olarak D₂O kullanılarak elde edildi. TA Instruments Q600 TGA cihazı ile azot akışı altında 15 °C/dk. ısıtma hızı ile 25 °C' den 500 °C' ye ısıtılarak örneklerin termogramları kaydedildi.

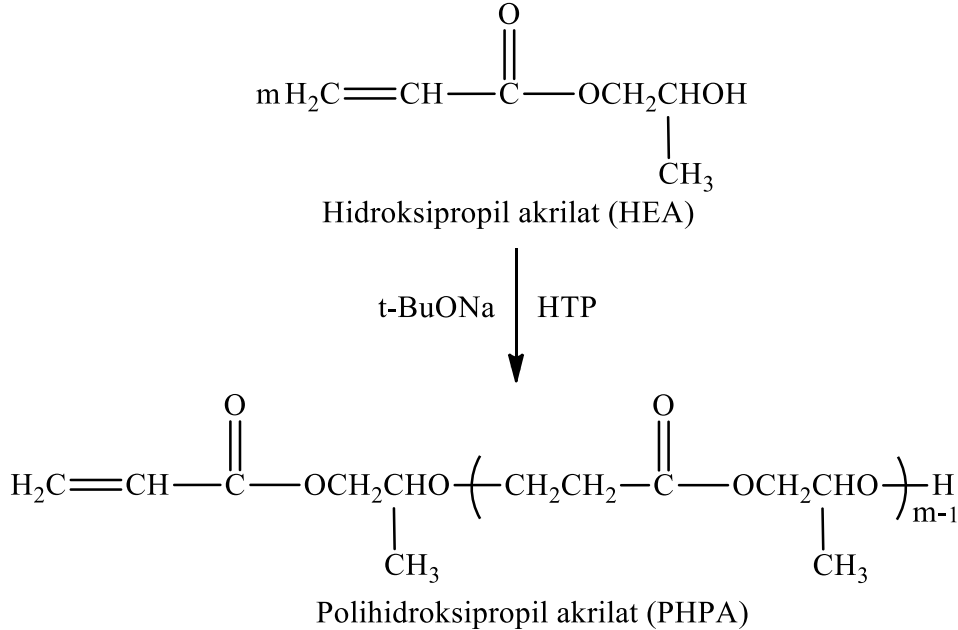
2.3. PHEA ve PHPA Makromonomerlerinin Hidrojen-Transfer Polimerizasyonu (HTP) Yöntemiyle Sentezi

2-hidroksietil akrilatın (HEA) HTP yöntemi kullanılarak polimerizasyonu literatür (Saegusa ve ark., 1975) bilgileri ışığında ancak küçük değişiklikler yapılarak gerçekleştirildi. Bunun için 2-hidroksietil akrilat (0.200 mol) ve sodyum tersiyer bütoksit (0.010 mol) Schlenk tekniği kullanılarak 10 mL kapasiteli Schlenk kabına aktarıldı. 50 °C de 2 gün süren reaksiyon sonunda elde edilen vizkoz çözelti 3 mL kloroform ile seyreltildi. 2 mL su ile iki defa ekstraksiyon yapılarak monomer ve başlatıcı kalıntıları uzaklaştırıldıktan sonra sodyum sülfat üzerinde kurutulan polimer çözeltisi soğuk 25 mL dietil eter üzerine yavaşça aktarılarak PHEA diye adlandırdığımız kimyasal formülasyonu Şema 1'de verilen oligomerik vinil uçlu ürün izole edildi (verim: %94.3).



Şema 1. Polihidroksietil akrilat makromonomerinin HTP yöntemiyle sentezi.

PHPA makromonomeri yukarıda PHEA için verilen sentez protokolü ile HTP yöntemi üzerinden gerçekleştirildi. Ancak, reaksiyon süresi 4 gün olarak uzatıldı. Polimer izolasyonu için PHEA için uygulanan işlemler uygulandı (verim: 91.8). Şema 2’de PHPA’nın sentez rotası gösterilmektedir.

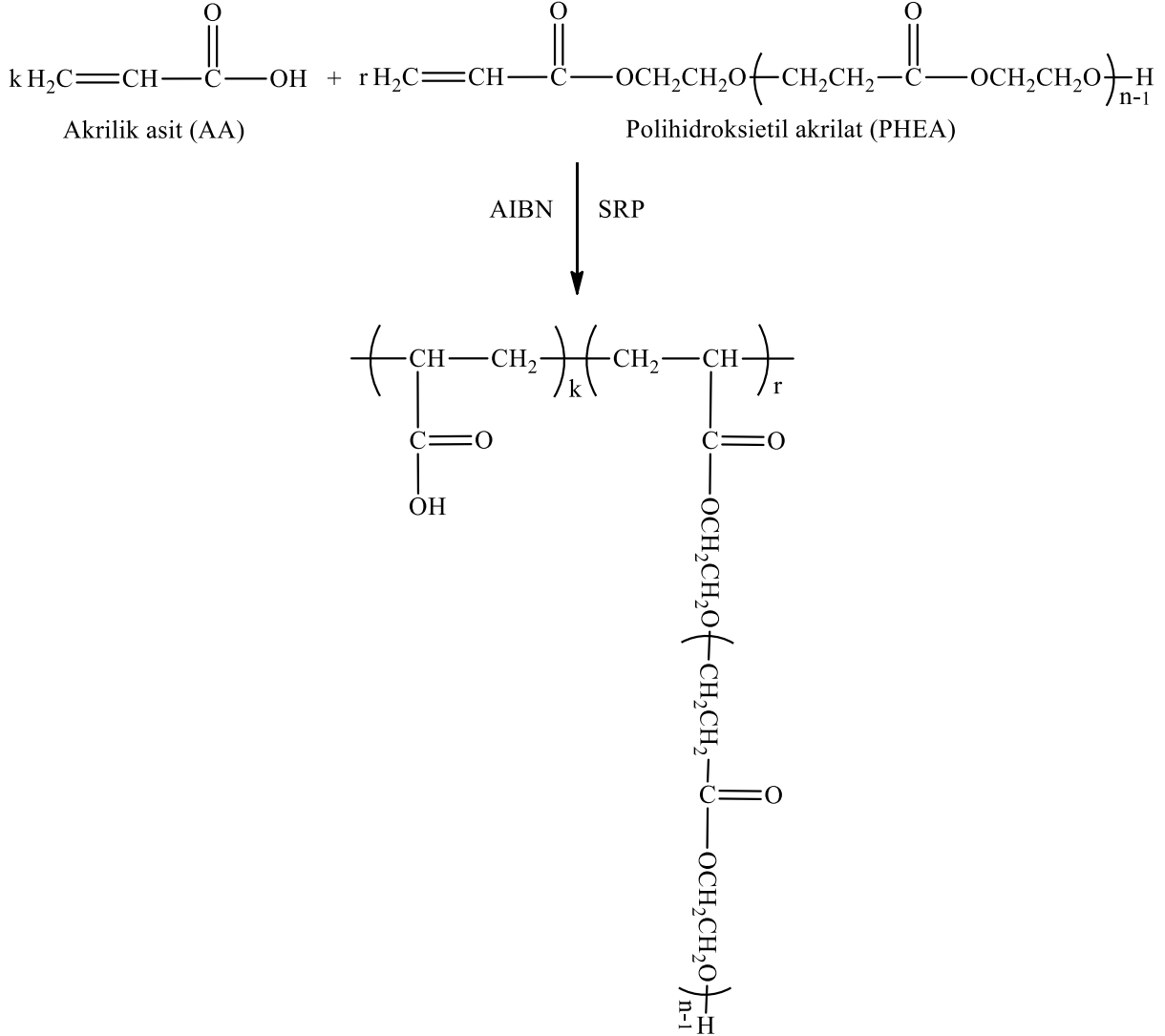


Şema 2. Polihidroksipropil akrilat makromonomerinin HTP yöntemiyle sentezi.

2.4. Poli(akrilik asit-g-hidroksietil akrilat) Aşı Kopolimerinin “Dolaylı Aşılama” Stratejisi ve Serbest Radikal Polimerizasyonu Yöntemiyle Sentezi

Şema 3’de poli(akrilik asit-g-hidroksietil akrilat) (PAA-g-PHEA) aşı kopolimerinin sentezi görülmektedir. 1.00 g akrilik asit, 1.00 g PHEA, 5.1 mg AIBN ve 4 mL 1,4-diokzan 10 mL kapasiteli

balon içerisine eklendi. Kauçuk septa ile kapatıldıktan sonra 15 dakika süre ile argon gazı ile yıkandı. 70 °C de yağ banyosunda manyetik karıştırıcı ile gece boyunca karıştırıldı. Tamamen jelleşen reaksiyon karışımı metanol ile yıkandıktan sonra süzülde ve vakumda kurutuldu (verim: %98.0).



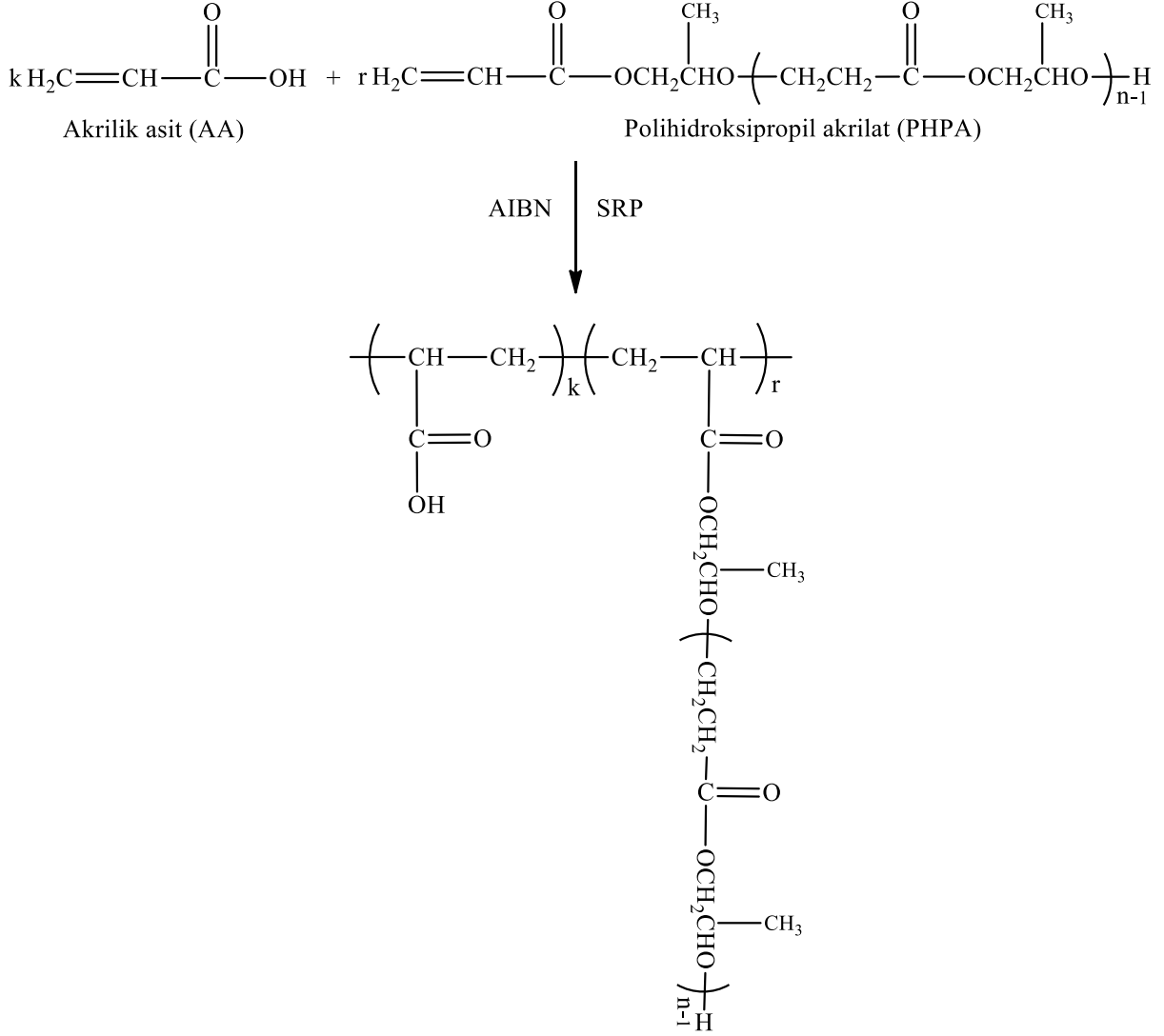
Poli(akrilik asit-g-hidroksietil akrilat) kopolimeri

Şema 3. Poli(akrilik asit-g-hidroksietil akrilat) aşı kopolimerinin “dolaylı aşılama” stratejisi kullanarak serbest radikal polimerizasyonu yöntemiyle sentezi.

2.5. Poli(akrilik asit-g-hidroksipropil akrilat) Aşı Kopolimerinin “Dolaylı Aşılama” Stratejisi ve Serbest Radikal Polimerizasyonu Yöntemiyle Sentezi

Şema 4’de poli(akrilik asit-g-hidroksipropil akrilat) (PAA-g-PHPA) aşı kopolimerinin sentez rotası görülmektedir. 1.00 g akrilik asit, 1.00 g PHPA, 5.0 mg AIBN ve 4 mL 1,4-diokzan 10 mL kapasiteli balon içerisine eklendi. Kauçuk septa ile kapatıldıktan sonra 15 dakika süre ile argon gazı ile yıkandı. 70 °C de yağ banyosunda manyetik karıştırıcı ile gece boyunca karıştırıldı. Tamamen

jelleşen reaksiyon karışımı metanol ile yıkandıktan sonra süzülde ve vakumda kurutuldu (verim: %96.7).



Poli(akrilik asit-g-hidroksipropil akrilat) kopolimeri

Şema 4. Poli(akrilik asit-g-hidroksipropil akrilat) aşırı kopolimerinin “dolaylı aşılama” stratejisi kullanarak serbest radikal polimerizasyonu yöntemiyle sentezi.

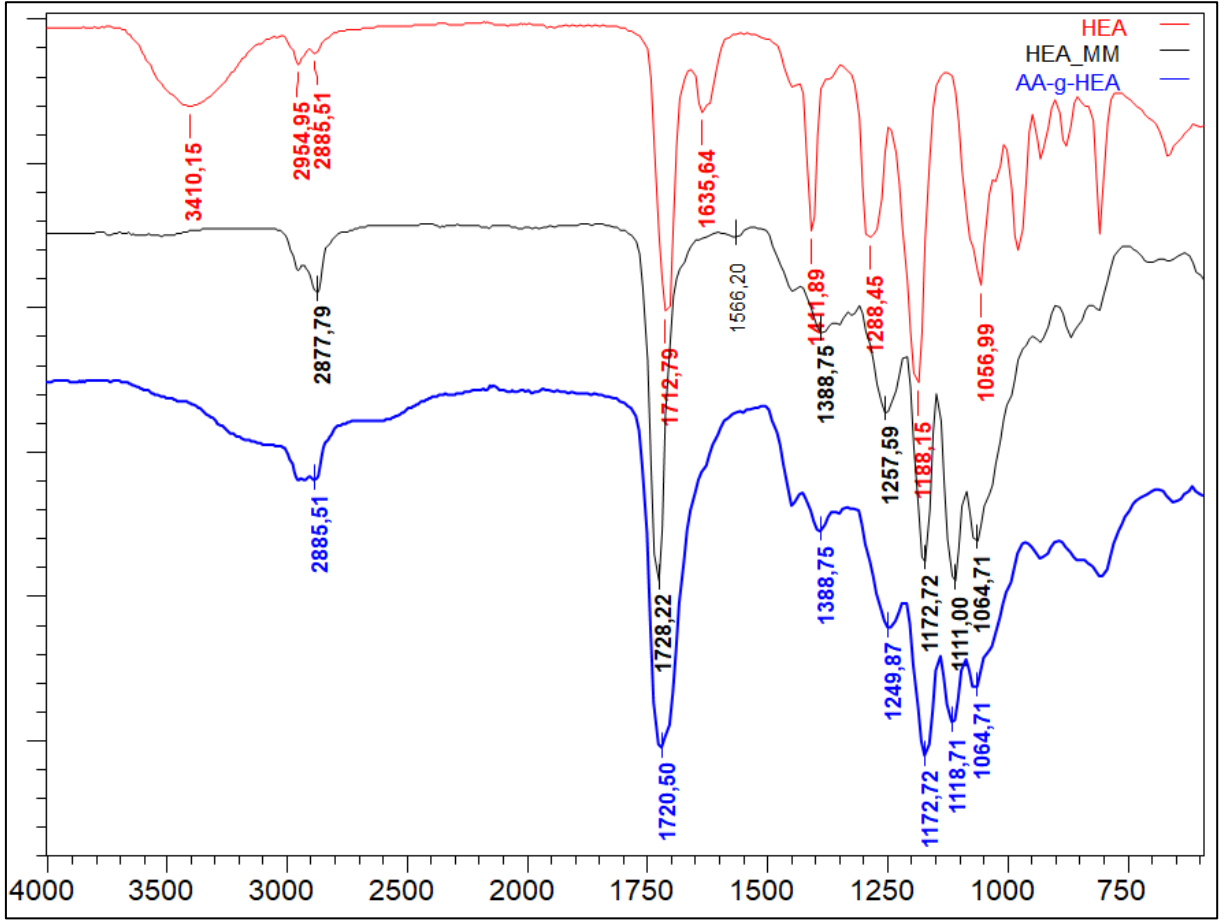
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. PHEA Makromonomerinin ve PAA-g-PHEA Aşırı Kopolimerinin Sentezi

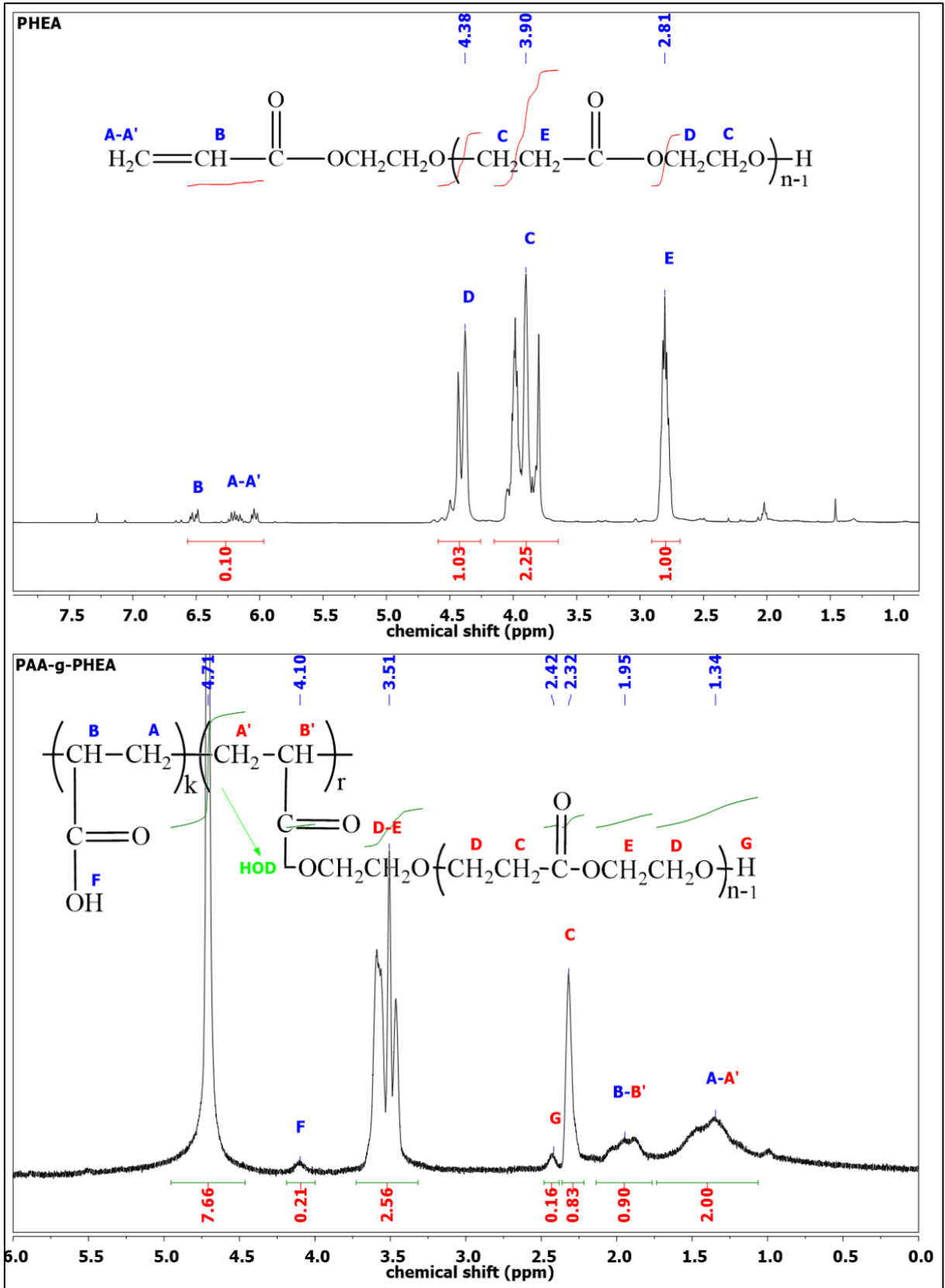
Sentezlenen PHEA ve monomerin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması HTP'nin başarısını benzer şekilde PHEA ve PAA-g-PHEA'nın FTIR spektrumlarının karşılaştırması da “dolaylı aşılama” stratejisinin başarısını teyit etmek için yapıldı. Şekil 1’de HEA, PHEA ve PAA-g-HEA’ya ait spektrumlar verilmektedir. HEA’nın FT-IR spektrumunda 3410 cm⁻¹’de O-H, 1712 cm⁻¹’de C=O, 1635 cm⁻¹’de C=C ve 1056 cm⁻¹’de eterik O-C gruplarının pikleri görülmektedir. PHEA’nın FT-IR

spektrumunda 1728 cm^{-1} 'de C=O, ve 1111 cm^{-1} 'de eterik O-C gruplarının pikleri görülmesine rağmen monomer spektrumunda varolan 3410 cm^{-1} (O-H) ve 1635 cm^{-1} (C=C) deki bantlar neredeyse kaybolmuştur. Bu tespit monomerin dönüştüğünü göstermektedir. PAA-g-PHEA aşılı kopolimerinin FT-IR spektrumunda yaklaşık 3550 cm^{-1} 'den başlayan ve 2600 cm^{-1} 'e kadar uzanan yayvan bant karboksilik asit O-H gerilmesine yani akrilik asit birimine yorulur. 1720 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan ve şiddetli C=O bandı ise örnekte birden fazla türde (hem PHEA hem PAA) karbonil titreşimi olduğuna yorulabilir.

PHEA ve PAA-g-PHEA aşılı kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları “dolaylı aşılama” stratejisinin başarısını ortaya daha net koymak için Şekil 2’de bir arada verilmiştir. PHEA’nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, polimer yapısında bulunan manyetik farklı protonlar (A, A’, B, C, D ve E) ve bunların karşılık geldiği pikler gösterilmiştir. Piklerin şiddeti, kimyasal kayma değerleri ve şekilleri (yarılmaları) kimyasal yapıdan beklendiği gibi gözlenmiştir. En önemli gözlem $6.00\text{-}6.50\text{ ppm}$ arasında CH=CH₂ (vinil) protonlarına karşılık gelen pik grubudur. Bu pik grubu mevcut yapının ucu vinil olan bir makromonomer olduğunu tartışmasız ortaya koymaktadır. PAA-g-PHEA aşılı kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda hem PHEA hem de PAA birimlerine ait kimyasal kayma değerleri ve şiddetleri önerilen yapıyla tutarlı pikler gözlenmiş ve işaretlenmiştir. Akrilik asit birimindeki asit protonunun sinyalinin çok düşük çıkmasının nedeni çözücünün D₂O olması ve asidik protonlarla yer değiştirmesidir. Bu nedenle de 4.71 ppm de HOD piki çıkmıştır. Bu spektrumda en önemli nokta ise $6.00\text{-}6.50\text{ ppm}$ aralığında vinil protonlarına ait piklerin olmayışıdır. Bu, PHEA makromonomerlerinin polimerizasyona dâhil olduğunu göstermektedir.

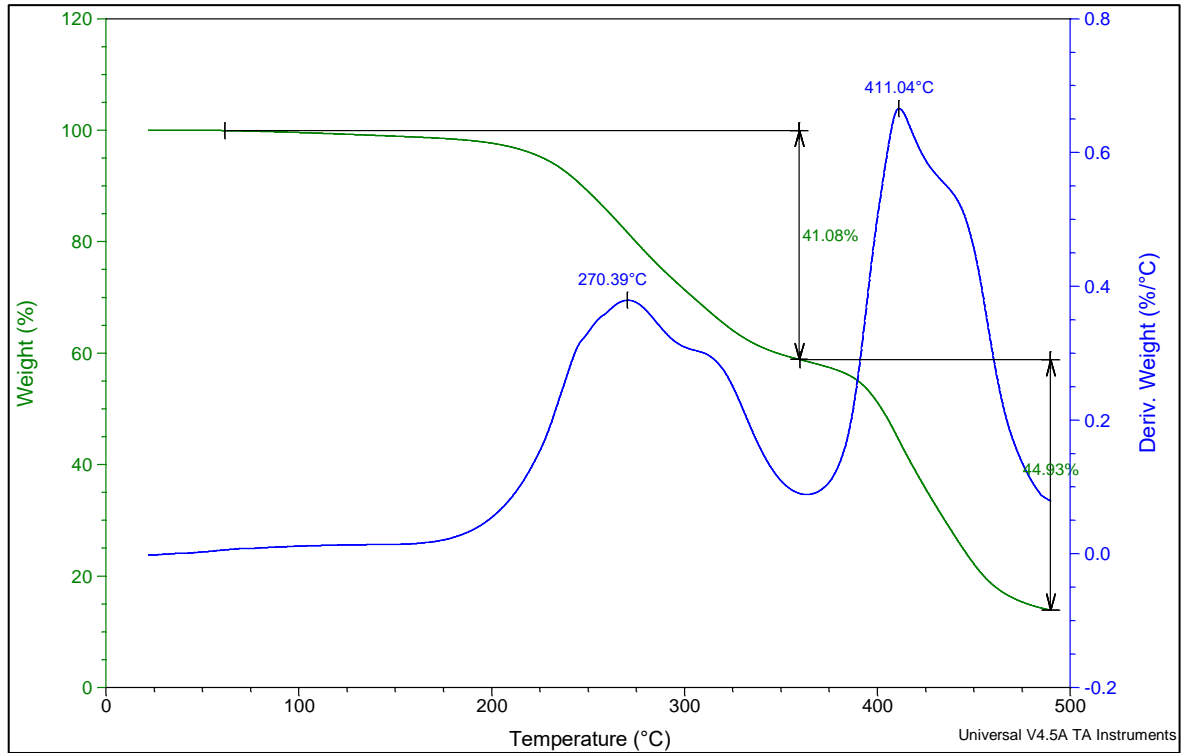


Şekil 1. Hidroksietil akrilat (HEA), polihidroksietil akrilat (PHEA) ve poli(akrilik asit-g-hidroksietil akrilat) (PAA-g-PHEA) aşılı kopolimerinin FT-IR spektrumları.



PAA-g-PHEA aşı kopolimerinin TGA diagramı Şekil 3’de verilmektedir. Türevi alınmış termogram PAA-g-PHEA aşı kopolimerinin termal bozunmasının beklendiği gibi çok basamakta gerçekleştiğini göstermektedir. PAA’in iki aşamada (278 °C ve 422 °C) termal bozunmaya uğradığı

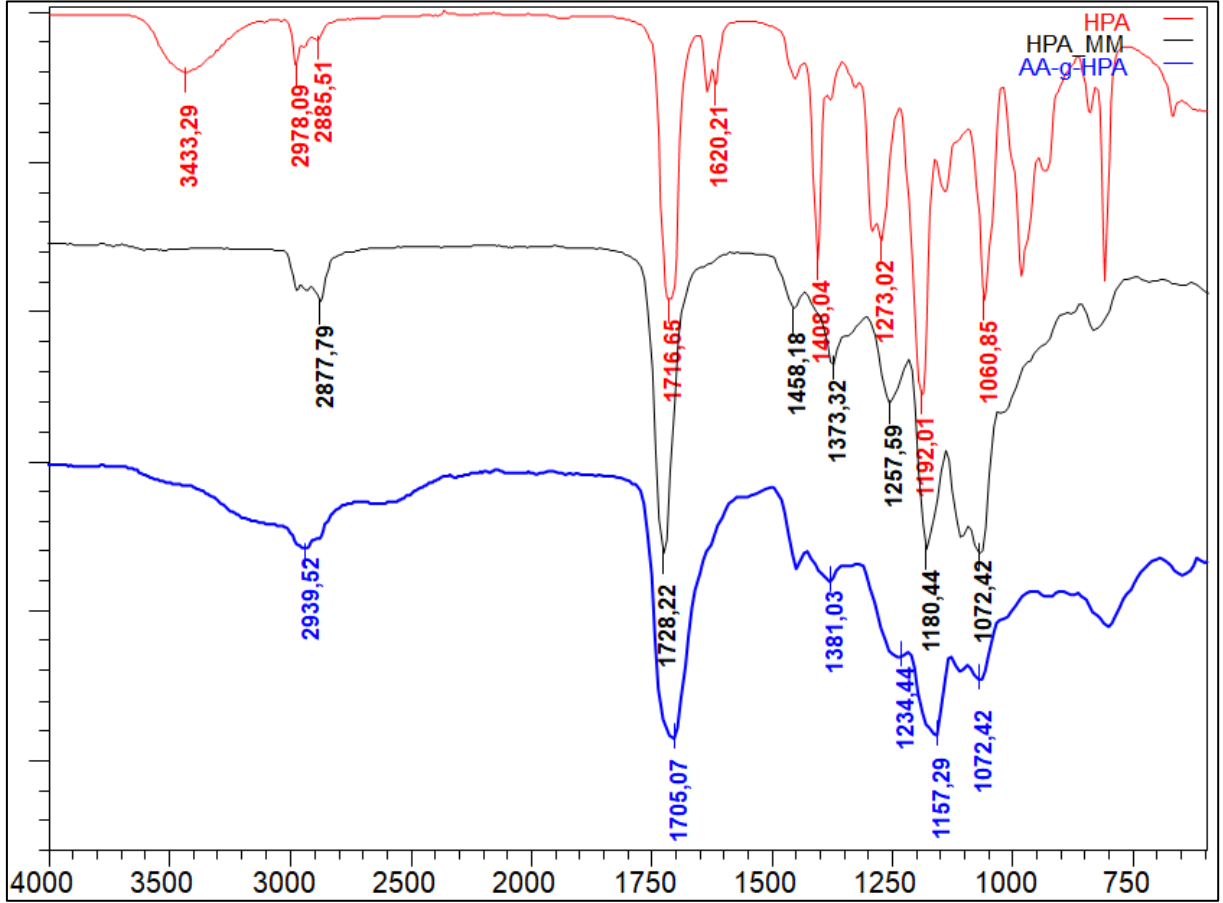
bilinmektedir (Beyler Çiğil ve ark., 2022). Yaklaşık 200 °C de başlayıp 350-400 °C de sonlanan ve iki aşamada olduğu görülen bozunmanın küçük bir kısmının akrilik asit birimlerindeki karboksil gruplarının kopmasına karşılık geldiği geri kalanının da HEA dallarının kopmasına karşılık geldiği düşünülebilir. Bu aşamada HEA dallarının rastgele koptuğu o nedenle de yayvan bir bant gözlenmesine sebep olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca toplam kütlenin neredeyse yarısının azalması beklenen bir sonuçtur. 350-400 °C de başlayıp 500 °C sıcaklığa kadar devam eden (bozunma hızının maksimum olduğu sıcaklık 411 °C) ikinci kısımda ise omurganın parçalanmasına karşılık gelmesi ve toplam kütlenin yaklaşık yarısına karşılık gelmesi de beklenen bir sonuçtur.



Şekil 3. Poli(akrilik asit-g-hidroksipropil akrilat) (PAA-g-PHEA) aşı kopolimerinin TGA diagramı.

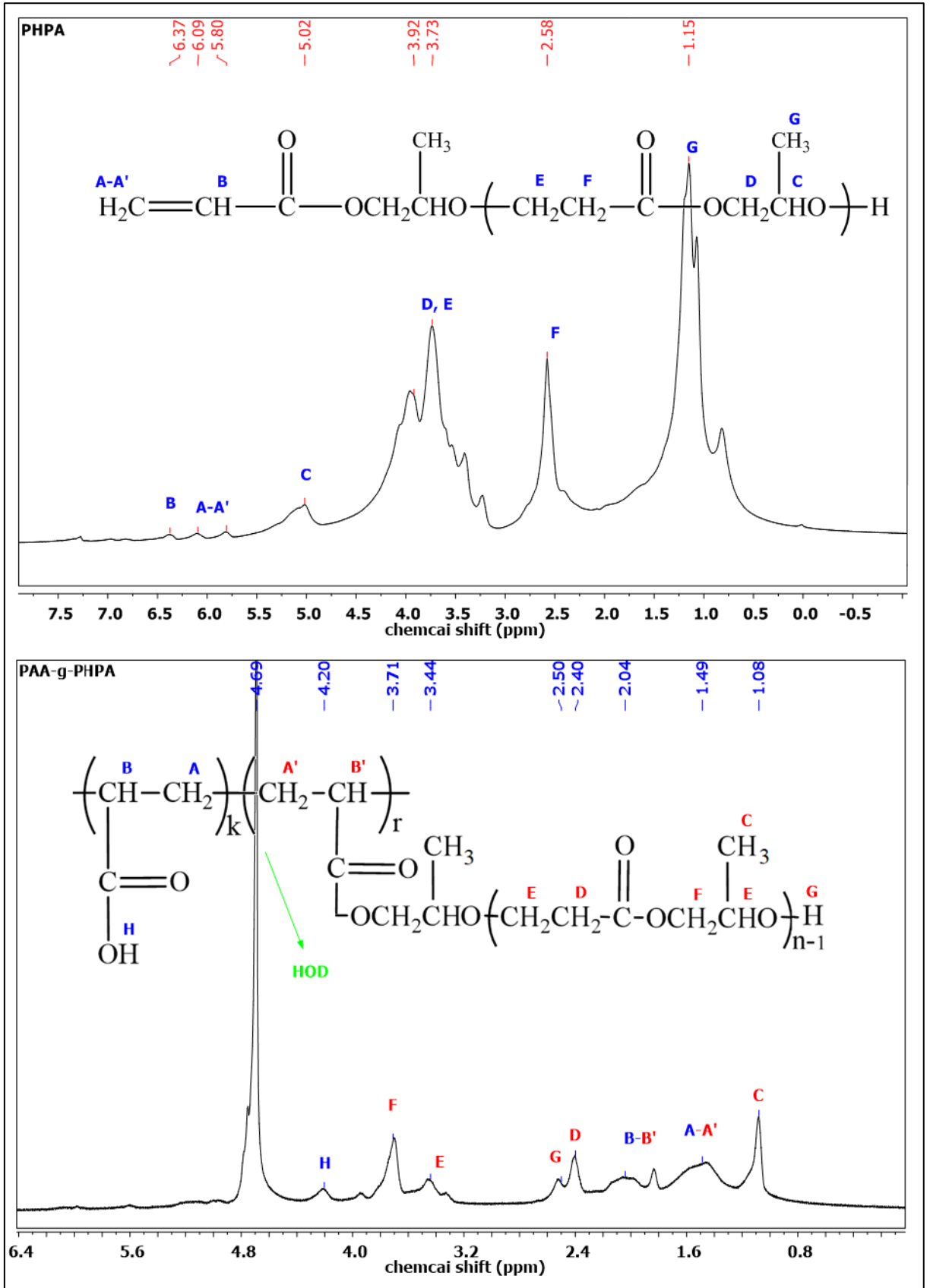
3.2. PHPA Makromonomerinin ve PAA-g-PHPA Aşı Kopolimerinin Sentezi

HPA, PHPA ve PAA-g-PHPA aşı kopolimerinin FT-IR spektrumları Şekil 4'de görülmektedir. HPA'nın FT-IR spektrumunda karakteristik 3433 cm^{-1} 'de O-H, 1716 cm^{-1} 'de C=O ve 1620 cm^{-1} 'de C=C bantları göze çarpmaktadır. PHPA'nın FT-IR spektrumunda ise 1728 cm^{-1} 'de C=O gözlenmesine rağmen O-H ve C=C bantlarının olmaması monomerin dönüşümünü göstermektedir. PAA-g-PHEA aşı kopolimerinin FT-IR spektrumunda 3600 cm^{-1} den başlayan ve 2600 cm^{-1} 'e kadar uzanan yayvan bant karboksilik asit O-H bandıdır. PAA-g-PHEA polimerinin FT-IR spektrumunda olduğu gibi PAA-g-PHPA spektrumunda da C=O bandı yapıda iki farklı karbonil (AA ve HPA karbonilleri) olmasından kaynaklı olarak yayvan çıkmıştır.



Şekil 4. Hidroksipropil akrilat (HPA), polihidroksipropil akrilat (PHPA) ve poli(akrilik asit-g-hidroksipropil akrilat) (PAA-g-PHPA) aşılı kopolimerinin FT-IR spektrumları.

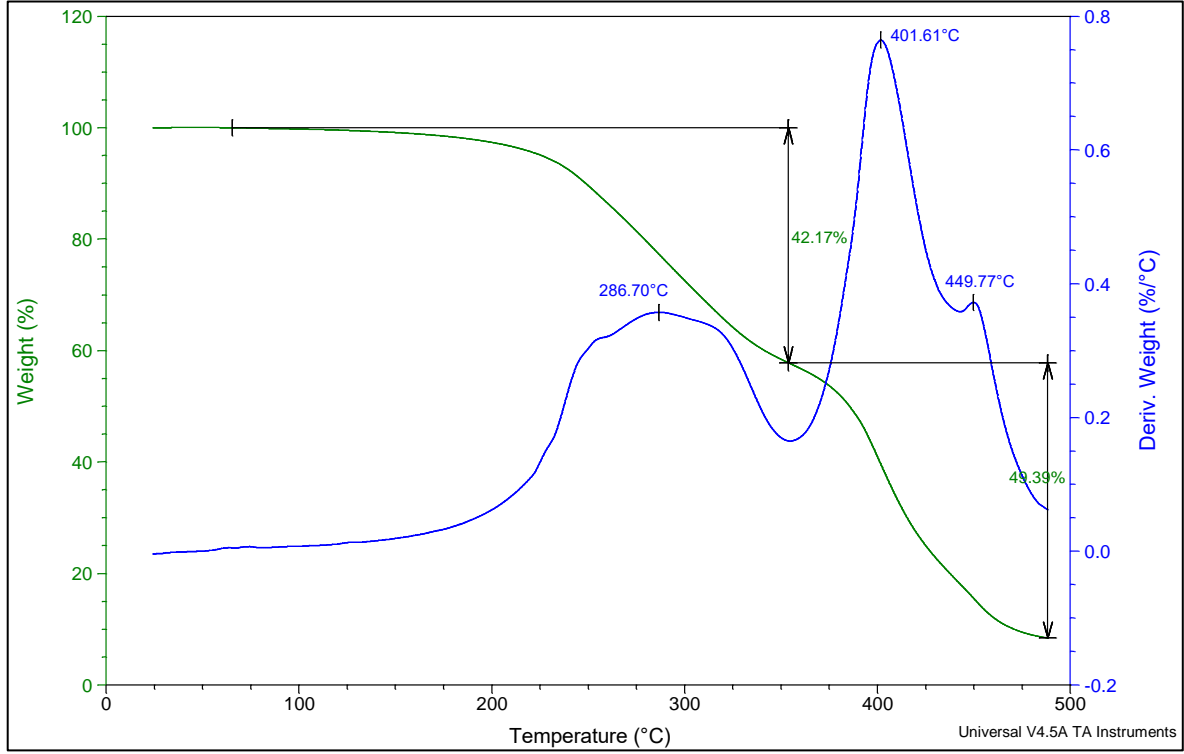
PHPA ve PAA-g-PHPA aşılı kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 5’de verilmektedir. PHPA’nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, 6.00-6.50 ppm arasında çıkan küçük pikler makromonomer oluşumunu göstermektedir. Diğer pikler şiddetleri ve kimyasal kayma değerleri incelendiğinde PHPA yapısını teyit etmektedir. PAA-g-PHPA aşılı kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, AA ve HPA birimlerinden gelen bütün proton türlerine karşılık gelen pikler spektrum üzerinde verilmiştir. Piklerin sayısı, kimyasal kayma değerleri ve şiddetleri önerilen yapıya tamamen uygun görünmektedir. PHPA spektrumunda vinil protonlarına yorulan piklerin burada gözlenmemesi PHPA’nın SRP ye iştirak ettiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 5. PHPA ve PAA-g-PHPA aşı kopolimerinin ^1H -NMR spektrumları.

PAA-g-PHPA aşı kopolimerinin TGA diagramı Şekil 6’da verilmektedir. Türev bozunma eğrisi incelendiğinde bozunmanın çok aşamalı olduğu görünmektedir. Yukarıda bahsedildiği gibi PAA homo polimeri iki aşamada bozunmaktadır. İlk aşamada karboksil grupları kopmaktadır. 200-350 °C

aralığında (287 °C merkezli) meydana gelen kütle kaybının bir kısmı karboksil kopmasına ve HPA dallarının parçalanmasına yorulmuştur. 350 °C’de başlayıp 500 °C’ye kadar devam eden süreçte ise bağıl olarak daha kararlı olan karbon-karbon temelli omurga parçalanarak kütle kaybına sebep olmuştur. Asılı grupların kopması ve omurganın parçalanması süreçlerinde meydana gelen kütle kayıplarının neredeyse eşit olması beklenen bir sonuçtur.



Şekil 6. Poli(akrilik asit-g-hidroksipropil akrilat) (PAA-g-PHPA) aşısı kopolimerinin TGA diagramı.

4. Sonuçlar

HEA ve HPA'nın HTP'unun düşük mol kütleli alifatik poliester-eterler verdiği bilinmektedir. Ancak, bu oligomerik yapıların zincir uçlarındaki vinil gruplarının reaktivitesinin “dolaylı aşılama” stratejisi içerisinde yer alacak şekilde kullanılması yoluyla yeni aşısı kopolimer sentezinde kullanıldığı çalışma bulunmamaktadır. Yapılan çalışmayla poli(akrilik asit) türevi niteliğindeki PAA-g-PHEA ve PAA-g-PHPA aşısı kopolimeri SRP yöntemiyle sentezi hedeflenmiştir. Spektroskopik ve termal analizler (¹H-NMR, FT-IR ve TGA) eşit kütlelerde monomer (AA) ve makromonomer (PHEA ve PHPA) kullanılarak elde edilen her iki aşısı kopolimerin yüksek verimde ve her iki bileşeni yaklaşık olarak eşit içerecek şekilde sentezlenebildiğini ortaya koymaktadır. Bu durumda bu yaklaşımla, kullanılan monomer türü, makromonomer türü, oranı ve uzunluğu değiştirilerek özellikleri ayarlanabilir aşısı kopolimerler sentezlenebileceği anlaşılmaktadır.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Asan, N., Öztürk, T., Hazer B. (2023). Ters atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi ile polietilen glikol ve polimetil metakrilat içeren çok dallı ya da çapraz bağlı kopolimerlerin sentezi ve karakterizasyonu. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 13, 1874-1893.
- Beyler Çiğil, A., Şen, F., Birtane, H. Kahraman, M. Z. (2022). Covalently bonded nanosilver-hydroxyethyl cellulose/polyacrylic acid/sorbitol hybrid matrix: thermal, morphological and antibacterial properties. *Polymer Bulletin*, 79, 11353-11368.
- Cho, H. Y., Krys, P., Szcześniak, K., Schroeder, H., Park, S., Jurga, S., Buback, M., Matyjaszewski, K. (2015). Synthesis of poly(OEOMA) using macromonomers via “grafting-through” ATRP. *Macromolecules*, 48, 6385-6395.
- Çatıker, E., Güven, O., Salih, B. (2018). Novel hydrophobic macromonomers for potential amphiphilic block copolymers. *Polymer Bulletin*, 75, 47-60.
- Çatıker, E., Meyvacı, E., Atakay, M., Salih, B., Öztürk, T. (2019). Synthesis and characterization of amphiphilic triblock copolymers including β -alanine/ α -methyl- β -alanine and ethylene glycol by “click” chemistry. *Polymer Bulletin*, 76, 2113-2128.
- Çolakoğlu, G. N., Çatıker, E., Öztürk, T., Meyvacı, E. (2022). Synthesis and characterization of brush-type poly β -alanine-grafted polymethyl methacrylate using "grafting through" method, *Chemical Papers*, 76, 869-878.
- Dag, A., Aydın, M., Durmaz, H., Hizal, G., Tunca, U. (2012). Various polycarbonate graft copolymers via Diels-Alder click reaction. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50, 4476-4483.
- Hazer, B., (1992). New macromonomeric initiators (macro-inimers). II. gelation in the bulk polymerization of styrene with macroinimers. *Die Makromolekulare Chemie*, 193, 1081-1086.
- Hazer, B., Ayas, A., Beşirli, N., Saltek, N., Baysal, B. M. (1989). Preparation of ABCBA-type block copolymers by use of macro-initiators containing peroxy and azo groups. *Die Makromolekulare Chemie*, 190, 1987-1996.
- Hazer, B., Erdem, B., Lenz, R. W. (1994). Styrene polymerization with some new macro or macromer initiators having PEG units. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 32, 1739-1746.
- Iwamura, T., Ashizawa, K., Adachi, K., Takasaki, M. (2019). Anionic hydrogen-transfer polymerization of N-isopropyl acrylamide under microwave irradiation. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 57, 2415-2419.
- Macchione, M. A., Biglione, C., Strumia, M. (2018). Design, synthesis and architectures of hybrid nanomaterials for therapy and diagnosis applications. *Polymers (Basel)*, 10, 527.
- Martinez, M. R., Cong, Y., Sheiko, S. S., Matyjaszewski, K. (2020). A thermodynamic roadmap for the grafting-through polymerization of PDMS11MA. *ACS Macro Letters*, 9, 1303-1309. Öztürk, T.,

- Cavicchi, C. A. (2018). Synthesis and characterization of poly(epichlorohydrin-g- ϵ -caprolactone) graft copolymers by "click" chemistry. *Journal of Polymer Materials*, 35, 209-220.
- Neugebauer, D., Zhang, Y., Pakula, T. (2006). Gradient graft copolymers derived from PEO-based macromonomers *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 44, 1347-1356.
- Öztürk, T., Türkoğlu, H. (2022). Synthesis and characterization of the graft copolymer including poly β -butyrolactone and polyvinyl chloride by ring-opening polymerization and "click" chemistry. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 59, 871-878.
- Saegusa, T., Kobayashi, S., Kimura, Y. (1975). Hydrogen-transfer polymerization of hydroxyalkyl acrylates. *Macromolecules*, 8, 950-952.
- Savaş, B., Çatıker, E., Öztürk, T., Meyvacı, E. (2021a). Synthesis and characterization of poly(α -methyl β -alanine)-poly(ϵ -caprolactone) tri arm star polymer by hydrogen transfer polymerization, ring-opening polymerization and "click" chemistry. *Journal of Polymer Research*, 28, 30.
- Savaş, B., Çatıker, E., Öztürk, T., Meyvacı, E. (2021b). Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate-g- α -methyl- β -alanine) copolymer using "grafting through" method. *Journal of Polymer Research*, 28, 194.
- Savaş, B., Çatıker, E., Öztürk, T., Meyvacı, E. (2022). Introduction of 3-hydroxypropionate moieties to polystyrene by "graft through" strategy, *ChemistrySelect*, 7, e202104193.
- Savaş, B., Öztürk, T. (2020). Synthesis and characterization of poly(vinyl chloride-g-methyl methacrylate) graft copolymer by redox polymerization and Cu catalyzed azide-alkyne cycloaddition reaction. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 57, 819-825.
- Savaş, B., Öztürk, T. (2023). Synthesis and characterization of poly(epichlorohydrin-g-4-vinylbenzyl-g-methyl methacrylate) graft copolymer by combination of ROP, RAFT, and ATRP technics. *Journal of Polymer Research*, 30, 211.