



**T.C.  
YALOVA ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**POLİSÜLFİT –EN POLİMERİZASYONU YÖNTEMİYLE SENTEZLENEN  
KÜKÜRT AÇISINDAN ZENGİN POLİAMİD VE POLİİMİDLER**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ŞEVVAL GÖKÇE AKDENİZ**

**DANIŞMAN: Prof. Dr. HAMİT ERDEMİ  
ORTAK DANIŞMAN: Doç. Dr. MEHMET ARSLAN**

**YALOVA  
HAZİRAN 2024**



T.C.  
YALOVA ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

**POLİSÜLFİT –EN POLİMERİZASYONU YÖNTEMİYLE SENTEZLENEN  
KÜKÜRT AÇISINDAN ZENGİN POLİAMİD VE POLİİMİDLER**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞEVVAL GÖKÇE AKDENİZ  
228115018

DANIŞMAN: Prof. Dr. HAMİT ERDEMİ  
ORTAK DANIŞMAN: Doç. Dr. MEHMET ARSLAN

YALOVA  
HAZİRAN 2024

## ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “POLİSÜLFİT-EN POLİMERİZASYONU YÖNTEMİYLE SENTEZLENEN KÜKÜRT AÇISINDAN ZENGİN POLİAMİD VE POLİİMİDLER” başlıklı bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Şevval Gökçe AKDENİZ



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, akademik anlamda bana her zaman destek olan ve doğru yolu gösteren sayın danışman hocalarım Prof. Dr. Hamit ERDEMİ ve Doç. Dr. Mehmet ARSLAN'a teşekkür ederim. Her zaman yanımda oldukları ve benden desteklerini hiçbir zaman esirgemedikleri için aileme teşekkür ederim.

Haziran – 2024

Şevval Gökçe AKDENİZ



## İÇİNDEKİLER

|                                                                            |      |
|----------------------------------------------------------------------------|------|
| ETİK BEYAN .....                                                           | i    |
| İÇİNDEKİLER .....                                                          | iii  |
| SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ .....                                      | v    |
| KISALTMALAR .....                                                          | v    |
| TABLolar LİSTESİ .....                                                     | vi   |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....                                                     | vii  |
| ÖZET .....                                                                 | viii |
| 1. POLİMERLER .....                                                        | 1    |
| 1.1 Doğal Polimerler .....                                                 | 1    |
| 1.2 Döngüsel Ekonomi ve Sürdürülebilirlik .....                            | 3    |
| 1.2.1 Geri Dönüşüm .....                                                   | 7    |
| 1.2.2 İleri Dönüşüm .....                                                  | 8    |
| 1.3 Elementel Sülfür Üretimi ve Kullanımı .....                            | 8    |
| 1.4 Vulkanizasyon .....                                                    | 10   |
| 1.4.1 Ters Vulkanizasyon .....                                             | 11   |
| 1.4.2 Katalitik Ters Vulkanizasyon .....                                   | 15   |
| 1.4.3 Işıklı Uyarılan Ters Vulkanizasyon .....                             | 16   |
| 2. POLİSÜLFİT POLİMERLER .....                                             | 18   |
| 2.1 Polisülfid Polimerlerinin Sentezi .....                                | 19   |
| 2.1.1 Polisülfitlerin Serbest Radikalik Kopolimerizasyonu .....            | 21   |
| 2.1.2 Polisülfitlerin İyonik Kopolimerizasyonu .....                       | 22   |
| 3. DENEYSEL BÖLÜM .....                                                    | 24   |
| 3.1 Malzeme ve Karakterizasyon .....                                       | 25   |
| 3.2 Doğrusal Kopolimerlerin Elde Edilmesine İlişkin Genel Prosedür .....   | 26   |
| 3.3 Çapraz Bağlı Polimerlerin Genel Prosedürü .....                        | 27   |
| 3.4 Çapraz Bağlı Polimerlerin Reolojik Karakterizasyonu .....              | 28   |
| 3.5 Çapraz bağlı Polimerlerin Civa ( $Hg^{2+}$ ) Tutulmasının Tayini ..... | 28   |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR .....                                           | 28   |
| 5. SONUÇ .....                                                             | 36   |
| KAYNAKLAR .....                                                            | 37   |
| EKLER .....                                                                | 42   |
| EK 1 .....                                                                 | 42   |
| EK 2 .....                                                                 | 43   |
| EK 3 .....                                                                 | 44   |

|                |    |
|----------------|----|
| EK 4.....      | 45 |
| ÖZGEÇMİŞ ..... | 47 |



## SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

### SİMGELER

|     |                      |
|-----|----------------------|
| °   | : Derece             |
| $n$ | : Kırılma indisi     |
| Đ   | : Dispersite         |
| %   | : Yüzde              |
| V   | : Çözelti hacmi (ml) |

### KISALTMALAR

|                  |                                                         |
|------------------|---------------------------------------------------------|
| $^1\text{H}$ NMR | : Proton Nükleer Manyetik Rezonansı                     |
| CP1              | : Çapraz Bağlı Polimer 1                                |
| CP2              | : Çapraz Bağlı Polimer 2                                |
| DIB              | : 1,3-diizopropenilbenzen                               |
| DMAC             | : Dimetilasetamid                                       |
| DMSO             | : Dimetil sülfoksit                                     |
| DNA              | : Deoksiribonükleik Asit                                |
| EPDM             | : Etilen Propilen Dien Monomer Kauçuğu                  |
| FTIR             | : Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi            |
| GPC              | : Jel Geçirgenlik Kromatografisi                        |
| LCA              | : Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi                         |
| Mn               | : Moleküler Ağırlığı                                    |
| P1,P2,P3,P4,P5   | : Polimer 1, Polimer 2, Polimer 3, Polimer 4, Polimer 5 |
| PHA              | : Polihidroksialkanoat                                  |
| PLA              | : Polilaktik asit                                       |
| PMMA             | : Polimetil Metakrilat                                  |
| RNA              | : Ribonükleik Asit                                      |
| ROP              | : Halka Açılma Polimerizasyonu                          |
| SBR              | : Stiren Bütadien Kauçuğu                               |
| SEC              | : Jel Geçirgenlik Kromatografisi                        |
| SEM              | : Yüzey Morfolojileri için Taramalı Elektron Mikroskobu |
| Tg               | : Camı Geçiş Sıcaklığı                                  |
| TGA              | : Termogravimetrik Analiz                               |
| THF              | : Tetrahidrofur                                         |
| Tm               | : Erime Sıcaklığı                                       |
| UV               | : Ultraviyole                                           |

## TABLÖLAR LİSTESİ

|                                                         |    |
|---------------------------------------------------------|----|
| Tablo 1. Polimerlerin Özellikleri .....                 | 29 |
| Tablo EK 1: Kopolimerlerin element analiz verileri..... | 46 |



## ŞEKİLLER LİSTESİ

|                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1 Doğal Kauçuk Kimyasal Yapısı .....                                                                                                                                                                                                 | 2  |
| Şekil 1.2 Mekanik Geri Dönüşüm.....                                                                                                                                                                                                          | 7  |
| Şekil 1.3 Elemental Sülfür Kimyasal Yapısı .....                                                                                                                                                                                             | 8  |
| Şekil 1.4 Kükürt ile Vulkanizasyon Şematik Görüntüsü.....                                                                                                                                                                                    | 10 |
| Şekil 1.5 Kükürt ile Vulkanize Edilmiş Doğal Kauçuğun Kimyasal Yapısı .....                                                                                                                                                                  | 11 |
| Şekil 1.6 a) Ters Vulkanizasyon ile Sentezlenmiş Polimer .....                                                                                                                                                                               | 11 |
| b) Vulkanizasyon ile Sentezlenmiş Polimer .....                                                                                                                                                                                              | 11 |
| Şekil 1.7 Elemental Sülfür ile Ters Vulkanizasyon .....                                                                                                                                                                                      | 13 |
| Şekil 1.8 Elemental Sülfür Ters Vulkanizasyon Mekanizması ile Polisülfid Sentezi .....                                                                                                                                                       | 14 |
| Şekil 1.10 Sülfür ile EGDMA'nın Katalitik Ters Vulkanizasyonu .....                                                                                                                                                                          | 15 |
| Şekil 1.11 a) Hasarlı Poli (S- <i>r</i> -DIB <sub>30</sub> ) .....                                                                                                                                                                           | 17 |
| b) İyileşmiş Poli (S- <i>r</i> -DIB <sub>30</sub> ).....                                                                                                                                                                                     | 17 |
| Şekil 2.1 S <sub>8</sub> halkasının açılmasının radikal (A), nükleofilik (B) ve elektrofilik (C) mekanizmaları .....                                                                                                                         | 20 |
| Şekil 2.2 Sodyum Polisülfid Ve Alifatik Bileşiklerin Çoklu Halojenürlerinden Geleneksel Polisülfid Sentezi .....                                                                                                                             | 20 |
| Şekil 2.3 Polisülfid Kopolimerleri Oluşturmak İçin Kükürtün Çeşitli Olefin Komonomerleriyle Serbest Radikal Kopolimerizasyonu .....                                                                                                          | 21 |
| Şekil 2.4 Elemental kükürtün siklik kükürt içeren monomerlerle iyonik kopolimerizasyonu (a) Elemental kükürtün tiiranlar ve tritiollerle anyonik kopolimerizasyonu (b) Elemental kükürtün siklik tiyanlarla katyonik kopolimerizasyonu ..... | 23 |
| Şekil 3.1 Polisülfid-En Polimerizasyonunun Reaksiyon Şeması ve Elde Edilen Doğrusal Kopolimerler .....                                                                                                                                       | 27 |
| Şekil 4.1 a) P1 kopolimerinin reaksiyon süresine göre ortalama molekül ağırlığının/dağılımının izlenmesi b) Kopolimerlerin SEC izleri.....                                                                                                   | 30 |
| Şekil 4.2 a) Kopolimer P1'in <sup>1</sup> H NMR b) Kopolimer P1'in ATR-FTIR spektrumları.....                                                                                                                                                | 32 |
| Şekil 4.3 P(1-5) kopolimerlerinin termal karakterizasyonu.....                                                                                                                                                                               | 33 |
| a) TGA termogramları ve b) DSC grafikleri.....                                                                                                                                                                                               | 33 |
| Şekil 4.4 Çapraz bağlanma polimerizasyonunun reaksiyon şeması. b) Çapraz bağlı polimerlerin dinamik frekans tarama analizleri. c) Çapraz bağlı polimerler CP1 ve CP2'nin temsili SEM görüntüleri .....                                       | 34 |
| Şekil Ek 1 Kopolimer P2'nin <sup>1</sup> H NMR ve ATR-FTIR karakterizasyonu.....                                                                                                                                                             | 42 |
| Şekil Ek 2 Kopolimer P3'ün <sup>1</sup> H NMR ve ATR-FTIR karakterizasyonu.....                                                                                                                                                              | 43 |
| Şekil Ek 3 Kopolimer P4'ün <sup>1</sup> H NMR ve ATR-FTIR karakterizasyonu.....                                                                                                                                                              | 44 |
| Şekil Ek 4 Kopolimer P5'in <sup>1</sup> H NMR ve ATR-FTIR karakterizasyonu.....                                                                                                                                                              | 45 |

# POLİSÜLFİT –EN POLİMERİZASYONU YÖNTEMİYLE SENTEZLENEN KÜKÜRT AÇISINDAN ZENGİN POLİAMİD VE POLİİMİDLER

## ÖZET

Polimerik malzemelerin üretimi ve mühendisliği için daha sürdürülebilir çözümler geliştirmenin giderek artan önemi göz önüne alındığında, petrol türevi kimyasallara alternatif yapı taşları giderek artan bir ilgi kazanmaktadır. Doğal bolluğuna ek olarak, elementel sülfür endüstriyel olarak büyük miktarlarda üretilir ve öncelikle petrol rafinerileri ve gaz arıtma tesislerinden yan ürün olarak elde edilir. Bu nedenle, elementel sülfürün yapısal olarak çeşitli polimerlerin üretimi için sürdürülebilir bir kaynak olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmada elementel sülfür türevi polisülfid tuzlarından sülfür açısından zengin polimerler elde etmek için etkili bir metodolojiden bahsedilmektedir. Bisakrilamid ve bismaleimid bazlı monomerlerin iki işlevli disodyum pentasülfür ( $\text{Na}_2\text{S}_5$ ) ile polisülfid-en adımlı büyüme polimerizasyonu ile, polimer omurgaları üzerinde polisülfid zincirleri içeren yapısal olarak çeşitli poliamid ve poliimid kopolimerler üretilmiştir. Kopolimerler 31,8 kDa moleküler ağırlığa ( $M_n$ ) kadar olan ve %94 monomer dönüşümleri ile ortam sıcaklığı koşullarında ve herhangi bir metal veya organo-katalizöre ihtiyaç duymadan verimli bir şekilde elde edilmiştir. Çeşitli iki işlevli -en monomerleri seçilerek yapısal olarak çeşitli ve uyarlanabilir doğrusal kopolimerler elde edilmiştir. Metodoloji aynı zamanda çok işlevli bir tiyolat bazlı çapraz bağlayıcı kullanılarak sülfür açısından zengin çapraz bağlı polimerlerin sentezine genişletilmiş olup potansiyel bir uygulama olarak, toksik civa iyonlarını sudan uzaklaştırmak için adsorban olarak sentezlenmiş çapraz bağlı polimerler kullanılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Sülfür bakımından zengin polimerler; Polisülfid-en polimerizasyonu; Polisülfidler; Çapraz bağlı polimerler; Civanın uzaklaştırılması.

## SULPHUR-RICH POLYAMIDES AND POLYIMIDIES SYNTHESIZED VIA POLYSULFIDE –ENE POLYMERIZATION

Given the ever-increasing importance of developing more sustainable solutions for the fabrication and engineering of polymeric materials, alternative building blocks to the petroleum-derived chemicals are gaining growing interest. In addition to its natural abundance, elemental sulfur is produced industrially in vast quantities which is primarily obtained as a side product from oil refineries and gas purification plants. Thus, elemental sulfur has been prospected as a sustainable resource for the fabrication of structurally diverse polymers. In this study an efficient methodology to obtain sulfur-rich polymers from elemental sulfur-derived polysulfide salts is reported. Polysulfide-ene step growth polymerization of bisacrylamide and bismaleimide-based monomers with bifunctional disodium pentasulfide ( $\text{Na}_2\text{S}_5$ ) generated structurally diverse polyamide and polyimide copolymers incorporating polysulfide chains on the polymer backbones. Copolymers up to 31.8 kDa molecular weight ( $M_n$ ) and 94% monomer conversions were efficiently obtained under ambient temperature conditions and without the need of any metal or organo-catalyst. By choosing various bifunctional ene monomers, structurally diverse and tailorable linear copolymers were obtained. The methodology was also extended to the fabrication of sulfur-rich crosslinked polymers by employing a multifunctional thiolate-based crosslinker. As a potential application, fabricated crosslinked polymers were employed as adsorbents to remove toxic mercury ions from water.

**Keywords:** Sulfur-rich polymers; polysulfide-ene polymerization; polysulfides; cross-linked polymers; mercury removal.



## 1. POLİMERLER

Polimer, çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu makromoleküldür. Monomer adı verilen küçük moleküller uygun koşullarda polimerizasyon tepkimesi sonucu birbirleriyle kimyasal bağ yaparlar ve polimer moleküllerine dönüşürler. Monomerlerden polimerlerin sentezlendiği kimyasal reaksiyona polimerizasyon adı verilir; ancak bu genel bir terimdir çünkü farklı polimerizasyon reaksiyonlarında çok sayıda kimyasal mekanizma söz konusudur.<sup>[1]</sup>

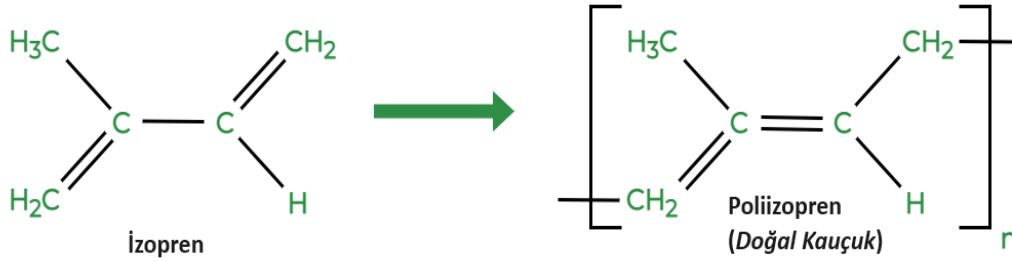
Polimerleri diğer klasik kimyasal maddelerden ayıran en önemli özellik, moleküllerinin büyüklüğüdür. Polimerlerin üstün özelliklerine makromoleküler yapılarının katkısı büyüktür.<sup>[1]</sup> Polimerler kaynağına göre doğal ve sentetik polimerler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

### 1.1 Doğal Polimerler

Doğal polimerler, doğada kendiliğinden oluşan polimerlerdir. Bu polimerler doğada genellikle bitki ve hayvan kaynaklarında bulunur. Bitki ve ağaçların temel yapısını oluşturan selüloz doğada en bol bulunan polimerdir, pamuğun temel bileşeni de selülozdur. Selüloz gibi genelde doğal polimerlerin önemli bir kısmı canlıların yapısında yer alır. Yün, saç, tırnak protein yapısındaki doğal polimerlere örneklerdir.<sup>[2]</sup>

Doğal polimerler birçok yenilenebilir kaynakta bol miktarda mevcuttur. Günümüzde biyokütle kaynakları ağırlıklı olarak çeşitli gıda ürünleri, yağ, yem tahılları, biyoenerji ve kozmetik ürünlerinin üretiminde kullanılmaktadır. Doğal formda bulundukları için çevreye ve insana hiçbir olumsuz etkisi yoktur, biyoyumlu ve toksik değildirler. Bilinen tüm yaşam formları için gerekli olan deoksiribonükleik asit (DNA), ribonükleik asit (RNA) ve proteinler makromolekül olduğundan yaşamın kendisi de polimerlere bağlıdır. Selüloz, lignin, nişasta ve doğal kauçuk, doğal polimerlerin yalnızca birkaç örneğidir.<sup>[1]</sup>

İzopren (2-metil, 13-butadien), doğal kauçuğun monomeridir. Doğal kauçuk bu izoprenin polimeridir ve kimyasal adı 'cis – 1,4 – poliizopren'dir.



Şekil 1.1 Doğal Kauçuk Kimyasal Yapısı

Polimerik malzemeler (nişasta, selüloz, çeşitli proteinler, kitin ve doğal kauçuk) doğal dünyada en başından beri mevcutken, sentetik polimerik malzemelerin geliştirilmesi ve uygulanması esas olarak on dokuzuncu yüzyılın ortalarında başlamıştır.<sup>[3]</sup> 1800'lü yıllarda doğal polimerler, vulkanize kauçuk, silah pamuğu ve selüloit gibi birçok malzemeyi üretmek için kimyasal olarak değiştirilmeye başlandı.

Polimerler sahip olduğu hafiflik, korozyona dayanıklılık, işleme kolaylığı, ekonomiklik gibi özellikleri ile mühendislik uygulamaları dahil olmak üzere günlük hayatımızda birçok alanda kullanılmaktadır. Polimerler, enerji depolanma, uzay ve havacılık, savunma ve otomotiv sektörü başta olmak üzere geniş bir alanda mekanik, elektrik, manyetik ve optik özellikleri sayesinde diğer malzemelerin yerini almaktadır.

Polimerleri etrafımızdaki birçok nesnenin bileşeni olarak ve ayrıca günlük yaşamdaki çok çeşitli uygulamalarda bulabiliriz; giyim, ayakkabı, kişisel bakım ürünleri, mobilya, elektrikli ve elektronik aletler, ambalaj, mutfak eşyaları, otomobil parçaları, kaplamalar, boyalar, yapıştırıcılar, lastikler vb. liste çok uzun olmakla birlikte bunlar sadece birkaç örnektir. Hem kullanışlılıkları hem de temsil ettikleri ekonomik değer açısından sentetik polimerlerin modern toplum için önemi hakkında bir fikir vermektedir.<sup>[4]</sup>

Sentetik polimerler yüksek mekanik dayanımları, tasarım esneklikleri ve işlenebilirlikleri nedeniyle geniş bir uygulama yelpazesi göstermektedir.

Bu sebeple polimerler özelliklerine ve yapısına göre; havacılık, otomotiv, sağlık, haberleşme, inşaat ve enerji sistemleri sektörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sonuç olarak polimer malzemeler günlük hayatımızın her noktasında ve de ileri teknoloji alanlarında yararlanılan malzemeler olarak büyük önem taşımaktadır.<sup>[5]</sup>

Günlük uygulamalardan daha karmaşık ve gelişmiş uygulamalara kadar modern yaşamın oldukça çeşitli ihtiyaçları, büyük ölçüde sentetik polimerlere dayanmaktadır.<sup>[6]</sup> Bitkisel veya hayvansal kökenli doğal polimerler büyük öneme sahip olmasına ve vazgeçilmez malzeme uygulamaları bulmasına rağmen, ticari polimerlerin büyük çoğunluğu sentetik kökenlidir ve petrokimyasallara bağımlıdır.<sup>[7,8]</sup>

Sentetik polimerlerin yıllık üretimleri artmakta olup 2050 yılında 1,12 milyar tona ulaşması beklenmektedir. Ancak sentetik polimerlerin mevcut üretimi ve bertarafı, 'fosil, al, yap, kullan, imha et' şeklinde tek yönlü doğrusal bir çerçeveden oluşan sürdürülemez bir ekonomik modelini izlemektedir.<sup>[9]</sup>

Polimerlerin geleceği de, fosil kaynakların tükenmesi ve yüksek CO<sub>2</sub> emisyonları, polimerlerin düşük son kullanım ömrü seçenekleri ve artan toprak/su kirliliği gibi artan çevresel kaygılar nedeniyle zarar görmektedir.<sup>[10,11]</sup> Bu konjonktür, polimer bilimi/mühendisliğinin tüm seviyelerinde, yani üretim, özellik geliştirme, yaşam döngüsü değerlendirmesi ve bertarafında daha ekonomik, sürdürülebilir ve çevre dostu yaklaşımlar bulunmasını gerektirmektedir.<sup>[12,13]</sup> Sürdürülebilir polimerlerin kullanımı ile petrol kaynaklarına bağımlılığı önleyebilir ve karbon emisyonlarını azaltabilir. Petrokimya bazlı monomerlerin yerine doğal ürünlerin kullanımının uygulanması, fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltma ve daha fazla yenilenebilir kaynakların malzeme uygulamalarının sayısını artırma potansiyeline sahiptir.<sup>[14]</sup> Polimerik malzemelerde doğal ürün içeriğini genişletmenin bir yolu, biyo bazlı malzemelerin ve bunların türevlerinin monomer birimleri olarak dahil edilmesidir.

Özellikle biyo bazlı malzemelerin kullanıma sunulması, bazı petrokimya bazlı bileşenlerin ortadan kaldırılması ve doğal ürünlerin sürdürülebilirliğinden faydalanma potansiyeline yol açmaktadır.

## **1.2 Döngüsel Ekonomi ve Sürdürülebilirlik**

Birçok sentetik polimerin önemli sorunlardan biri, bunların yenilenemeyen kaynaklardan türetilmiş olmasıdır. Bugün, yıllık olarak üretilen toplam petrolün küçük ama göz ardı edilemeyecek bir yüzdesi (~%8) polimerlerin üretimi için tüketilmektedir; monomerlerin sentezi için doğrudan karbon kaynağı olarak kullanılan miktar kabaca dolaylı olarak tüketilen miktara eşittir. Bu sayı monoton bir şekilde artmakta olup birçok bilim adamı 2050 yılına kadar plastik endüstrisinin tek başına yıllık tüketilen toplam petrolün neredeyse %20'sini oluşturacağını ileri sürmektedir.<sup>[15]</sup>

Geleceğe baktığımızda, petrole (veya diğer fosil kaynaklara) önemli ölçüde güvenmenin çeşitli nedenlerden dolayı sürdürülebilir olmadığına dair endişeler artmaktadır. Birincisi, fosil kaynaklarının kendisi de sınırlıdır.

Arz artık artan talebi karşılayacak şekilde ayarlanamadığında ekonomi, piyasaya tepki olarak fiyatların önemli artışlara ve dalgalanmalara eğilimli olacağını öngörüyor. Dolayısıyla petrolün sürdürülemezliğine ilişkin ikinci endişe ekonomiktir.<sup>[9]</sup>

Polimerlerin petrol esaslı olmaları, her bir uygulama için farklı kimyasal çeşitlilikte polimer ve katkı maddeleri içermeleri, kullanım sonrası oluşan kontrol edilemez atık yığınları oluşturmaları, plastiklerin sürdürülebilir olmalarının önünde büyük engellerdir. Geri dönüşüm ve yeniden kullanım bu engellerin üstesinden gelmek için sürdürülebilir yöntemler olsa da plastiklerin karmaşık doğası bu yöntemlerin endüstriyel ölçekte uygulamasını zorlaştırmaktadır. Bunun yerine yaygın olarak tercih edilen düzenli depolama ve yakma, polimer sürdürülebilirliğine katkısı olmadığı gibi olumsuz çevresel etkileri ile uzak durulması gereken bertaraf yöntemleridir. Tüm bu etkiler, yenilenebilir hammaddelere dayanan sürdürülebilir polimer üretimine teşvik etmektedir.

Genellikle yenilenemeyen hammaddelerin kullanımı, önemli miktarda atık üretimini içeren geleneksel polimer üretiminin dezavantajlarına dikkat çekmektedir. Bu problemler, polimerlerin kullanışlılığını ve uyarlanabilirliğini korurken çevre üzerindeki olumsuz etkileri azaltan diğer stratejilerin araştırılması ihtiyacı konusunda farkındalığın artmasına neden olmuştur.

Üretim açısından polimer hammaddeleri ve yapı taşları döngüsel ekonomi modellerinin önemli unsurlarıdır bu yaklaşımların ele alınan sorunlara daha yenilenebilir ve sürdürülebilir çözümler geliştirmeyi amaçladığı bir yaklaşımdır.<sup>[16,17]</sup> Polimerlerin eldesinde sürdürülebilir kaynakların önemi ve başlıca takip edilen yaklaşımlar aşağıda gösterilmektedir.

a) Biyo Bazlı Monomerler ve Polimerler: Doğal olarak mevcut hammaddelerin kullanılması, fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltır ve polimer sentezinde karbon nötrlüğü elde edilmesine ve karbon ayak izinin azalmasına yardımcı olur.

b) Enzimatik Polimerizasyon: Enzim katalizli polimerizasyon teknikleri, tehlikeli katalizörlerin kullanıldığı geleneksel tekniklerin geçerli bir alternatifi haline gelmiştir. Polimer zincirlerinin uzunluğunu, bölge seçiciliğini ve stereokimyasını düzenlemek için enzimlerin kullanımını göstermektedir. Enzim destekli polimerizasyonun proses koşulları üzerinde sağladığı tam kontrol, daha fazla verim, daha az enerji kullanımı ve daha az atıkla sonuçlanır.

Enzimatik polimerizasyon, polimerlerin ılımlı koşullar altında üretilmesine olanak tanır, doğal katalizörler kullanılarak enerji tüketimini ve atık oluşumunu en aza indirir. Yenilenebilir monomerleri polimerize etmek için lipazlar ve proteazlar gibi enzimlerin kullanımı, düzenlenmiş molekül ağırlığı ve yapısıyla sonuçlanır.

c) Katalitik Dönüşümler: Yenilenebilir hammaddelerden faydalı monomerlerin üretimi büyük ölçüde katalize bağlıdır. Biyokütleden türetilmiş şekerlerin platform kimyasallarına dönüştürülmesine yönelik katalizör tasarımıındaki ilerlemeler, yeni polimerlerin sentezine olanak tanıyarak, katalizör optimizasyonu, verimli ve seçici reaksiyonları teşvik ederek yan ürünleri azaltır ve sürdürülebilirliği artırır.

d) Biyobozunur Polimerler: Plastik kirliliğine karşı mücadele ivme kazandıkça biyolojik olarak parçalanabilen polimerler daha da önem kazandı. Polilaktik asit (PLA) ve polihidroksialkanoatlar (PHA) gibi yenilenebilir kaynakları kullanan biyolojik olarak parçalanabilen polimerler özelleştirilebilir bozulma oranlarına sahiptir ve geleneksel plastiklere güçlü alternatifler sağlar.

e) Geri Dönüştürülebilirlik ve Döngüsel Ekonomi: Polimerlerin doğada meydana getirdiği en büyük problemlerden biri diğer atık türleri gibi kısa sürede çürüyüp parçalanmamaları ve doğada uzun süre bozunmadan kalmalarıdır. Polimerler geri kazanım yerine toprağa gömülerek bertaraf etme yönüne gidildiğinde çevreye daha fazla zarar vererek suyun ve toprağın kirlenmesine sebebiyet verecektir. Bu nedenlerden dolayı polimerin geri kazanım aşamasından sonra etkin fayda sağlanabileceği proses ve yöntemler ile ilgili araştırmalar yapılmıştır. Polimer işleme ve karakterizasyonlar, etkili bir şekilde geri dönüştürülebilen ve yeniden kullanılabilen malzemelerin üretilmesine yardımcı olur.

f) Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi (LCA): Polimer sentezinin çevresel etkisinin değerlendirilmesinde yaşam döngüsü değerlendirme yaklaşımlarının entegrasyonu önem kazanmıştır. Hammaddenin çıkarılmasından kullanım ömrü sonu imhasına kadar tüm kullanım ömrünün dikkate alınmasının gerekliliği vurgulanmaktadır.

Yaşam döngüsü değerlendirme metodolojisinin kullanılması, yeşil polimer üretiminin gerçekten sürdürülebilir olup olmadığının belirlenmesine yardımcı olur. LCA sorunlu alanların belirlenmesine yardımcı olup ve daha sürdürülebilir prosedürlerin oluşturulmasını yönlendirir. Sonuç olarak, yeşil polimerlerin sentezindeki gelişmeler, sürdürülebilir ve yenilenebilir polimer üretiminde yeni bir çağ başlatmıştır.<sup>[18]</sup>

Geleneksel polimer üretim teknikleriyle karşılaştırıldığında, yenilenebilir polimerlerin sürdürülebilir sentezine yönelik yeşil kimya atılımlarının çevre üzerinde bir çok önemli olumlu etkisi vardır.

**Daha Az Karbon Ayak İzi:** Sürdürülebilir polimer sentezi büyük ölçüde, doğal olarak fosil yakıtlara göre daha az karbon ayak izine sahip olan biyokütle ve bitkisel yağlar gibi yenilenebilir hammaddelere bağlıdır. Yenilenemeyen kaynakların kullanımının azaltılmasıyla polimer üretimiyle ilgili toplam sera gazı emisyonları büyük ölçüde azaltılır. Bu, iklim değişikliğinin olumsuz sonuçlarını azaltmaya yardımcı olur.

**Fosil Yakıtlara Daha Az Bağımlılık:** Petrol bazlı hammaddeler öncelikle geleneksel polimerlerin üretiminde kullanılır. Yeşil polimer sentezinin yenilenebilir kaynaklara geçişi, fosil yakıtlara olan ihtiyacı ve çıkarma, taşıma ve rafinaj işlemlerinin çevresel etkilerini azaltır. Daha az fosil yakıt kullanımıyla önemli kaynaklar korunur ve buna bağlı çevresel zararlar önlenir.

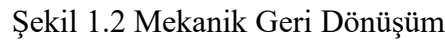
**Plastik Kirliliğinin Azaltılması:** Sürdürülebilir kimyadaki gelişmelerin de gösterdiği gibi biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin oluşturulması, kalıcı plastik kirliliği sorununa bir çözüm sağlamaktadır. Zamanla bu polimerler doğal olarak bozunarak ekosistemler, denizler ve çöplüklerdeki plastik atık yükünü hafifletebilir.

**En Aza İndirilmiş Toksisite ve Atık Üretimi:** Geleneksel polimerizasyon işlemlerinde tehlikeli atık üreten yan ürünler ve toksik katalizörler kullanılabilir. Daha sürdürülebilir kimya stratejileri, güvenli katalizörlerin kullanımına öncelik verir ve atıksız süreçleri destekler. Daha güvenli bir çalışma ortamı sağlamanın yanı sıra, bu aynı zamanda pahalı çöp imhası ihtiyacını da azaltır ve çevreye verilen zararı azaltır.

**Olumlu Sosyo-Ekonomik Etkiler:** Sürdürülebilir polimer teknolojilerinin araştırılmasına, icat edilmesine ve kullanılmasına yapılan yatırımlar, istihdam yaratılmasına ve daha sağlam ve sürdürülebilir bir ekonominin desteklenmesine yardımcı olur.

Sentetik polimerlerin daha sürdürülebilir bir şekilde üretilmesine yönelik temel yaklaşımlar arasında monomerlerin yenilenebilir biyokütleden türetilmesi, mevcut polimerlerin geri dönüştürülmesi veya ileri dönüştürülmesi ve endüstriyel atıkların polimer sentezinde yapı taşları olarak yeniden kullanılması yer almaktadır.<sup>[19]</sup>

Mekanik geri dönüşüm, plastik atıkların fiziksel olarak işlenerek yeniden kullanılabilir hale getirilmesini sağlamaktadır. Plastik atıklar, yıkama, öğütme ve eritme gibi adımlardan geçerek granül veya talaş formuna getirili, yeni plastik ürünlerin üretiminde kullanılabilir. Geleneksel bir yöntem olan mekanik geri dönüşüm, düşük enerji tüketimi ve ekonomik açıdan avantajlı olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaya devam etmektedir. Bu yöntemin yoğun olarak kullanıldığı alanların başında plastik şişe, ambalaj, otomotiv ve elektronik sektörü yer almaktadır.<sup>[2]</sup>



Mekanik geri dönüşüm yöntemiyle yeterli verimin sağlanamayacağı durumlarda kullanılan bu yöntem, özellikle filmler, çok katmanlı ve lamine plastikler gibi geri dönüşümü zor olan plastik ürünler için önemli bir alternatif sunmaktadır.

7

Hem geri dönüşüm hem de ileri dönüşüm, plastik atıkların doğal çevreye salınmasını önlemek amacıyla tüketici sonrası plastik atıkların değerlendirilmesi için tasarlanmıştır. Son on yılda ileri dönüşüm plastik atıkların geri dönüştürülmesine umut verici bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır.

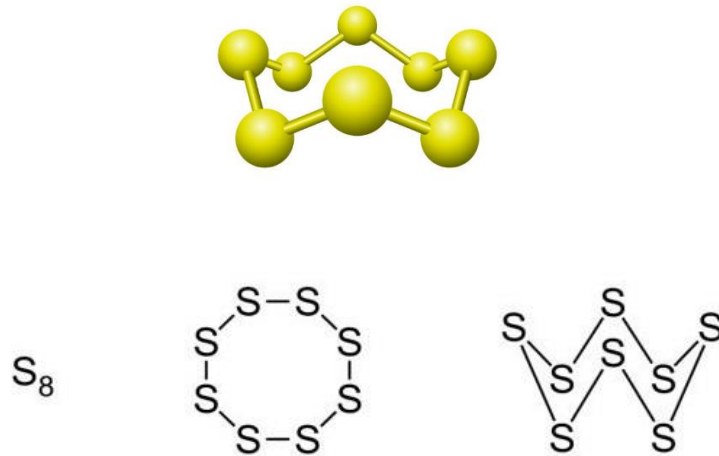
### 1.2.2 İleri dönüşüm

İleri dönüşüm yaklaşımında plastik atıklar, orijinalinden daha kaliteli veya daha değerli bir ürün yaratacak şekilde yeniden kullanılmakta olup daha akıllı atık yönetimi, yeni ürün geliştirme ve döngüsel ekonomi için teknik bir çözüm sunmaktadır.

Plastik alanında ileri dönüşüm kavramı, "polimer, molekül veya malzeme gibi plastik atıkların endüstriyel veya tüketici sonrası, katma değerli ürünlerin sentezi için hammadde olarak kullanılması" olarak yorumlanabilir.

### 1.3 Elementel Sülfür Üretimi ve Kullanımı

Elemental sülfür, ilaç, barut, gübre ve inorganik asitler gibi önemli kimyasalların üretiminde eski çağlardan beri insanlığa hizmet etmiştir.<sup>[20,21]</sup> Doğada bol miktarda bulunan bir maddedir ve petrol ve gaz rafinasyon endüstrilerinden yan ürün olarak her yıl birkaç milyon ton elementel sülfür üretilmektedir.<sup>[22]</sup>



Şekil 1.3 Elementel Sülfür Kimyasal Yapısı

Endüstriyel olarak sülfür şu anda petrol rafinasyonu, madencilik, kâğıt hamuru ve kâğıt işleme, kauçuk üretimi ve inşaat gibi çok sayıda alanda kullanılmaktadır. Sülfürik asit ve gübrelerden antimikrobiyal maddelere ve kimyasal boyalara kadar çeşitli ürünlerde tüketilmektedir.

Son zamanlarda yeni enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesine duyulan ihtiyaç, sülfürün ikincil pillerde yüksek kapasiteli katot malzemesi olma potansiyelini gün ışığına çıkarmıştır. Sülfür içeren malzemelerin de faydalı IR optik özelliklerine sahip olduğu gösterilmiştir.<sup>[23]</sup>

Elementel sülfür genellikle sülfür içeren doğal gazın saflaştırılması veya ham petrolün rafinasyonu sırasında hidrojen sülfür yoluyla elde edilir;  $H_2S$ 'nin kükürde dönüştürülmesinden sonra sülfür depolanır veya sülfürik asit tesislerine veya saflaştırmaya taşınır; sülfürün depolanması ve taşınması, sülfürik asit veya sülfür dioksit göre daha kolay, daha güvenli ve daha ucuzdur.<sup>[24]</sup>

Sektörde, yol kaplaması için asfaltta katkı maddesi olarak sülfür kullanılması gibi sorunu çözmeye yönelik süregelen girişimler olmasına rağmen, kükürdün sülfürik asit üretimi ve diğer bazı niş uygulamalar dışında mevcut kullanımı çok az olup bu durum birçok önemli uygulamaya yol açmaktadır.<sup>[23]</sup>

Talebin önemli ölçüde üzerinde olan yüksek elementel sülfür arzı, onu sürdürülebilir bir polimer hammaddesi olarak umut verici bir aday haline getirmektedir.<sup>[25,26]</sup>

Modern petrol rafinasyon proseslerinde, elementel sülfür ( $S_8$ ) üretimi, yüksek derecede toksik hidrojen sülfid ( $H_2S$ ) gazının, amin bazlı reaktanların kullanıldığı bir sıyırma işlemiyle ham hammaddelerden uzaklaştırılması yoluyla elde edilir. Hidrokarbonlar amin temizleyiciden ayrılır ve  $H_2S$ , termal bir çıkarma işlemi yoluyla geri kazanılır. Sıyırma prosesini tamamlayıcı olarak, kovalent olarak bağlı sülfürün (yani tiyofenler, tioller) uzaklaştırılması, hidrosülfürizasyon prosesi yoluyla gerçekleştirilir. Katalitik hidrojenoliz, arzu edilen hidrokarbonları ve  $H_2S$  gazını elde etmek için besleme stoğu içindeki sülfür-karbon bağlarını ayırır.<sup>[27]</sup>

$H_2S$  gazının hem hidrosülfürizasyon hem de amin sıyırma işleminden sonraki oksidasyonu Claus prosesi yoluyla ilerler. Başlangıçta  $H_2S$ 'nin bir kısmı, 850 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda stokiyometrik yanma koşulları altında tamamen sülfür dioksit ( $SO_2$ ), elementel sülfür ve suya dönüştürülür.  $SO_2$  daha sonra katalitik olarak ilave  $H_2S$  ile reaksiyona sokularak yalnızca elementel sülfür ve su buharı üretilir; burada  $S_8$  yoğunlaştırılır ve kullanım veya depolama için erimiş halde reaktörden çıkarılır.<sup>[27]</sup>

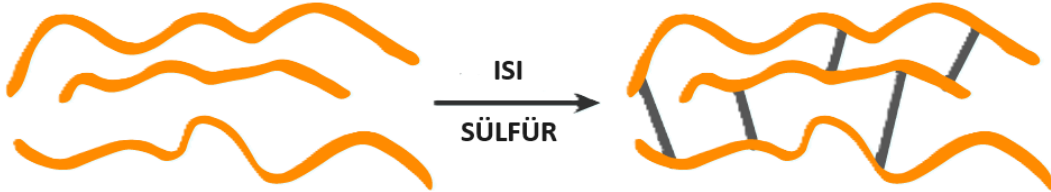
Elementel sülfür, gübreler için sülfürik asit ve fosfatlar gibi ticari kimyasalların üretiminde yaygın şekilde kullanılır. Vulkanizasyon işlemleri ve kozmetikler aracılığıyla özellikle sentetik kauçuk (örneğin lastikler) gibi özel kimyasallara yönelik pazarlar da elementel sülfürü doğrudan kullanır.<sup>[28]</sup>

Sülfür uzun süredir latekslerin vulkanizasyonu için kullanılıyor olsa da, son gelişmeler elementel sülfürün aynı zamanda çeşitli polimerik malzemelerin üretimi için uygun bir yapı taşı olarak da kullanılabileceğini göstermiştir.<sup>[29]</sup>

#### 1.4 Vulkanizasyon

Vulkanizasyon çapraz bağlanma reaksiyonu ile kauçuğun kimyasal yapısını değişikliğe uğratarak ve geri dönüşümsüz olarak elastik özelliklere sahip bir duruma gelmesi işlemidir. Köprü rolünü üstlenen kükürt molekülleri uzun zincirlerle birbirine bağlanarak yapının sağlam, dayanıklı ve elastik olmasını sağlar. Vulkanizasyon kauçuğun istenmeyen özelliklerini giderir ve yapışkan olmayan, mekanik özellikleri gelişmiş, geniş bir sıcaklık aralığında yüksek elastikiyet gösterebilen, ısıdan az etkilenen , çözücülerde çözünmeyen (şişebilir), yüksek mukavemet, sertliği artmış kauçuk (vulkanize kauçuk) elde edilir. Vulkanizasyon öncesi yüksek plastik özellikler, vulkanizasyon sonrası, yerini yüksek elastik özelliklere bırakır.

Vulkanizasyon işlemi değişik tekniklerle gerçekleştirilebilir ve uygulanan tekniğe göre de mekanizma farklıdır. Çapraz bağ oluşturmada kullanılan en eski yöntem kükürten yararlanmaktır. İyonik mekanizma üzerinden ilerleyen çapraz bağlanma tepkimesinde kükürt, polibütadien gibi bir polimerin çift bağına ara ürün olan sülfonyum iyonu oluşturarak katılır.<sup>[1]</sup>



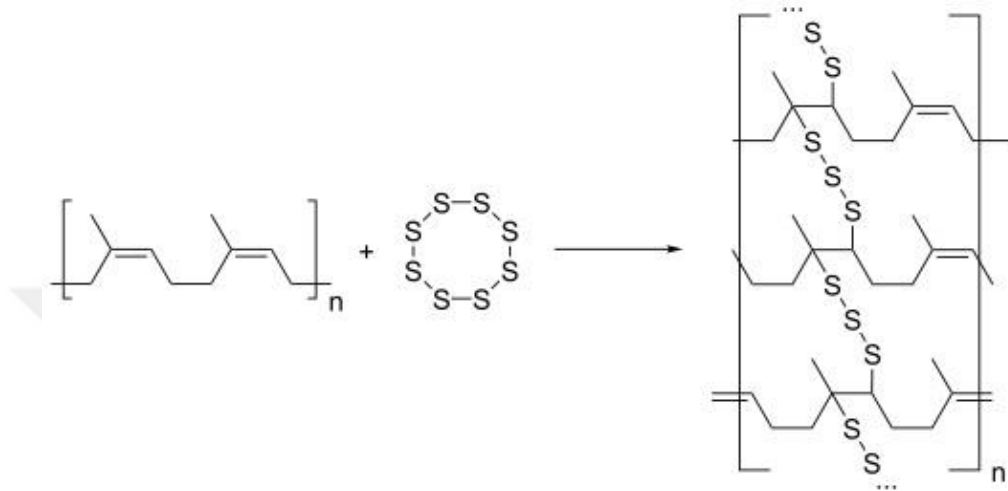
Şekil 1.4 Kükürt ile Vulkanizasyon Şematik Görüntüsü

Kükürt vulkanizasyonu ağırlıklı olarak organik olan ancak küçük bir oranda polisülfid çapraz bağlarına sahip olan malzeme üretir.

Kauçuğun klasik vulkanizasyonunda, doğal kauçuk, stiren bütadien kauçuğu (SBR) veya etilen propilen dien monomer kauçuğu (EPDM kauçuğu) gibi bir organik ön polimeri çapraz bağlamak için elementel kükürt kullanılır.

Bu şekilde polimerin omurgası C-C bağlarından oluşur ve çapraz bağlanan sülfürün kütlesi, malzemenin toplam kütlesinin yalnızca küçük bir yüzdesi olabilir.

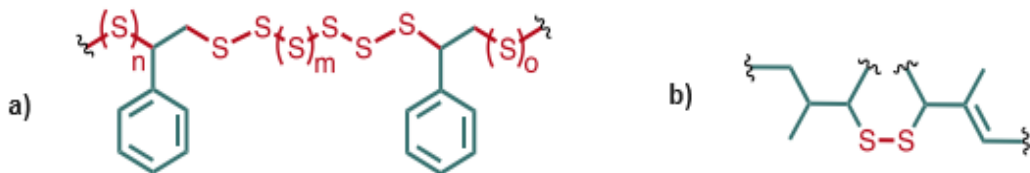
Örneğin klasik vulkanizasyonda tipik olarak kauçuk reçinesinin kütlesinin yalnızca %1-3'ü kadar olan bir kükürt beslemesi kullanılır.



Şekil 1.5 Kükürt ile Vulkanize Edilmiş Doğal Kauçuğun Kimyasal Yapısı <sup>[28]</sup>

#### 1.4.1 Ters vulkanizasyon

2013 yılında Pyun ve arkadaşlarının çalışmasında, polisülfid zincirlerinin ucundaki kükürtün çift radikallerini 1,3-diizopropenilbenzen (DIB) ile çapraz bağlayarak sonlandırarak stabil kükürt açısından zengin polimerlerin sentezlenmesine yönelik yeni bir yöntem olan bu kimyasal modifikasyona ters vulkanizasyon adı verilir.<sup>[33]</sup>



Şekil 1.6 a) Ters Vulkanizasyon ile Sentezlenmiş Polimer  
b) Vulkanizasyon ile Sentezlenmiş Polimer <sup>[34]</sup>

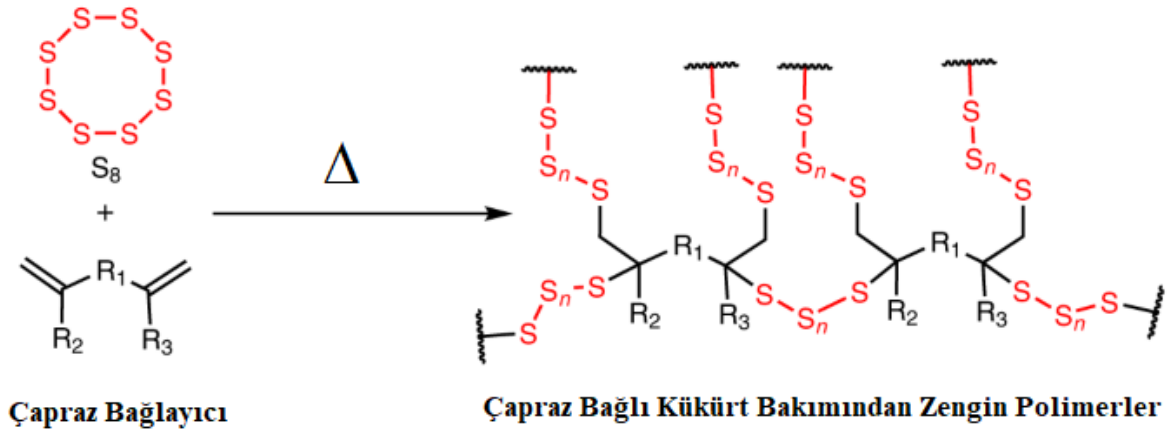
Aslında ters vulkanizasyon işlemi, kopolimer bileşiminin özel olarak ayarlanmasına ve ayrıca termo-mekanik özelliklerin modüle edilmesine olanak sağlar. Başka bir deyişle, daha düşük DIB bileşimlerinde (ağırlıkça %0-15) yarı kristalli malzemeler gözlenirken, daha yüksek DIB bileşimlerinde (ağırlıkça %20-65) tamamen amorf kopolimerler elde edilmektedir. Bu arada, malzemelerdeki DIB içeriği arttıkça kopolimerlerin camsı geçiş ( $T_g$ ) sıcaklığı da artmaktadır. Oldukça önemli olan bu malzemelerin dinamik reolojik karakterizasyonu, sıfır kesme viskozitesinin gözlemlenmesiyle belirtildiği gibi çapraz bağlanmamış termoplastik kopolimerlerin oluşumunu doğrulamıştır. Dolayısıyla ortam sıcaklığında şekli kalıcı olan katı bir malzeme olan Kükürt-DIB kopolimerinin çoklu uygulama potansiyeline sahip olduğu gösterilmiştir.<sup>[8]</sup>

Ters vulkanizasyon terimi, ısıyla sertleşen özellikler kazandırmak üzere birkaç dien kauçuğun kürlenmesi veya bağlanması için çapraz bağlanma reaksiyonu olan vulkanizasyon adından türetilmiştir. Geleneksel vulkanizasyonda kükürt dozu genellikle çok düşük tutulur (yaklaşık ağırlıkça %2-3), ancak ters vulkanizasyon işleminde kükürt çok yüksek seviyede (ağırlıkça > %50) kullanılmaktadır.

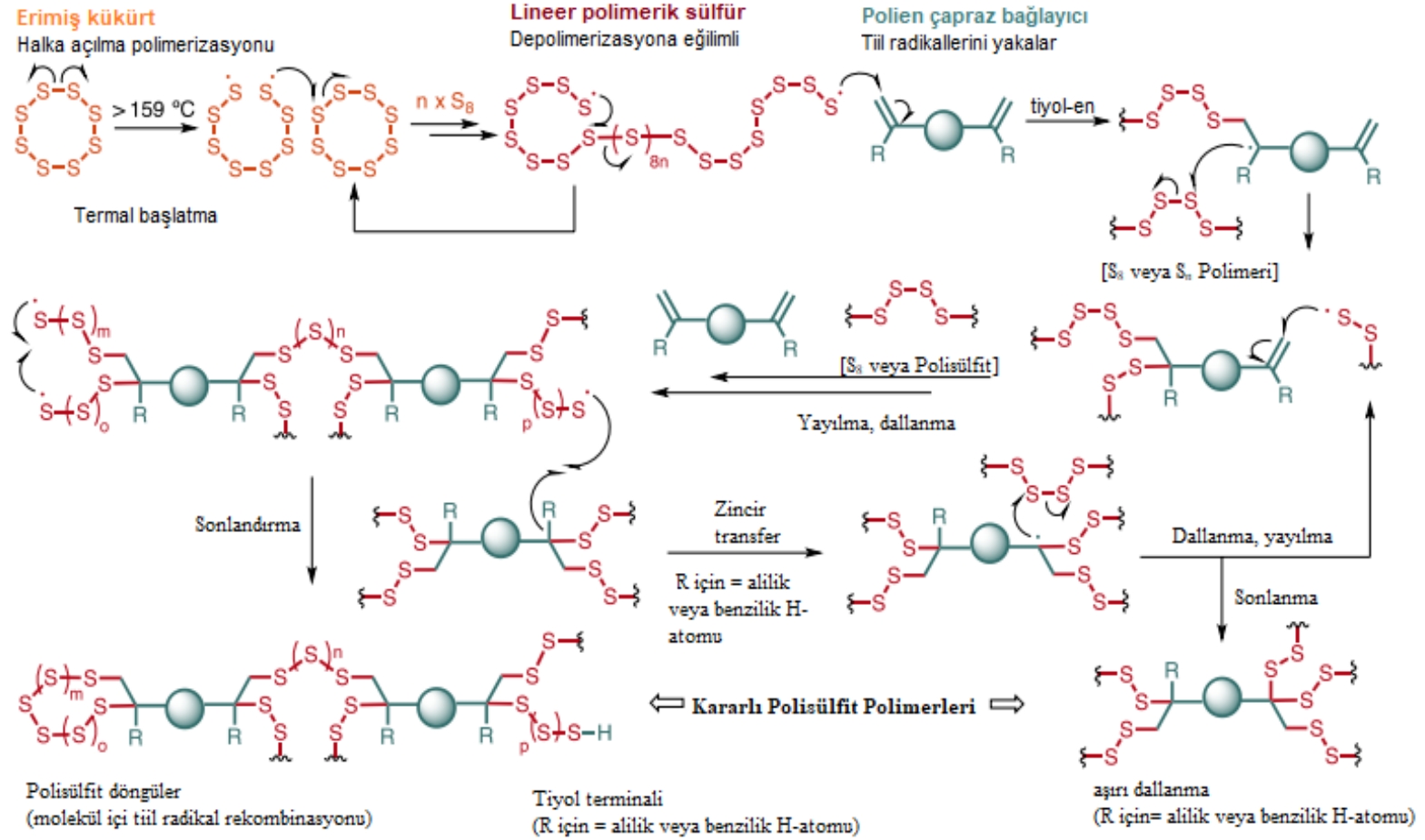
Bu nedenle, geleneksel vulkanizasyonda kükürtün işlevi dien kauçuklarını bağlamaktır, oysa ters vulkanizasyonda vinil monomerleri kükürt ile kopolimerize etmek veya ağ oluşturmak üzere polimerik kükürt moleküllerini bağlamak için kullanılır. Ters vulkanizasyon, herhangi bir solvent veya başlatıcıya ihtiyaç duymadan ilerleme avantajına sahiptir.<sup>[33]</sup>

Herhangi bir ek katalizör olmadan ters vulkanizasyon, tipik olarak kükürt ve komonomerin karıştırılıp ısıtıldığı bir toplu polimerizasyondur.<sup>[28,30]</sup> Zemin sıcaklığının (yaklaşık 160 °C) üzerindeki kükürt diradikaller oluşturur ve polimerizasyon tetiklenir.<sup>[31,32]</sup> Bu prosesin en büyük avantajı solvent kullanılmamasıdır ancak yüksek reaksiyon sıcaklığı, birçok yüksek kaynama noktalı monomer ve polar karakterli monomerleri dışarıda bırakır.<sup>[33]</sup>

Bu prosesin bir faydası, reaksiyondan sonra solventin geri kazanılmasına veya atılmasına gerek olmamasıdır. Ters vulkanizasyon için yaygın olarak kullanılan sıcaklıklar 165 °C ile 185 °C arasında değişir. Son zamanlarda, ters vulkanizasyonun reaksiyon sıcaklıkları, aktivatörlerin veya katalizörlerin kullanılmasıyla düşürülmüştür. Ters vulkanizasyon için sıcaklık kontrolü önemlidir çünkü bu reaksiyonlar ekzotermiktir ve otomatik hızlanmaya ve kontrolden çıkan reaksiyonlara yol açabilmektedir.



Şekil 1.7 Elementel Sülfür ile Ters Vulkanizasyon <sup>[30]</sup>



Şekil 1.8 Elementel Sülfür Ters Vulkanizasyon Mekanizması ile Polisülfid Sentezi [34]

Ters vulkanizasyonla yapılan polimerlerin çeşitli uygulamalarına kullanışlı özellikler kazandıran şey bu eşsiz yapı ve yüksek kükürt içeriğidir. Örneğin, polisülfid omurgasının S-S bağları çeşitli koşullar altında kırılabilir ve yeniden şekillendirilebilir; bu da redoks aktif malzemeler, iyileştirilebilir polimerler ve algılama teknolojileri için fırsatlar yaratır.

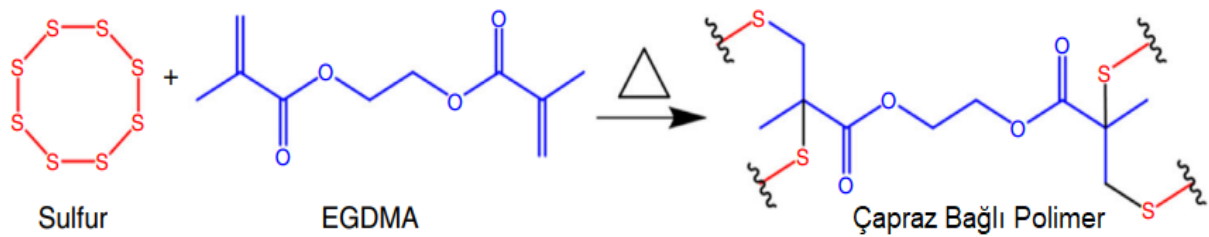
Optik olarak, ters vulkanizasyonla hazırlanan yüksek kükürtlü polimerler, yüksek bir kırılma indisine sahiptir ve orta dalga kızılötesi ışığı iletir; bu özellikler, IR algılama ve görüntülemeye kullanışlıdır. Yüksek kükürt içeriği aynı zamanda ağır metallerin soğurulması için de iyiye işarettir; kükürt polimerleri alanında başka bir aktif araştırma alanıdır.<sup>[34]</sup>

Ortaya çıkan malzemeler yüksek kükürt içeriğine sahip ve dinamik S-S bağları, redoks aktivitesi, yüksek kırılma indisleri, orta dalga IR şeffaflığı ve ağır metal ilgisi gibi bir dizi ilginç özellik sergilemektedir. Aktif malzemelerin kimyasal yöntemlerle bu yeni modifikasyon stratejisi, son kopolimerin benzersiz özellikleri ve yaygın uygulamaları nedeniyle günümüzde çok çekici görünmektedir.

#### 1.4.2 Katalitik ters vulkanizasyon

Katalizlenmemiş ters vulkanizasyonun, kükürt diradikallerinin polimerizasyonu başlatmasından önce kaynama noktasının ters vulkanizasyon homopolimerizasyonunun üstünde veya yakınında olduğu vinil monomerleri durumunda etkili olduğu bulunmuştur.

Her ikisinin üstesinden gelmek için, ters vulkanizasyona yönelik bir katalizörün eklenmesi esasen gereklidir. Katalizör, aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyon sıcaklığını düşürmekle kalmaz, aynı zamanda toksik H<sub>2</sub>S gazı oluşumunu da önler, daha yüksek kovalent bağlı kükürt içeriğine ve daha iyi verime yol açar.<sup>[33]</sup>



Şekil 1.10 Sülfür ile EGDMA'nın Katalitik Ters Vulkanizasyonu <sup>[33]</sup>

### 1.4.3 Işıklı uyarılan ters vulkanizasyon

Jia ve diğerlerinin çalışmasında, ortam koşullarında ters vulkanize edilmiş polimeri sentezlemek için yeni bir yöntem tanıtmıştır. Ters vulkanizasyonun oda sıcaklığında belirli dalga boylarındaki (380 nm ve 435 nm) ışık kullanılarak gerçekleştirilebileceğini gösterilmiştir. Ters vulkanizasyonun bu fotokatalitik yolu, monomer seçimini daha da genişletmiştir. Işıklı indüklenen IV için düşük kaynama noktalı (alkenler ve alkinler) ve gazlı monomerler (etilen, asetilen, propen ve propin) dahil olmak üzere bir dizi monomer ve yüksek moleküler ağırlığa ve düşük polidispersite indeksine sahip başarıyla hazırlanmış ters vulkanize polimeri araştırılmıştır.<sup>[34]</sup>

S<sub>8</sub>'in halka açılma reaksiyonunun, reaksiyonda hız belirleyici adım olup, ko-monomerler ve S<sub>8</sub>, UV radyasyonu ile ışınlandığında, S-S bağı bölünmesi kükürt radikallerini oluşturur. Bu serbest radikaller, C-S bağlarını oluşturmak için düşük aktivasyon enerjisine sahip C-C bağlarına saldıracaktır. Bu bulgular çok yeni olduğundan ve enerji depolama sektöründe henüz araştırılmadığından, Li-S pilleri için katot olarak oldukça umut verici malzemeler olabilirler. Bu nedenle, Li-S pillerinde foto-indüklemeli işlem yoluyla yapılan ters vulkanizasyon polimerin uygulamalarını genişletmek için geniş bir alan vardır.<sup>33</sup> Bununla birlikte, ışıklı indüklenen ters vulkanizasyon, oda sıcaklığında da olsa, ağırlıklı olarak temiz reaksiyon koşulları göstermektedir.

Gazlı çapraz bağlayıcılar/komonomerler içeren foto-indüklü ters vulkanizasyonun oluşması ve ilerlemesi için çok az miktarda çözücünün (~20 µL) gerekli olduğunu, muhtemelen gaz moleküllerinin elementel kükürt yüzeyine difüzyon sürecini kolaylaştırdığı bilinmektedir.

Ters vulkanizasyonla hazırlanan polimerlerdeki S-S bağlarının benzersiz özellikleri ve reaktivitesi, çeşitli uygulama alanlarında kullanılmasına sebep olmuştur.

#### a) Li-S Piller için Katot Malzemeleri

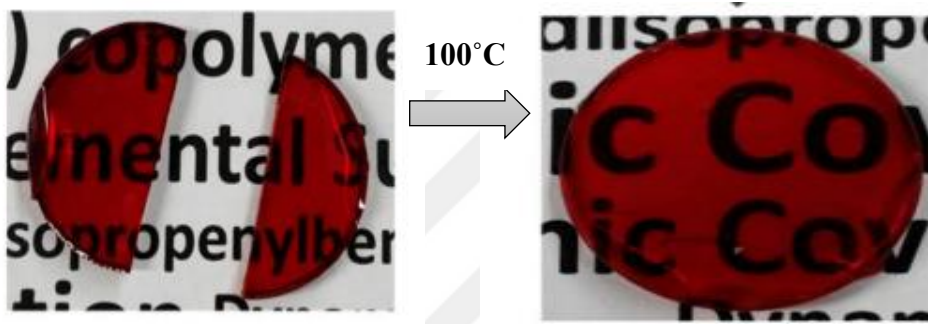
Ters vulkanizasyonla hazırlanan polimerlerin yaygın araştırılan uygulaması Li-S piller için katot malzemelerinin geliştirilmesidir. Kükürt polimerlerinin elementel kükürt yerine katot malzemeleri olarak kullanılması, elementel kükürtün düşük iletkenliği ve kırılgenliğinin yanı sıra deşarj sırasında oluşan Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> ve Li<sub>2</sub>S gibi yalıtkan ve çözünmeyen lityum polisülfitlerden kaynaklanmaktadır. Bu düşük dereceli polisülfler kolaylıkla S<sub>8</sub>'e geri dönüştürülemez, dolayısıyla Li-S pillerdeki katot, bu pillerin kısa ömürlerinin temel nedenidir.

Bunun tersine, ters vulkanizasyonla hazırlanan polisüfler eritilebilir veya çözeltiyle işlenebilir, bu da üretimi kolaylaştırır ve boşaltılan organosülfür ürünleri, aksi halde kontrol edilemeyen lityum sülfürlerin birikmesini bastırır.<sup>[34]</sup>

#### b) Dinamik ve Onarılabılır Malzemeler

Ters vulkanizasyonla oluşturulan polimerlerin omurgasındaki S-S bağları ısıtıldığında kırılabilir ve yeniden şekillenebilir. Bu özellik polimerin onarılmasına, geri dönüştürülmesine veya yeniden düzenlenmesine olanak tanır.

Diizopropenilbenzenin (DIB) ters vulkanizasyonu ile yapılan cam lenslerin onarımı buna örnek olarak gösterilebilmektedir. (Şekil 1.9)



Şekil 1.11 a) Hasarlı Poli (S-r-DIB<sub>30</sub>)  
b) İyileşmiş Poli (S-r-DIB<sub>30</sub>)<sup>[34]</sup>

Şekil 1.11 1,3-diizopropenilbenzenin ters vulkanizasyonu ile hazırlanan polimerin iki parçası, S-S bağları karıştırma yoluyla yeniden birleştirilir. Onarım işlemi 100 °C'de gerçekleştirilebilir.

Çizikler ve çatlaklar 100 °C'de basit termal kütleme ile hazırlanabilir. Bu sıcaklık, kusurda S-S bağının karışmasını tetiklemek ve polimer parçalarını kovalent bir bağ yoluyla yeniden birleştirmek için yeterlidir. Bu süreç, aslında polimerin kovalent bağlarının kırıldığı ve yeniden oluşturulduğu bir sökme ve yeniden birleştirme işlemidir.

#### c) Optik Uygulamaları

Ters vulkanizasyonla hazırlanan ve kütlece %60'tan fazla kükürt içeren polimerlerin çok yüksek kırılma indislerine ( $n > 1.8$ ) sahip olabileceği ve yakın kızılötesi (1550 nm) ve orta kızılötesi dalga boylarını iletebileceği bilinmektedir. Bu özellikler çeşitli optik uygulamalar için önemlidir. Örneğin yüksek kırılma indeksli polimerler, organik ışık yayan diyotlarda, yük bağlantılı cihazlarda ve çeşitli sensörlerde araştırılmıştır.

Bu polimerlerin yakın ve orta dalga boylu IR ışığına yönelik şeffaflığı aynı zamanda gece görüşü, termal görüntüleme, kızılötesi spektroskopi ve ışık algılama gibi IR görüntüleme teknolojileri için de faydalıdır.<sup>[34]</sup>

Geleneksel olarak bu teknolojilerin optik bileşenleri inorganik (Ge veya Si) yarı iletkenlere ve kalkojenit camlara dayanmaktadır. Ne yazık ki bu malzemeler pahalıdır ve sentezleri ve imalatları sırasında yüksek enerji girdisi gerektirir. Bunun aksine, IR optikleri için polimer lensler ve pencereler, basit işlenebilirlik (filme dökülmüş veya kalıplanmış) ve düşük maliyet avantajı sunar. Ancak karbon bazlı polimerlerin çoğu IR ışığını güçlü bir şekilde emer.

Ters vulkanizasyonla hazırlanan kükürt polimerleri ise işlenebilir polimerler, yüksek kırılma indeksleri ve iyi IR iletim özellikleri gibi avantajlara sahiptir.<sup>[34]</sup>

#### d) Ağır Metal Emilimi

Son zamanlarda, ters vulkanizasyon yoluyla polisülfidlerin sentezi, yüksek kükürt içeriğine sahip yeni bir malzeme sınıfının önünü açmıştır. Ters vulkanizasyonla hazırlanan polimerlerin yüksek kükürt içeriği, cıva, paladyum gibi ağır metallere afinite kazandırır. Hazırlanan kükürt kopolimerlerinin, saf kükürt ile karşılaştırıldığında daha yüksek cıva adsorpsiyonu gösterdiği bilinmektedir. Cıva metalini, cıva iyonlarına ( $Hg^{2+}$ ) oksitleme kabiliyetine dayalı olarak polisülfid malzemeleri reaktif emiciler olarak ve algılama uygulamalarında kullanılır. Yüksek yüzey alanlı elyaflar, köpükler, boncuklar, tozlar ve bu yüksek kükürtlü malzemelerin diğer formlarının cıva yakalamada faydalı olduğu kanıtlanmıştır.

Gelecekteki çalışmalarda, cıva iyileştirmedeki gerçek potansiyellerini değerlendirmek için bu sorbentlerin saha koşullarında daha kapsamlı bir şekilde değerlendirilmesi gerekecektir.

Bu kükürt polimerlerinin cıva emisyonları ve kirliliğin yönetiminde endüstriyel kullanımının artacağını öngörüyoruz.<sup>[35]</sup>

## 2. POLİSÜLFİT POLİMERLER

Polisülfidler, elementel kükürt veya inorganik polisülfidlerin, alkenler, alkil halojenürler, aril halojenürler, tiiranlar, benzoksazinler ve merkaptanlar gibi farklı fonksiyonel gruplara sahip organik komonomerlerle kopolimerizasyonundan üretilen önemli bir polimerik malzeme grubudur. Polisülfidler, yapısal olarak polimerik kükürde benzeyen, ancak gelişmiş stabilite ve işleme yeteneklerine sahip, yüksek kükürt içerikli polimerlerin bir sınıfıdır.

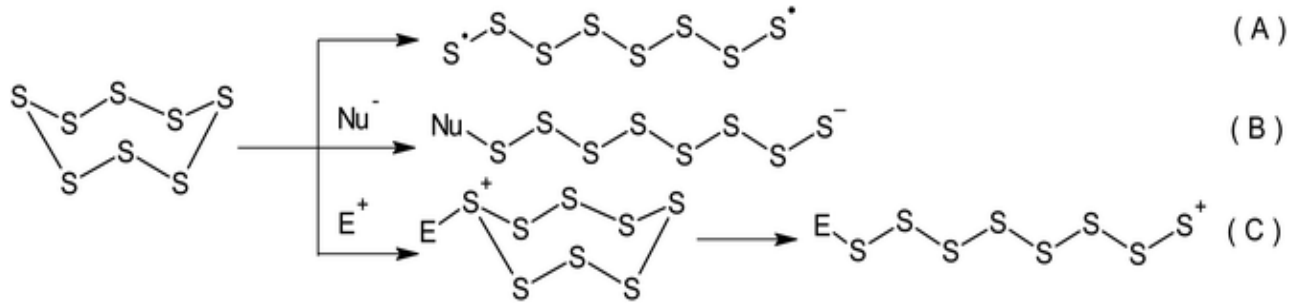
Doğal bileşiklerde bu fonksiyonel grupların varlığı veya doğal bileşiklerin bu fonksiyonel gruplarla türetilmesi, onları yeşil ve yenilenebilir polisülfidler üretmek üzere kükürt ile kopolimerizasyon için uygun öncüler haline getirmektedir.

Düşük moleküler ağırlıklı tiyol sonlu polisülfid polimerleri, yapıştırıcıların ve sızdırmazlık malzemelerinin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu polimerlerin en önemli avantajlarından biri farklı yüzeylere mükemmel yapışması, S-S bağlarının değişim reaksiyonlarından kaynaklanan gerilim gevşemesi nedeniyle gerilim ve basınç altında dolgu macununda herhangi bir kusur oluşturmaması, S-S bağları nedeniyle yakıtlara ve solventlere karşı dayanımı ve ozon ve UV'ye yüksek mukavemetidir. Bu nedenle, polisülfid polimer bazlı yapıştırıcılar ve sızdırmazlık malzemeleri, havacılıkta, gemi yapımında, aşınmaya ve korozyona dayanıklı kaplamalarda, endüstriyel kaplamalarda ve bina kaplamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.<sup>[36]</sup> Mükemmel kendi kendini onarma özelliklerine sahip bu doğal ürün bazlı polisülfidler, enerji depolama, tarım, tıp, su iyileştirme ve yapışkan malzemelerde geniş bir uygulama yelpazesi bulmuştur.<sup>[37]</sup>

İlk olarak 1927'de Joseph Cecil Patrick tarafından keşfedilen ve ilk olarak Thiokol olarak adlandırılan polisülfidler, tekrarlanan S-S bağlarına sahip bir omurgadan oluşan alifatik polimerlerdir. S-S omurgası, solventlerde, yağlarda ve yakıtlarda şişmeye karşı yüksek direnç, UV ve ozona karşı stabilite, yüksek elektrokimyasal kapasiteler ve yüksek fiziksel güç ve stabilite dahil olmak üzere polisülfidlere arzu edilen özellikler kazandırır.

## **2.1 Polisülfid Polimerlerinin Sentezi**

Polisülfidler, 159 °C taban sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda ısıtıldıklarında siklik S<sub>8</sub> halinden oluşur. Bu, S-S bağının termal homolizi meydana geldiğinde halka açılması polimerizasyonu yoluyla gerçekleşir. Bununla birlikte, ortaya çıkan polisülfidler stabil değildir ve 159 °C'nin altına soğutulduğunda hızlı bir şekilde siklik S<sub>8</sub>'e geri döner.<sup>[38]</sup>

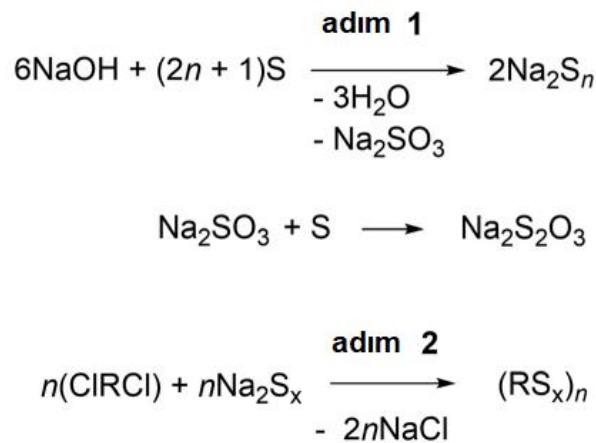


Şekil 2.1 S<sub>8</sub> halkasının açılmasının radikal (A), nükleofilik (B) ve elektrofilik (C) mekanizmaları <sup>[23]</sup>

Ortam koşulları altında, meta-kararlı polisülfidler (S<sub>n</sub>), küçük organik moleküllerle çapraz bağlanma yoluyla polimer zincirlerini yakalayarak kararlı polisülfidler (RS<sub>x</sub>)<sub>n</sub> haline gelebilir. Bunu başarmanın geleneksel yolu, sodyum polisülfürün (örn. Na<sub>2</sub>S<sub>n</sub>) bir di- veya çoklu halojenürle (ClRCI) kondenzasyon reaksiyonudur.

Polisülfürün üretilmesi iki aşamalı bir işlemdir çünkü sodyum polisülfür öncüsü ilk olarak elementel kükürt ve sodyum hidroksitin birleştirilmesiyle sentezlenir (Adım 1).

Reaksiyon, sodyum polisülfür, sodyum sülfid ve sodyum sülfid ve suyun bir kombinasyonunu üretir. Üretilen sodyum sülfid, bir sodyum tiyosülfat yan ürünü oluşturmak üzere elementel kükürt ile kolaylıkla reaksiyona girer. Bu yan reaksiyon, prosesin verimliliğini azaltır ve istenilen miktarda ürün elde etmek için fazla miktarda başlangıç malzemesi gerektirir. <sup>[38]</sup>

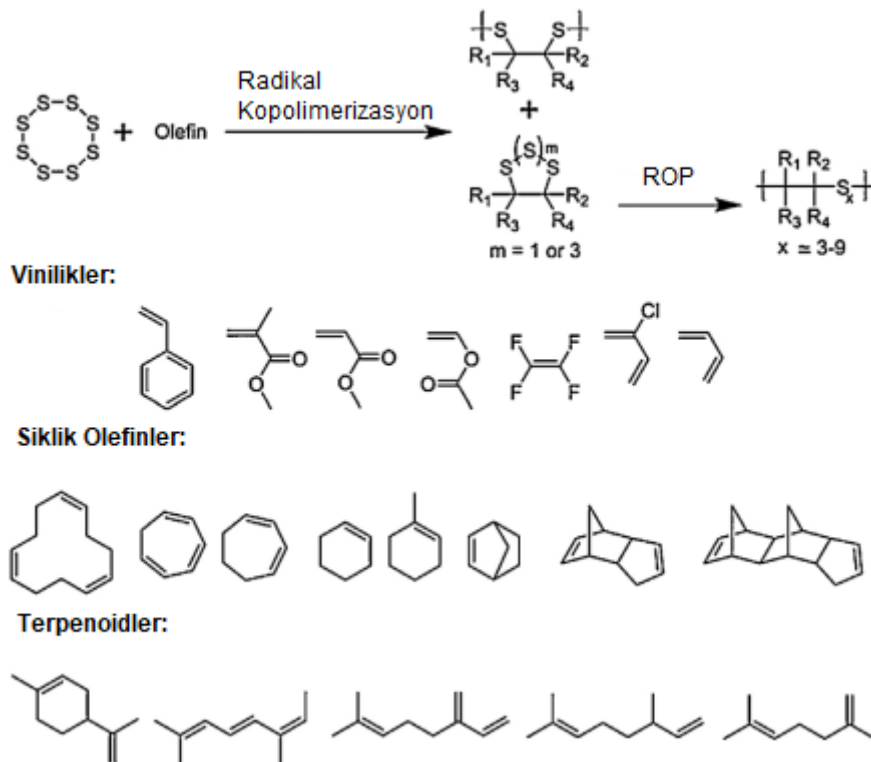


Şekil 2.2 Sodyum Polisülfid Ve Alifatik Bileşiklerin Çoklu Halojenürlerinden Geleneksel Polisülfid Sentezi <sup>[38]</sup>

Kondenzasyon, serbest radikal ve iyonik kopolimerizasyonlar dahil olmak üzere doğrudan element kükürten polisülfidlerin sentezine çeşitli kopolimerizasyon stratejileri uygulanmıştır. Polisülfidlerin sentezinde çeşitli kopolimerizasyon yöntemleri kullanılmakta olup en yaygın olanları serbest radikal ve iyonik kopolimerizasyondur.

### 2.1.1 Polisülfidlerin serbest radikal kopolimerizasyonu

Pratik olarak radikal kopolimerizasyon, reaksiyon ortamındaki monomerlerin doğasını ve bağlı oranlarını değiştirerek sınırsız sayıda polimer bileşiği hazırlamak için en çok tavsiye edilen işlemdir. Kükürt ve çeşitli doymamış moleküller arasındaki serbest radikal kopolimerizasyonu, yüksek kükürt içerikli polisülfürler üretmenin bir yoludur. Örnekler arasında vinilikler (stiren, metil metakrilat, metil akrilat, vinil asetat, tetrafloroetilen, 2-kloropren, bütadien) yer alır. Siklik olefinler (siklododeka-1,5,9-trien, siklohepta-1,3,5-trien, siklookta-1,3-dien, sikloheksen, 1-metilsikloheksen, norbornen, disiklopen tadien, trisiklopentadien) ve terpenoidler (limonen, 2,6-dimetilokta-2,4,6-trien, 7-metil-3-metilenokta-1,6-dien, 3,7-dimetilokta-1, 6-dien, 2,6-dimetilhepta-1,5-dien) gibi bir çok komonomer Şekil 2.3'te gösterilmektedir.<sup>[39]</sup>



Şekil 2.3 Polisülfid Kopolimerleri Oluşturmak İçin Kükürtün Çeşitli Olefin Komonomerleriyle Serbest Radikal Kopolimerizasyonu <sup>[27]</sup>

Vinilik komonomerlerin serbest radikal polimerizasyonları için yaygın olarak kullanılan sıcaklıklarda (60°C ile 90°C arasında) gerçekleştirilen çözelti bazlı kopolimerizasyonlarda S<sub>8</sub>, önemli zincir transfer süreçleri nedeniyle bir inhibitör görevi görür.

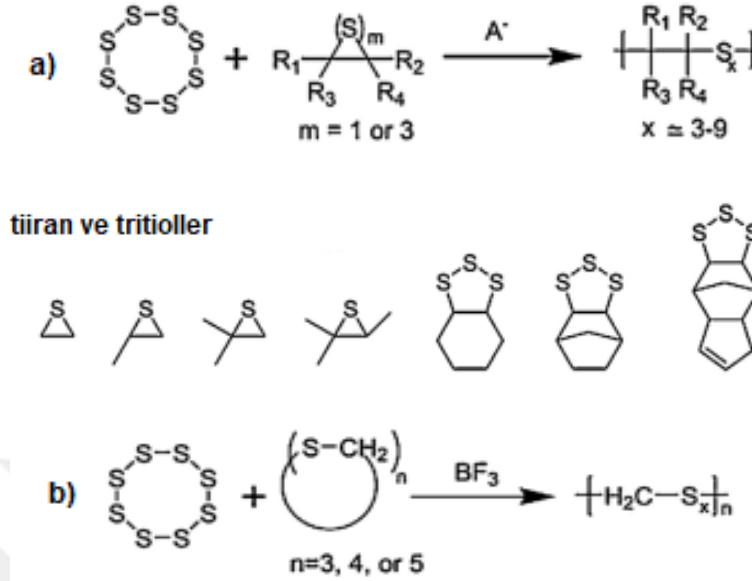
Sülfüre yüksek oranda zincir aktarımı, kükürt radikalleri tarafından vinilik bağlara düşük oranda saldırı ile birleştiğinde sonuçta malzemelerin çoğunun düşük kükürt içeriğine (< %10 ağırlık) sahip olmasına yol açmaktadır. [39] Çözelti bazlı kopolimerizasyon reaksiyonlarının ürünleri, polimerler genellikle düşük molekül ağırlıklı ve düşük kükürt içeriğine sahip olduğundan, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi veya viskozimetri ölçümleri gibi geleneksel yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. [39]

Ortaya çıkan kopolimerlerin orta moleküler ağırlığa ( $M_n \leq 7000$ ) sahip olduğu, ancak zamanla kristalleşen ve sürekli değişen mekanik özelliklere yol açan yüksek ağırlıkta reaksiyona girmemiş kükürt yüzdesine sahip olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, tek işlevli bir komonomer (örn. stiren) kullanıldığında, yüksek sıcaklıklarda ( $T \geq 140$  °C) uzun reaksiyon sürelerinin, sarkan radikal zincir uçlarından depolimerizasyon nedeniyle moleküler ağırlıkta önemli bir azalmaya yol açtığı kaydedilmiştir. 140 °C'yi aşan sıcaklıklarda polimer bozunmasının yanı sıra H<sub>2</sub>S üretimi de gözlenmiş olup sonuçta kükürt kopolimerlerine giden bu genel yol (yani serbest radikal yöntemleri), eksik kükürt tüketimi, depolimerizasyon ve H<sub>2</sub>S üretimi nedeniyle karmaşık olmuştur. [39]

### 2.1.2 Polisüfitlerin iyonik kopolimerizasyonu

Sülfür ve olefinler (örneğin norbornen ve disiklopentadien) arasındaki serbest radikal kopolimerizasyonunun yan ürünleri sıklıkla tri- ve pentatya-siklik türevler gibi kükürt içeren küçük moleküllerdir. Bu moleküllerin ve diğer siklik süfitlerin (örn. tiiranların), doğrusal polisüfitler oluşturmak üzere anyonik koşullar altında elementel kükürt ile kolaylıkla kopolimerize oldukları gözlemlenmiştir. Bu kopolimerlerdeki kükürt içeriği, komonomer besleme oranları ve reaksiyon sıcaklığı kontrol edilerek ayarlanabilmektedir. [39]

Sülfür ayrıca katyonik koşullar yoluyla kopolimerizasyona da maruz kalabilir, çünkü S-S bağının elektrofillerin saldırısına karşı duyarlı olduğu da benzer şekilde gösterilmiştir. Schmidt ve ark. doğrusal polisüfitler elde etmek için siklik kükürt içeren komonomerlerin bir Lewis asidi (yani BF<sub>3</sub>) ile halka açılmasıyla katyonik kopolimerizasyon göstermiştir. [39]



Şekil 2.4 Elementel kükürtün siklik kükürt içeren monomerlerle iyonik kopolimerizasyonu  
(a) Elementel kükürtün tiiranlar ve tritiollerle anyonik kopolimerizasyonu (b) Elemental kükürtün siklik tiyanlarla katyonik kopolimerizasyonu <sup>[27]</sup>

Çözünürlük ve malzeme özellikleri ayrıntılı olarak tartışılmamış olsa da, moleküler bileşimdeki benzerliklerden dolayı kopolimerin, anyonik kopolimerizasyon teknikleri ile hazırlananlara benzer şekilde davrandığı varsayılmaktadır. <sup>[39]</sup>

Elemental sülfürün episülfidlerle anyonik kopolimerizasyonu mümkün olsada, bu yaklaşım aynı zamanda S<sub>8</sub>'in anyonik homopolimerizasyon için çeşitlendirilmiş -S<sub>x</sub>- dizilerinin yeniden dağılım reaksiyonlarından olumsuz etkilenmektedir. <sup>[40,41,42,43]</sup>

M<sub>2</sub>S<sub>x</sub> genel formülüne sahip polisülfid metal tuzları (burada M genellikle Li, Na veya K'dır ve x, 2 ila 6 veya daha yüksektir), S<sub>8</sub>'in metal hidroksitler veya metal sülfürlerle alkali işlemiyle kolayca elde edilebilen elemental sülfürün önemli türevleridir. <sup>[44]</sup> Politiyolat anyonlarının bu potansiyel kaynakları, alifatik ve aromatik dihalojenür monomerlerle aşamalı büyüme polimerlerinin üretiminde kullanılan iyi iki işlevli nükleofillerdir. <sup>[45-49]</sup> Buna ek olarak, episülfid ve epoksit monomerlerinin, sülfür açısından zengin fonksiyonel polimerleri sentezlemek için polisülfid tuzları ile uygun nükleofilik halka açma adımlı büyüme polimerizasyonuna tabi tutuldukları gösterilmiştir. <sup>[49,19]</sup>

Lineer polimerlerin yanı sıra, polimer nanopartiküllerinin üretiminde ve polimer zincirlerinin çapraz bağlanmasında alkali polisülfid tuzları da kullanılmıştır.<sup>[50,51]</sup> Son zamanlarda politiyolat anyonlarının nükleofilik karakteri ek olarak aktive edilmiş çift bağlara yönelik reaksiyonlar, sodyum polisülfürün divinil sülfon ile 'polisülfid-en' polimerizasyonunda hassas bir şekilde kullanılarak sulu ortamda sülfür açısından zengin nanopartiküller elde edilmiştir.<sup>[52]</sup>

Bu raporlar, elementel sülfürden türetilen polisülfid tuzlarının, çeşitli polimerizasyon reaksiyonlarında monomerler olarak kullanılabilecek çok yönlü, iki işlevli yapı taşları olduğunu göstermiştir.

### TEZİN AMACI

Bu çalışmada, polisülfid-en polimerizasyonu yoluyla sülfür açısından zengin polimerler elde etmek için etkili bir yöntem rapor edilmektedir. Doğrudan elementel sülfürden elde edilen disodyum pentasülfidin bir alkalın polisülfid analogu, çeşitli bisakrilamidlerin ve bismaleimidlerin nükleofilik ekleme polimerizasyonunda monomerik bir bistiolat olarak kullanılmıştır (Şema 1). Polimer omurgaları üzerinde polisülfid zincirleri içeren ilgili poliamid ve poliimidler, ortam sıcaklığı koşullarında ve herhangi bir metal veya organo-katalizöre ihtiyaç duymadan yüksek monomer dönüşümleriyle (%94'e kadar) elde edilmiştir. İki işlevli - en monomerlerinin değiştirilmesiyle, yüksek sülfür içerikli, yapısal olarak uyarlanabilir kopolimerler elde edilmiştir.

### 3. DENEYSEL BÖLÜM

Proton nükleer manyetik rezonansına (<sup>1</sup>H NMR), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisine (FTIR) ve element analizlerine dayalı yapısal analizler, başarılı polimerizasyonları doğrulamıştır. Termal analizler, sülfür açısından zengin bu polimerlerin geniş bir sıcaklık aralığında stabil olduğunu ve uyarlanabilir termal özellikler gösterdiğini göstermiştir. Doğrusal kopolimerlerin sentezine ek olarak metodoloji, ayarlanabilir reolojik özelliklere sahip çapraz bağlı polimerlerin üretimine kadar genişletilmiştir. Olası bir uygulama olarak, bu çapraz bağlı sülfür açısından zengin polimerlerin, toksik Hg<sup>2+</sup> iyonunu sulu ortamdan uzaklaştıran adsorbanlar olarak yorumlanmıştır. Bisakrilamidlerin ve bismaleimidlerin bildirilen polisülfid-en polimerizasyonu, makromoleküler sentezde sürdürülebilir bir kaynak olarak elementel sülfürden yararlanmak için mevcut reaksiyon araçlarını genişletebilir.

### 3.1 Malzeme ve Karakterizasyon

*N,N*-Metilenbis(akrilamid), 1,1'-(metilendi-4,1-fenilen) bismaleimid, tritiyosiyaniirik asit trisodyum tuzu hidrat, elementel kükürt, susuz Na<sub>2</sub>S ve diğerk kimyasallar Sigma Aldrich-Merck Company'den elde edildi. *N,N'*-Hekzametilen-bis-akrilamid, Alfa Chemistry'den satın alındı. Kopolimer P2<sup>[53]</sup> için monomerler *N,N'*-1,4-fenilenbis[2-metil-2-propenamid] ve kopolimer P5<sup>54</sup> için alifatik eter bağı aromatik bismaleimid bileşigi, yayınlanmış prosedürlere göre sentezlendi. Disodyum pentasülfür (Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub>), bildirilen bir prosedüre göre elementel kükürt ve susuz Na<sub>2</sub>S'nin reaksiyonundan elde edildi.<sup>[55]</sup> Tüm inorganik materyaller ve solventler Merck Co.'dan temin edildi ve alındığı gibi kullanıldı. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (SEC) analizleri, poli(metil metakrilat) (PMMA) standartlarıyla kalibre edilmiş, PSS SDV Linear M kolonu ile donatılmış Shimadzu RID-10A RI- dedektörü kullanılarak gerçekleştirildi. Eluent, 1 mL/dakika hızla dimetilasetamid (DMAC) idi. Veriler PSS WinGPC yazılımı kullanılarak işlendi.

Proton nükleer manyetik rezonans (<sup>1</sup>H NMR) analizleri Varian 400 MHz spektrometre kullanılarak gerçekleştirildi. Azaltılmış Toplam Yansıma Fourier-dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (ATR-FTIR) analizleri, bir Thermo Fisher Scientific Inc. kullanılarak gerçekleştirildi; Nicolet 380 spektrometresi. Numunelerin termogravimetrik analizleri (TGA), nitrojen atmosferi altında 10 °C/dakika ısıtma hızında bir TA Instruments üzerinde gerçekleştirildi.

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizleri DSC-Q200, TA Instruments, Delaware kullanılarak yapıldı. Başlangıçta numunelerin termal geçmişleri ısıtma-soğutma çevrimi ile silinmiştir. Element analizleri (CHNS), bir Thermo Fisher Scientific/Flash Smart analiz cihazında gerçekleştirildi.

Çapraz bağı polimerlerin reolojik karakterizasyonu bir Anton Paar MCR 302 cihazı kullanılarak yapıldı. Uygulanan gerinim, 25 °C'de 0,05-100 rad/s arasındaki çalışmalar için %0,5'tir. Dondurularak kurutulmuş çapraz bağı polimerlerin yüzey morfolojileri için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri, 20 kV hızlanma voltajı altında bir ESEM XL-30 ekipmanında (Philips, Eindhoven, Hollanda) gerçekleştirildi.

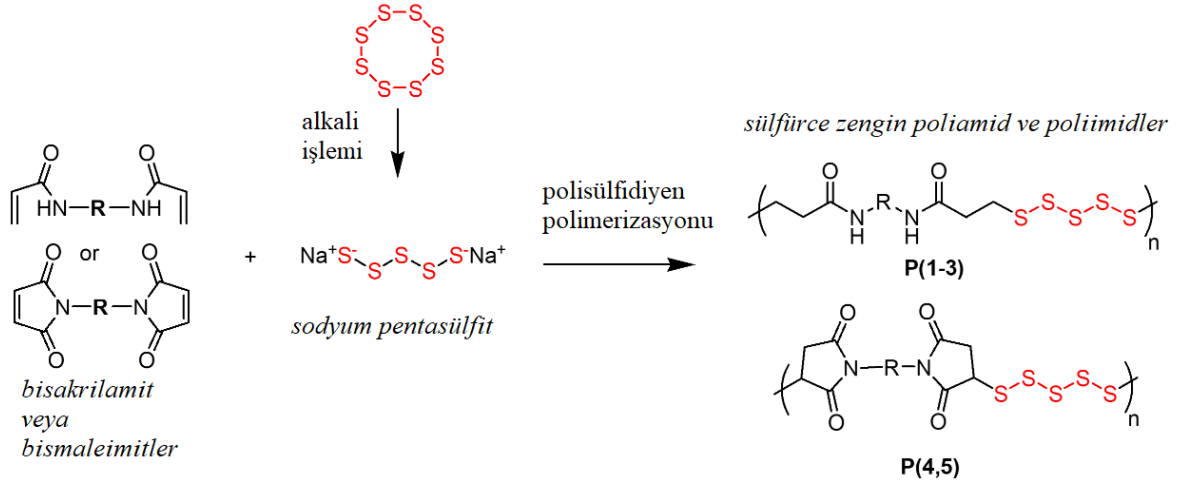
Hg<sup>2+</sup> tespiti için indüktif olarak eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) analizleri, Agilent ICP-OES 5100 VDV cihazında gerçekleştirildi.

### 3.2 Doğrusal Kopolimerlerin Elde Edilmesine İlişkin Genel Prosedür

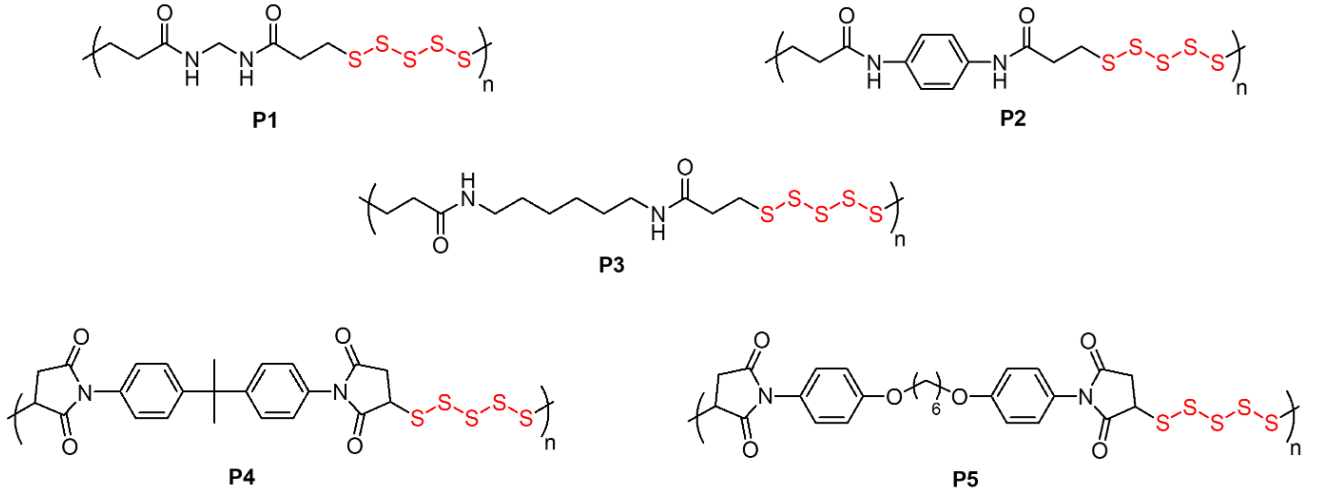
Tipik bir prosedürde, bisakrilamid/bismaleimid monomer (3,0 mmol) ve disodyum pentasülfid (3,0 mmol, 620,0 mg) bir şişeye yerleştirildi ve susuz dimetil sülfoksit (DMSO, 3 mL) içerisinde çözöldü.

Reaksiyon karışımı 25 °C'de 6 saat karıştırıldı ve ardından sulu asetik asit (AcOH(aq), %10 v/v) eklenerek polimerizasyon söndüröldü.

Ekstraksiyon, etil asetat (EtOAc) ve NaCl çözöltisi (x 3) ile gerçekleştirildi, birleştirilen organik fazlar, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutuldu ve vakumla konsantre edildi. Polimerin daha da saflaştırılması için tortu, DMSO içerisinde yeniden çözöndüröldü ve soğuk dietil eter (Et<sub>2</sub>O, 80 mL) içerisinde çökeltildi. Çöken polimer süzölerek toplandı ve vakumlu etövinde 65 °C'de 24 saat kurutuldu. Bu şekilde elde edilen kopolimerler <sup>1</sup>H NMR, FTIR, SEC ve element analizleri ile karakterize edildi.



Doğrusal kopolimerler:



Şekil 3.1 Polisülfid-En Polimerizasyonunun Reaksiyon Şeması ve Elde Edilen Doğrusal Kopolimerler

### 3.3 Çapraz Bağlı Polimerlerin Genel Prosedürü

Çapraz bağlı kopolimer 1 (CP1)'in temsili bir örneği olarak, bisasilamid monomeri (3,0 mmol), disodyum pentasülfid (2,1 mmol, 434,0 mg) ve tritiyosiyanyürik asit trisodyum tuzu hidrat (0,9 mmol), susuz DMSO (3 mL) içerisinde çözüldü ve 25 °C'de karıştırıldı. 15 dakikalık reaksiyon süresinden sonra şişenin eğilmesi, numune akışı göstermedi. Çapraz bağlanma işleminin tamamlandığından emin olmak için reaksiyona 2 saat devam edildi. Çapraz bağlı polimeri saflaştırmak için 22 mL tetrahidrofur/asetik asit/distile su karışımına (THF/AcOH/H<sub>2</sub>O, 5:1:5, hacim bazlı) daldırıldı ve gece boyunca inkübe edildi.

Çapraz bağlanan polimer bol miktarda distile su ile yıkandı ve vakumlu fırında 70 °C'de 24 saat kurutuldu. Gravimetrik hesaplama dayalı monomer dönüşümleri CP1 için %83 ve Çapraz bağlı kopolimer 2 (CP2) için %94 idi.

### 3.4 Çapraz Bağlı Polimerlerin Reolojik Karakterizasyonu

Çapraz bağlı polimerlerin reolojik karakterizasyonu, sabit gerilim (%0,5) altında tolüenle şişirilmiş CP1 ve CP2 numunelerinin dinamik salınım deneylerine dayanılarak gerçekleştirildi. Numunelerin kayıp ( $G''$ ) ve depolama ( $G'$ ) modülleri 25 °C'de 0,05 - 100 rad/s açısal frekans arasında toplandı. Ölçümler için 2,0 mm plaka mesafesine sahip 8,0 mm çapında paralel bir plaka kullanıldı.

### 3.5 Çapraz bağlı Polimerlerin Civa ( $Hg^{2+}$ ) Tutulmasının Tayini

100 mg çapraz bağlı polimer, 2 ppm  $Hg^{2+}$  iyonu ( $HgCl_2$ ) içeren 5 mL'lik çözeltilere yerleştirildi. Örnekler 25 °C'de 3 saat inkübe edildikten sonra 0,25 mm'lik naylon filtrelerden süzülerek su fazları toplandı. Her numunenin solüsyonu,  $Hg^{2+}$  tespiti için ICP-OES ile kantitatif olarak analiz edildi. Polimer numuneleri için üçlü deneyler yapıldı ve  $Hg^{2+}$  yakalama için ortalama veriler rapor edildi.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Yüksek kükürt içeriğine sahip doğrusal poliamid ve poliimid kopolimerlerin hazırlanmasında kullanılan polimerizasyon reaksiyonu, elementel kükürten türetilmiş disodyum pentasülfür tuzunun nükleofilik Michael donörü olarak görev yaptığı 'polisülfite-en' adımı büyüme polimerizasyonuna dayanmaktadır.

Alkali polisülfite tuzlarının divinil sülfon ile reaksiyonundan elde edilen polimerik şablonların yüksek verimli sentezinden ilham alarak, bis-Michael akseptör monomerlerinin ve disodyum pentasülfürün ( $Na_2S_5$ ) adımı büyüme polimerizasyonu üzerinde ilerleyen doğrusal bir kopolimerizasyon protokolü oluşturduk.

Başlangıçta,  $Na_2S_5$  ile polisülfite-en polimerizasyonu için birkaç bisakrilat bazlı monomer araştırıldı; ancak sonuçlar tatmin edici değildi ve yalnızca düşük monomer dönüşümlerine sahip oligomerik ürünler elde edildi (veriler gösterilmemiştir).

Bisakrilat monomerlerinin polisülfite tuzu ile verimsiz kopolimerizasyonu, tiyolat iyonlarının yüksek nükleofilik karakterine atfedilerek istenmeyen trans-tiyoesterifikasyon reaksiyonlarına neden olabilmektedir.<sup>56</sup>

Bu yüzden hidroliz ve nükleofilik ekleme/ikame reaksiyonlarına karşı daha kararlı karbonil yapıları olarak bilinen bisakrilamid ve bismaleimid monomerlerine yönelindi. Tahmin edildiği gibi, bisakrilamid ve bismaleimid monomerlerinin iki işlevli disodyum pentasülfid ile polisülfid-en adımlı büyüme polimerizasyonu, polimer omurgaları üzerinde polisülfid zincirleri içeren poliamid ve poliimid bazlı kopolimerleri verimli bir şekilde üretti. Monomer kopolimerizasyon verimliliğini ve monomer seçiminin sonuçtaki polimer özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için polisülfid-en polimerizasyonunda bir dizi bisakrilamid ve bismaleimid monomerleri kullanıldı (Şekil 3.1). Reaksiyonları homojen hallerde gerçekleştirmek amacıyla hem monomerler hem de elde edilen polimerler için yüksek çözme kabiliyeti nedeniyle polimerizasyon solventi olarak DMSO kullanıldı. Polar aprotik dimetilformamid (DMF) ve N-metil-2-pirolidon (NMP) solventleriyle yapılan polimerizasyon reaksiyonları da DMSO'nunkiyle karşılaştırılabilir sonuçlar sağladı. Daha az polar çözücülerde (THF, dioksan ve asetonitril) polimerizasyon denemeleri, Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub>'in zayıf çözünürlüğü nedeniyle başarısız sonuçlar verdi. Kullanılan tüm monomerler herhangi bir metal veya organokatalizöre ihtiyaç duymadan 25°C'de Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ile etkin kopolimerizasyon sağlamıştır. Polimerizasyon reaksiyonları 6 saatlik reaksiyon süresi için optimize edildi ve daha yüksek süreler (12 saat ve 24 saat) karşılaştırılabilir monomer dönüşümleri sağladı. Polimerizasyonlardan sonra reaksiyonları söndürmek için sulu asetik asit (AcOH(sulu), %10 v/v) kullanıldı. Saflaştırılmış doğrusal kopolimerler elde etmek için etil asetat/tuzlu su ekstraksiyonları ve ardından dietil eter çöktürmeleri gerçekleştirildi. Tablo 1, elde edilen kopolimerlerin özelliklerini özetlemektedir.

Tablo 1. Polimerlerin Özellikleri

|   | <sup>a</sup> Polimer | <sup>b</sup> M <sub>n</sub><br>(g/mol) | <sup>b</sup> Đ | <sup>c</sup> Con.<br>(%) | <sup>d</sup> T <sub>5</sub><br>(°C) | <sup>d</sup> T <sub>50</sub><br>(°C) | <sup>e</sup> T <sub>g</sub><br>(°C) |
|---|----------------------|----------------------------------------|----------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | P1                   | 19300                                  | 2.10           | 81                       | 204                                 | 297                                  | 128                                 |
| 2 | P2                   | 22600                                  | 2.16           | 88                       | 183                                 | 309                                  | 118                                 |
| 3 | P3                   | 24400                                  | 1.93           | 85                       | 196                                 | 294                                  | 78                                  |
| 4 | P4                   | 27500                                  | 1.66           | 91                       | 188                                 | 301                                  | 154                                 |
| 5 | P5                   | 31800                                  | 1.71           | 94                       | 201                                 | 296                                  | 159                                 |

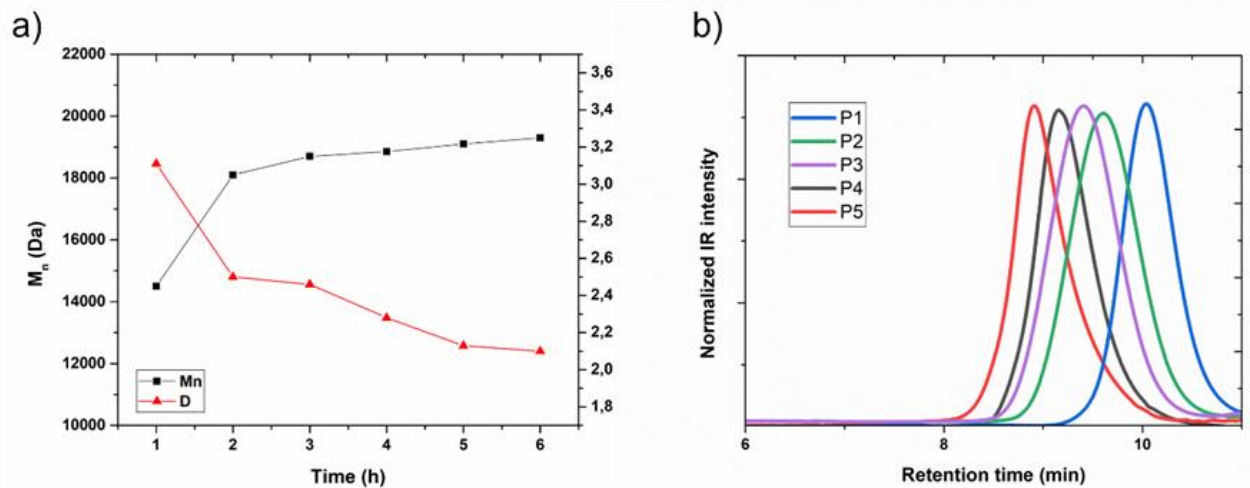
a) Kopolimerlerin yapıları Şekil 3.1'de verilmiştir. Toplam monomer konsantrasyonu: 2 M; polimerizasyon süresi: 6 saat. b) SEC analizine dayanmaktadır (DMAc ile ve PMMA standartları kullanılarak elüsyon). c) ± %5 ağırlık dağılımı ile üç polimerizasyonun ortalaması. d) TGA analizlerine göre % 5 ve % 50 ağırlık kaybı sıcaklığı. e) DSC analiziyle belirlendi.

Optimizasyon çalışmaları sırasında reaksiyon süresinin adım büyüme polimerizasyonu sürecine etkisi, 25 °C reaksiyon sıcaklığında N,N-metilenbis(akrilamid) ve disodyum pentasülfid monomerleri (2 M monomer konsantrasyonu) kullanılarak SEC analizleri ile incelenmiştir (Şekil 4.1 a).

Buna göre, polimerizasyon sonuçları, 2 saatlik reaksiyon süresinden sonra hafif moleküler ağırlık değişikliği sergiledi ve 6 saat sonra, 2,10 Đ dispersiyonlu kopolimer P1 için > %80 monomer dönüşümü elde edildi (Tablo 1, giriş 1). P1 kopolimerinin 0 °C'de gerçekleştirilen analog polimerizasyon reaksiyonu, 13.8 kDa moleküler ağırlık ( $M_n$ ) ve 1.87 Đ dispersiyon sağladı.

Bu durumda monomer dönüşümü %71 olarak belirlendi. Optimize edilmiş koşullarda (2 M monomer konsantrasyonu, 25 °C reaksiyon sıcaklığı ve 6 saatlik reaksiyon süresi), farklı bisakrilamid ve bismaleimid monomerleri kullanılarak nispeten yüksek monomer dönüşümleri (%81-94) elde edilmiştir. Kopolimerler, basamaklı büyüme prosesi için yaygın bir dispersiyon aralığı olan 19.3-31.8 kDa arasında ortalama moleküler ağırlıklara ( $M_n$ ) ve 1.7-2.2 arasında dispersiyonlara (Đ) sahip olan kopolimerler elde edildi.<sup>[57]</sup>

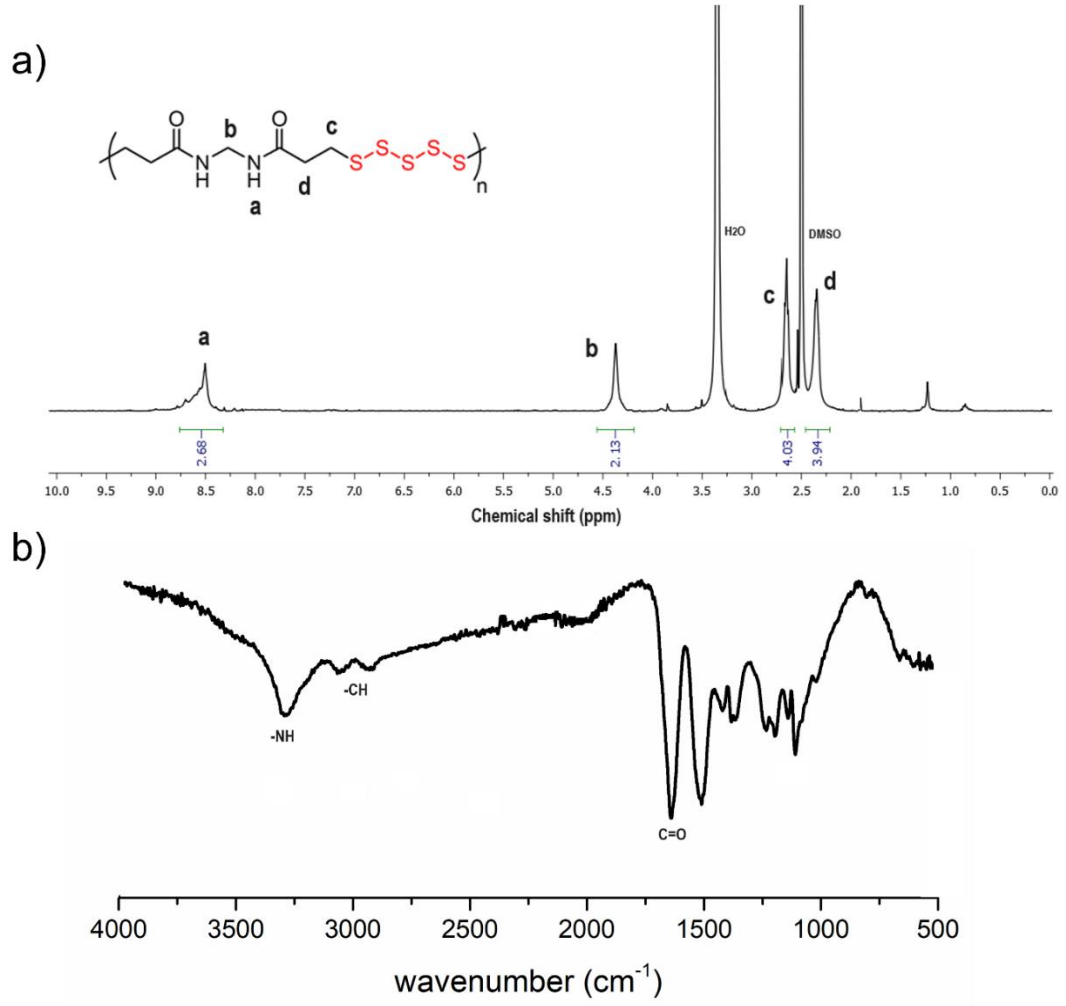
SEC analizlerine göre polisülfid-en polimerizasyon prosesi monomodal boyut dağılımları sağlamıştır. (Şekil 4.1 b)



Şekil 4.1 a) P1 kopolimerinin reaksiyon süresine göre ortalama moleküler ağırlığının/dağılımının izlenmesi ve b) Kopolimerlerin SEC izleri

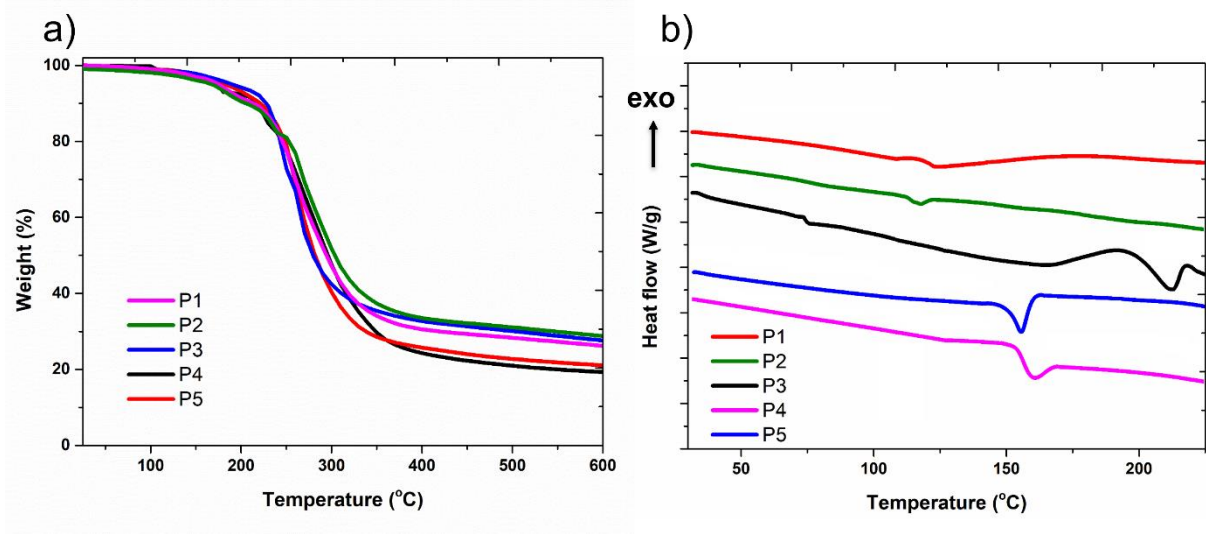
Kopolimerlerin yapısal ve bileşimsel karakterizasyonu  $^1\text{H}$  NMR, ATR-FTIR spektroskopileri ve element analizleri ile gerçekleştirildi.

Kopolimer P1'in temsili bir örneği olarak,  $^1\text{H}$  NMR analizi, N-H amid protonları için 8,74-8,46 ppm, -NCH<sub>2</sub>N-metilen için 4,32 ppm ve -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-metilen protonları için 2,64 ppm, 2,29 ppm'de ilgili rezonansları ortaya çıkardı (Şekil 4.2 a). ATR-FTIR spektrumunda 3270 cm<sup>-1</sup>'de N-H gerilmelerinin, 1686 cm<sup>-1</sup>'de ise amid karbonil gerilmelerinin varlığı hesaplandı (Şekil 4.2 b). Çeşitli bisakrilamid ve bismaleimid kullanılarak elde edilen P(2-5) kopolimerlerinin yapısal karakterizasyonu da başarılı polisülfid-en polimerizasyonunu doğruladı (Şekil ek 2- Şekil ek 4). Bu kopolimerler teorik kükürt ağırlık içeriklerini %46,26 (P1 için) ile %27,51 (P5 için) arasında sağladı. Elementel analiz bileşimlerine göre kopolimerler, teorik ağırlık içeriklerinden biraz daha düşük gerçek kükürt içerikleri sergiledi (Tablo ek 1). Bu tutarsızlık muhtemelen polimerizasyon sırasındaki monomer safsızlıklarından ve stokiometrik monomer dengesizliğinden kaynaklanabilmektedir.



Şekil 4.2 a) Kopolimer P1'in  $^1\text{H}$  NMR ve b) Kopolimer P1'in ATR-FTIR spektrumları

Farklı bisakrilamid ve bismaleimid monomerlerden elde edilen polisülfid-en kopolimerleri P(1-5) yarı kristal tozlardır. Tüm kopolimerler dimetil sülfoksit, *N*-metil-2-pirolidon ve *N,N*-dimetilformamid içerisinde yüksek çözünürlük sergiledi. Kopolimerlerin polar aprotik çözücüler içinde çözünmesi belirgin olmakla birlikte, etanol, tetrahidrofuran ve dioksan gibi sınırdan polar protik/aprotik çözücüler içinde hiçbir çözünürlük ile sınırlı bir çözünürlük sergilememişlerdir. Termogravimetrik analizlere göre kopolimerler 183-204 °C arasında  $T_5$  sıcaklıkları (%5 ağırlık kaybı sıcaklığı) sergilerken, maksimum termal ağırlık kayıpları 300-350 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir (Şekil 3a ve Tablo 1). Kopolimerlerin kömür verimleri %20-35 arasında değişmekte olup bu durum muhtemelen yüksek kükürt içerikli kalıntıların eksik termal ayrışmasından kaynaklanıyor olabilir.<sup>[58,59]</sup> Kopolimerlerin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri, monomer yapısını değiştirerek uyarlanabilir cam geçiş sıcaklıklarını ( $T_g$ ) gösterdi (Şekil 3b ve Tablo 1). Yarı kristalli katılar olarak elde edilen P(1-5) ile ilgili olarak, poliimid bazlı kopolimerler P4 ve P5, omurgaları üzerinde polisülfid zincirleri bulunan poliamid bazlı P(1-3) polimerlerinkinden daha yüksek cam geçişleri sergiledi. Her iki tip kopolimer için, yapıya daha esnek alkil zincirlerinin eklenmesi, polimer zincirlerinin artan bölümsel hareketlerine atfedilebilecek biraz daha düşük camsı geçişlerine izin verdi.

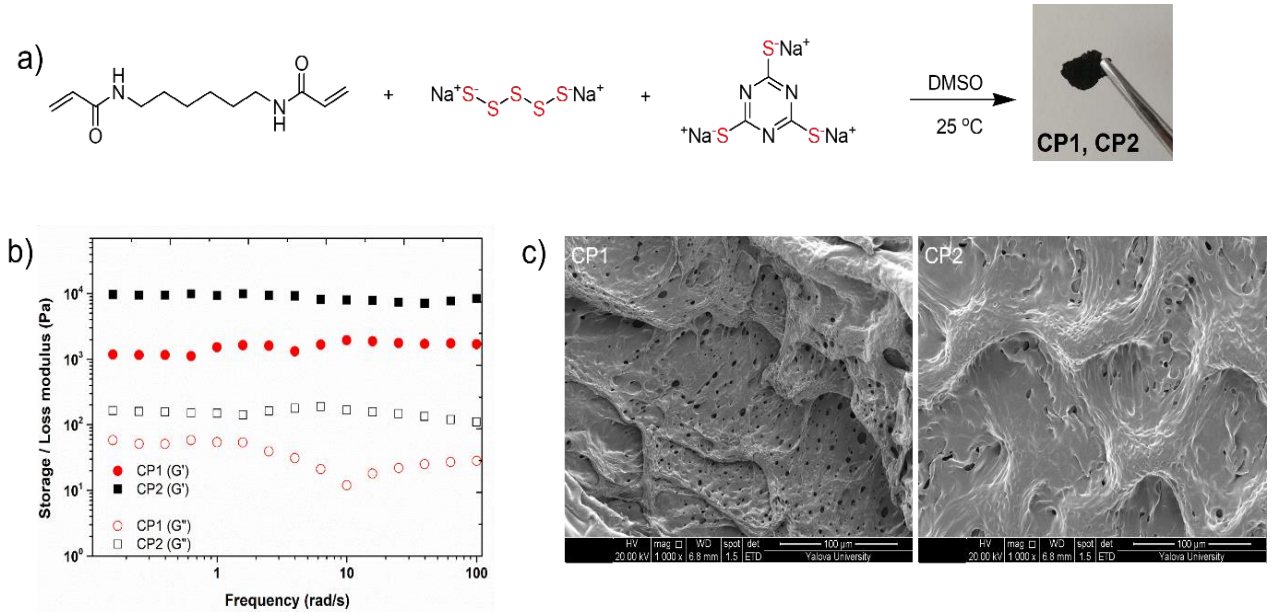


Şekil 4.3 P(1-5) kopolimerlerinin termal karakterizasyonu  
a) TGA termogramları ve b) DSC grafikleri

Polisülfid-en polimerizasyon metodolojisi, yüksek kükürt içerikli, çapraz bağlı polimer ağlarının üretimine kadar genişletildi. Model bir çapraz bağlama sistemi olarak N,N'-hekzametilen-bis-akrilamid ve Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, çoklu tiyolatlı bir çapraz bağlayıcı varlığında reaksiyona sokuldu (Şekil 4.4 a) Sentez prosedürü için lütfen Deney Bölümüne bakın).

Doğrusal kopolimerlerin benzer reaksiyon koşulları altında %30 (CP1) ve %45 (CP2) molar çapraz bağlayıcı beslemesi kullanan iki çapraz bağlı polimer ağı elde edildi. Çapraz bağlanma sürecini doğrulamak ve reolojik özellikleri belirlemek için toluenle şişmiş numunelerin dinamik frekans tarama ölçümleri yapıldı. Şekil 4.4 b'de görüldüğü gibi, hem çapraz bağlı polimerler CP1 hem de CP2, 10<sup>2</sup> -10<sup>4</sup> Pa arasında değişen depolama (G') ve (G'') kayıp modülleri sergiledi. Her iki örnekte de, çapraz bağlı polimerlerin karakteristik viskoelastik davranışını gösteren çalışılan açılal frekans bölgesinde G'den daha yüksek G' değerleri hesaplandı. Beklendiği gibi, CP1'e göre CP2'nin daha yüksek G'si gözlemlendi; bu, ikinci polimerin daha çapraz bağlı ağ yapısını gösterir. CP1 ve CP2'nin depolama ve kayıp modülleri, ideale yakın ağ oluşumuna atfedilebilecek düşük salınım frekansı bağımlılığı sergiledi.<sup>[60-62]</sup>

Dondurularak kurutulan çapraz bağlı malzemelerin SEM yüzey morfolojik analizlerinde, daha az miktarda çapraz bağlayıcı kullanılarak elde edilen CP1'in biraz daha gözenekli özelliği gözlemlendi (Şekil 4.4 c).



Şekil 4.4 Çapraz bağlanma polimerizasyonunun reaksiyon şeması. b) Çapraz bağlı polimerlerin dinamik frekans tarama analizleri. c) Çapraz bağlı polimerler CP1 ve CP2'nin temsili SEM görüntüleri

Polisülfid-en ile üretilen çapraz bağlı polimerlerin olası bir uygulaması olarak, üretilen malzemelerin kontamine sulu çözeltilerden  $Hg^{2+}$  iyonu giderme kapasiteleri değerlendirildi. Civanın yüksek toksisitesinin su güvenliği, çevre kalitesi ve canlı organizmaların refahı açısından önemli riskler taşıdığı iyi bilinmektedir.<sup>[63]</sup> Yüksek kükürt içeriğine sahip polimerik malzemeler, ağır metallerin uzaklaştırılması için adsorbanlar olarak cazip adaylardır ve civanın kükürt ve sülfidlere yüksek bağlanma kapasitesi nedeniyle<sup>[64]</sup>, polisülfidlerle birleştirilmiş polimerler, sulu çözeltilerden civanın uzaklaştırılması için geniş çapta araştırılmıştır.<sup>[36]</sup> Çapraz bağlı polimerler CP1 ve CP2'nin  $Hg^{2+}$  iyon yakalama kapasitelerini belirlemek için dondurularak kurutulmuş malzeme numuneleri, bilinen sulu çözelti konsantrasyonundaki  $Hg^{2+}$  iyonlarına maruz bırakıldı. 25 °C'de 3 saatlik inkübasyonun ardından solüsyonlarda kalan  $Hg^{2+}$  miktarı ICP-OES ile kantitatif olarak analiz edildi. Sonuçlar, çapraz bağlı polimerlerin orta derecede cıva alım kapasiteleri sergilediğini gösterdi (CP1 ve CP2 için sırasıyla %37 ve %48 kalan  $Hg^{2+}$ ). Daha düşük çapraz bağlanma yoğunluğuna sahip CP1, daha yüksek miktarda cıva iyonunun adsorpsiyonunu sergilemesine rağmen, sonuçlar, daha önce bildirilen polisülfid bazlı polimerik sistemlerden nispeten daha düşüktür. Örneğin ters vulkanize kanola yağı adsorban sisteminde 24 saatte %90  $Hg^{2+}$  giderimi sağlandı.<sup>[65]</sup> Elementel kükürt bazlı ters vulkanizasyon polimerizasyonu bir porojen (NaCl) varlığında gerçekleştirildiğinden oldukça gözenekli bir ağ yapısı oluşturuldu. Artan cıva bağlama yeteneğinin nedeni olduğu bildirildi. Oktavinil çokyüzlü oligomerik silseskuioksana dayalı başka bir ters vulkanizasyon adsorban sisteminde, bir saatlik inkübasyon süresinde >%99  $Hg^{2+}$  alımı elde edildi.<sup>[66]</sup> Bununla birlikte, polimerik adsorbanların ağ yapısında polisülfid zincirlerinin varlığı bağlanmaya olumlu bir etki sağlar. Cıva iyonlarının miktarı, ağ yapısı, çapraz bağlanma yoğunluğu, gözenek boyutları, sıcaklık ve pH gibi diğer çeşitli faktörler, yüksek iyon alımının elde edilmesine katkıda bulunur.<sup>[67]</sup>  $Hg^{2+}$  alım çalışmalarında kullanılan çapraz bağlı polimerler CP1 ve CP2, düşük ağ gözenekliliğine sahip esnek olmayan sert katılardı. Yüksek hidrofobik matris yapısından dolayı bu malzemeler sulu ortamda da sınırlı şişme davranışı sergilemiştir. Metal iyonlarının adsorpsiyon seviyesi ağ afinitesine ve mevcut adsorpsiyon yüzeyine bağlı olduğundan, çapraz bağlı CP1, CP2 polimerlerinin gözeneksiz ve hidrofobik yapısı, orta derecede  $Hg^{2+}$  gideriminin nedeni olabilir. Ağ yapısı ile ağır iyon adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki korelasyonu daha iyi anlamak için çapraz bağlı polisülfid-en polimerleri üzerine ileri çalışmalar halen yürütülmektedir.

## 5. SONUÇ

Bu çalışmada, çeşitli bisakrilamid ve bismaleimid monomerlerinin, elementel kükürt türevli disodyum pentasülfür tuzu ile polisülfid-en reaksiyonu yoluyla verimli bir polimerizasyon gerçekleşmiştir. Proton nükleer manyetik rezonansına ( $^1\text{H}$  NMR), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisine (FTIR) ve element analizlerine dayalı yapısal analizler başarılı polimerizasyonları doğrulamıştır. Termal analizler, sülfür açısından zengin bu polimerlerin geniş bir sıcaklık aralığında stabil olduğunu ve uyarlanabilir termal özellikler sergilediğini göstermiştir. Termogravimetrik analizlere göre kopolimerler 183-204 °C arasında  $T_5$  sıcaklıkları (%5 ağırlık kaybı sıcaklığı) sergilerken, maksimum termal kütle kayıpları 300-350 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. SEC analizlerine göre kopolimer P1 için > %80 monomer dönüşümü elde edildi, farklı bisakrilamid ve bismaleimid monomerleri kullanılarak yüksek monomer dönüşümleri (%81-94) elde edilmiştir. Polisülfid-en polimerizasyon prosesi monomodal boyut dağılımları sağlamıştır. Yaklaşım, farklı -en monomerleri kullanılarak yapısal çeşitliliğin yönetilebildiği yüksek kükürt içerikli polimerlerin sentezine olanak tanımaktadır. Elementel analiz bileşimlerine göre ise kopolimerler, teorik ağırlık içeriklerinden biraz daha düşük gerçek kükürt içerikleri sergilemiştir.

Bahsedilen aşamalı büyüme polimerizasyonları, ortam sıcaklığı koşullarında ve herhangi bir metal/organo katalizöre gerek kalmadan verimli bir şekilde uygulanabilir. Ayarlanabilir reolojik özelliklere sahip kimyasal olarak çapraz bağlanmış polimerler ayrıca çok tiyolatlı fonksiyonel bir çapraz bağlayıcı kullanılarak üretildi. SEM yüzey morfolojik analizlerinde, daha az miktarda çapraz bağlayıcı kullanılarak elde edilen CP1'in daha gözenekli yapıda olduğu gözlemlendi. CP1'e göre CP2'nin daha yüksek G'si gözlemlendi bu, ikinci polimerin daha fazla çapraz bağlı ağ yapısında olduğunu göstermektedir. Yüksek hidrofobik matris yapısından dolayı bu polimerler sulu ortamda sınırlı şişme davranışı sergilemiştir. Kopolimerlerin polar aprotik çözücüler içinde çözünmesi belirgin olarak gözlemlenmiştir. Çapraz bağlı polimerlerin orta derecede civa alım kapasiteleri sergilediğini gösterdi (CP1 ve CP2 için sırasıyla %37 ve %48 kalan  $\text{Hg}^{2+}$ ). Bu çapraz bağlı malzemenin sudan toksik civanın uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Bu çalışmada uygulanan polimerizasyon yöntemi elementel kükürt kullanılarak farklı polimerik malzemelerin elde edilmesi için yeni yaklaşımlara imkan vermektedir.

## KAYNAKLAR

- [1]Saçak M., *Polimer Kimyasına Giriş*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara, (1998).
- [2]ZORLU (31.05.2024). *Akıllı Hayat 2030*  
<https://www.zorlu.com.tr/akillihayat2030/yazilar/plastik-geri-donusumunde-uygulanan-yontemler>
- [3]Arshad, M.,Zubair, M., Rahman S., Ullah A., *Polymers for Advanced Applications*, (2020).
- [4]Saldívar E., Guerra et al. *Introduction To Polymers And Polymer Types*, (2013).
- [5]Kocaokutgen H., *Polimerler*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, (2019)
- [6]Namazi, H. Polymers in our daily life. *Bioimpacts*, 2017, 7, 73-74.
- [7]Silva, A. C. Q.; Silvestre, A. J. D.; Vilela, C.; Freire, C. S. R. Natural Polymers-Based Materials: A Contribution to a Greener Future. *Molecules*, 2021, 27, 94.
- [8]Binder, W. H. The Past 40 Years of Macromolecular Sciences: Reflections on Challenges in Synthetic Polymer and Material Science. *Macromol. Rapid Comm.* 2019, 40, 1800610.
- [9]Smith Patrick B. and Payne G.F., *The Emergence of Renewable and Sustainable Polymers*, (2011).
- [10] García-Martínez, J.-M.; Collar, E. P. Polymers and the Environment: Some Current Feature Trends. *Polymers*, 2023, 15, 2093.
- [11]O'Rourke, K.; Wurzer, C.; Murray, J.; Doyle, A.; Doyle, K.; Griffin, C.; Christensen, B.; Brádaigh, C. M. O.; Ray, D. Diverted from Landfill: Reuse of Single-Use Plastic Packaging Waste. *Polymers*, 2022, 14, 5485.
- [12]Mohanty, A. K.; Wu, F.; Mincheva, R.; Hakkarainen, M.; Raquez, J. M.; Mielewski, D. F.; Narayan, R.; Netravali, A. N.; Misra, M. Sustainable polymers. *Nat. Rev. Methods Primers*, 2022, 2, 1-27.
- [13] Chyr, G.; DeSimone, J. M. Review of high-performance sustainable polymers in additive manufacturing. *Green Chem.*, 2023, 25, 453-466.
- [14] Kristufek S. L., Wacker K. T. et al. Monomer design strategies to create natural product-based polymer materials, (2016).
- [15] Schneiderman, D. K., Hillmyer, Marc A., 50th Anniversary Perspective: There Is a Great Future in Sustainable Polymers, Department of Chemistry and Center for Sustainable Polymers, University of Minnesota, 207 Pleasant St. SE, Minneapolis, Minnesota 55455-0431, United States (2017).
- [16] Miller, S. A. Sustainable Polymers: Opportunities for the Next Decade. *ACS Macro Lett.*, 2013, 2, 550-554.

- [17] Wang, Z.; Ganewatta, M. S.; Tang, C. Sustainable polymers from biomass: Bridging chemistry with materials and processing. *Progress in Polymer Science*, 2020, **101**, 101197
- [18] Ravi Sharma R., New Developments in Green Chemistry Renewable Polymer Sustainable Synthesis, (2015).
- [19] Arslan, M. Sulfur-rich polymers from elemental sulfur-derived polysulfide salts and bisepoxides. *European Polymer Journal* **194**, 112131 (2023).
- [20] Lin, A. N., Reimer, R. J. & Carter, D. M. Sulfur revisited. *Journal of the American Academy of Dermatology* **18**, 553–558 (1988).
- [21] Kutney, G. *Sulfur: History, Technology, Applications & Industry*. (ChemTec Publishing, 2007).
- [22] P. Harrisson, Global Sulphur Market Outlook, 2016.
- [23] Lim J., Pyun J., and Char K., Recent Approaches for the Direct Use of Elemental Sulfur in the Synthesis and Processing of Advanced Materials, (2015).
- [24] NEHB W., VYDRA K., Sulfur, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry , Germany (2012).
- [25] Maslin, M., Van Heerde, L. & Day, S. Sulfur: A potential resource crisis that could stifle green technology and threaten food security as the world decarbonises. *The Geographical Journal* **188**, 498–505 (2022).
- [26] Boyd, D. A. Sulfur and Its Role In Modern Materials Science. *Angewandte Chemie International Edition* **55**, 15486–15502 (2016).
- [27] Jared J. Griebel Richard S. Glass Kookheon Char Jeffrey Pyun, : Polymerizations with elemental sulfur: A novel route to high sulfur content polymers for sustainability, energy and defense. *Progress in Polymer Science*, (2016).
- [28] Worthington, M. J. H., Kucera, R. L. & Chalker, J. M. Green chemistry and polymers made from sulfur. *Green Chem.* **19**, 2748–2761 (2017).
- [29] Chung, W. J. *et al.* The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials. *Nature Chem* **5**, 518–524 (2013).
- [30] Wu, X. *et al.* Catalytic inverse vulcanization. *Nat Commun* **10**, 647 (2019).
- [31] Zhang, B., Gao, H., Yan, P., Petcher, S. & Hasell, T. Inverse vulcanization below the melting point of sulfur. *Mater. Chem. Front.* **4**, 669–675 (2020).
- [32] Dale, J. J. *et al.* Exploring inverse vulcanisation mechanisms from the perspective of dark sulfur. *European Polymer Journal* **195**, 112198 (2023).
- [33] Alex A., Singha N.K., Exploring inverse vulcanization in lithium–sulfur batteries (2023)

- [34] Chalker J. M., Worthington Max J. H, Lundquist N. A., Esdaile Louisa J., Synthesis and Applications of Polymers Made by Inverse Vulcanization (2019)
- [35] Lin H.K., Lai Y.S., and Liu Y.L., Cross-Linkable and Self-Foaming Polysulfide Materials for Repairable and Mercury Capture Applications (2019)
- [36] Pirayesh, A., Salami-Kalajahi, M., Roghani-Mamaqani, H. & Najafi, F. Polysulfide Polymers: Synthesis, Blending, Nanocomposites, and Applications. *Polymer Reviews* **59**, 124–148 (2019).
- [37] Zhang Y., Seidi F. et al. Green and sustainable natural derived polysulfides for a broad range of applications, (2023)
- [38] Park K. W., Leitao E.M., The link to polysulfides and their applications (2021)
- [39] Kishore, K. & Ganesh, K. Synthesis, characterization, and thermal degradation studies on group VIA derived weak-link polymers. *Macromolecules* **26**, 4700–4705 (1993).
- [40] Wręczycki, J., Bieliński, D. M., Kozanecki, M., Maczugowska, P. & Mlostoń, G. Anionic Copolymerization of Styrene Sulfide with Elemental Sulfur (S<sub>8</sub>). *Materials* **13**, 2597 (2020).
- [41] Wręczycki, J., Bieliński, D. M., Kozanecki, M., Strzelec, K. & Mlostoń, G. An efficient ring-opening copolymerization of thiiranes with elemental sulfur in the presence of the fluoride anion. *Polymer* **267**, 125638 (2023).
- [42] Jeon, Y., Choi, J., Seo, D., Jung, S. H. & Lim, J. Low birefringence and low dispersion aliphatic thermosets with a high and tunable refractive index. *Polym. Chem.* **14**, 1117–1123 (2023).
- [43] Penczek, S., Ślazak, R. & Duda, A. Anionic copolymerisation of elemental sulphur. *Nature* **273**, 738–739 (1978).
- [44] Steudel, R. The Chemistry of Organic Polysulfanes R–Sn–R (n > 2). *Chem. Rev.* **102**, 3905–3946 (2002).
- [45] Patrick, J. C. The formation of high polymers by condensation between metallic polysulphides and dihalogenated hydrocarbons and ethers. *Trans. Faraday Soc.* **32**, 347–357 (1936).
- [46] Jorczak, J. S. & Fettes, E. M. Polysulfide Liquid Polymers. *Ind. Eng. Chem.* 1951, 43, 2, 324–328.
- [47] Zhang, Y. et al. High sulfur-containing carbon polysulfide polymer as a novel cathode material for lithium-sulfur battery. *Sci Rep* **7**, 11386 (2017).
- [48] Kalaei, M. R., Famili, M. H. N., Mortezaei, M. & Zeeb, M. Polymerization of ethylene dichloride and sodium tetrasulfide: synthesis and kinetic studies. *Journal of Sulfur Chemistry* **31**, 247–253 (2010).
- [49] Meisner, Q. J. et al. An in situ generated polymer electrolyte via anionic ring-opening polymerization for lithium–sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A* **9**, 25927–25933 (2021).

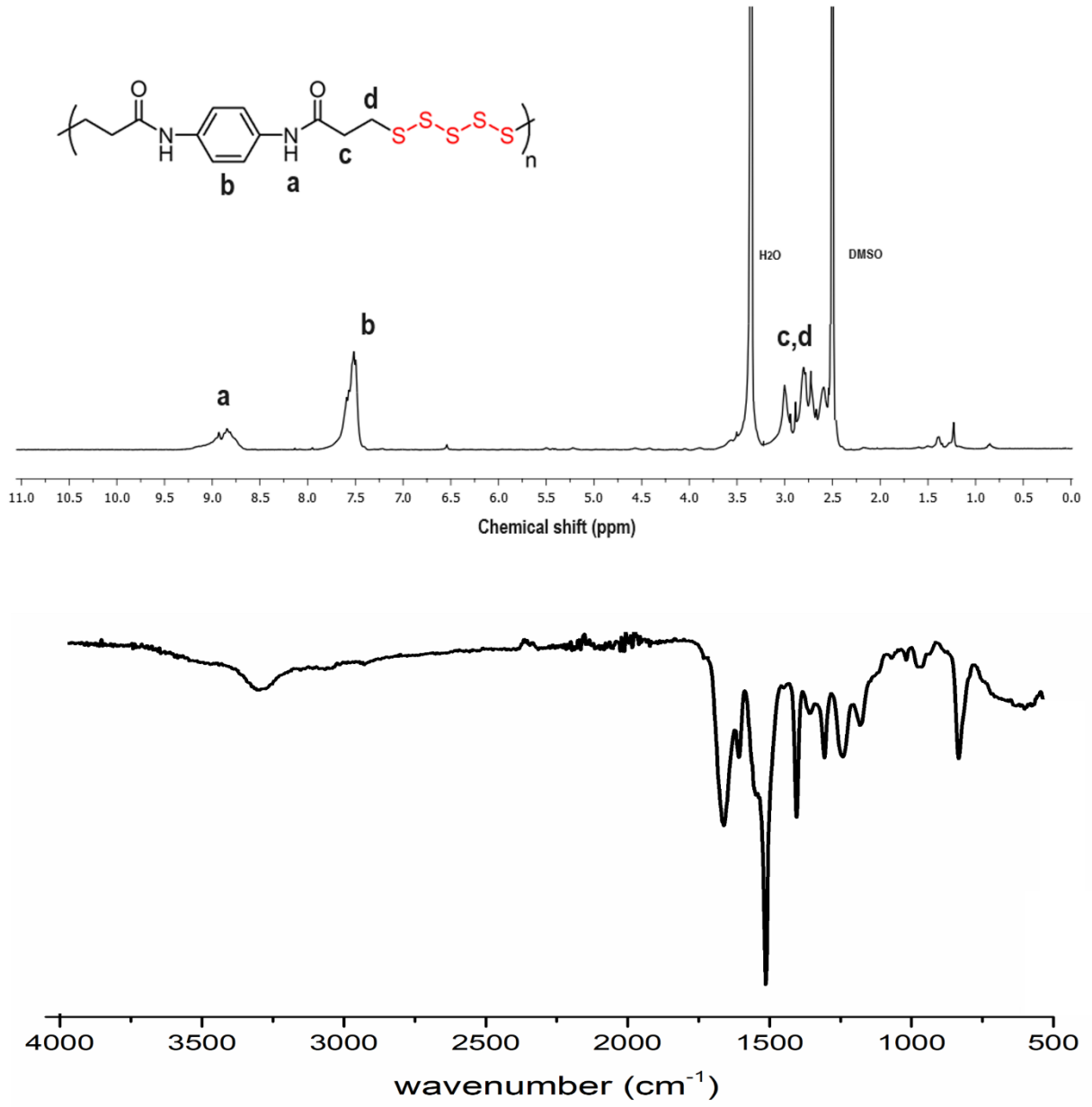
- [50] Lim, J. *et al.* High Sulfur Content Polymer Nanoparticles Obtained from Interfacial Polymerization of Sodium Polysulfide and 1,2,3-Trichloropropane in Water. *Macromolecular Rapid Communications* **36**, 1103–1107 (2015).
- [51] Edraki, M., Sheydaei, M., Alinia-Ahandani, E. & Nezhadghaffar-Borhani, E. Polyvinyl chloride: chemical modification and investigation of structural and thermal properties. *Journal of Sulfur Chemistry* **42**, 397–409 (2021).
- [52] Shin, H. *et al.* Aqueous “polysulfide-ene” polymerization for sulfur-rich nanoparticles and their use in heavy metal ion remediation. *J. Mater. Chem. A* **6**, 23542–23549 (2018).
- [53] O’Brien, J., Lee, S.-H., Onogi, S. & Shea, K. J. Engineering the Protein Corona of a Synthetic Polymer Nanoparticle for Broad-Spectrum Sequestration and Neutralization of Venomous Biomacromolecules. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 16604–16607 (2016).
- [54] Devaraju, S., Vengatesan, M. R., Selvi, M. & Alagar, M. Thermal and dielectric properties of newly developed linear aliphatic-ether linked bismaleimide-polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS-AEBMI) nanocomposites. *J Therm Anal Calorim* **117**, 1047–1063 (2014).
- [55] Rosén, E. *et al.* A Preparative and X-Ray Powder Diffraction Study of the Polysulfides Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. *Acta Chem. Scand.* **25**, 3329–3336 (1971).
- [56] Wołczański, G., Gil, W., Cichos, J., Lisowski, M. & Stefanowicz, P. Alkyl Thiocyanurates as Thioester Mimetics. Transthioesterification and Ligation Reactions with High Potential in Dynamic Covalent Chemistry. *J. Org. Chem.* **88**, 8192–8202 (2023).
- [57] Kéki, S.; Zsuga, M.; Kuki, A. Theoretical Size Distribution in Linear Step-Growth Polymerization for a Small Number of Reacting Species. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 15, 4151–4155
- [58] Parreño, R. P., Liu, Y.-L. & Beltran, A. B. Effect on thermal stability of microstructure and morphology of thermally-modified electrospun fibers of polybenzoxazines (PBz) blended with sulfur copolymers (SDIB). *RSC Adv.* **11**, 10002–10009 (2021).
- [59] Ghumman, A. S. M. *et al.* A Degradable Inverse Vulcanized Copolymer as a Coating Material for Urea Produced under Optimized Conditions. *Polymers* **13**, 4040 (2021).
- [60] Arslan, M., Ceylan, O., Arslan, R. & Tasdelen, M. A. Facile UV-induced covalent modification and crosslinking of styrene–isoprene–styrene copolymer via Paterno–Büchi [2 + 2] photocycloaddition. *RSC Adv.* **11**, 8585–8593 (2021).
- [61] Arslan, M. Fabrication and reversible disulfide functionalization of PEGylated chitosan-based hydrogels: Platforms for selective immobilization and release of thiol-containing molecules. *European Polymer Journal* **126**, 109543 (2020).
- [62] Arslan, M., Gevrek, T. N., Sanyal, R. & Sanyal, A. Fabrication of poly(ethylene glycol)-based cyclodextrin containing hydrogels via thiol-ene click reaction. *European Polymer Journal* **62**, 426–434 (2015).

- [63] Environment, U. N. Global Mercury Assessment 2018. *UNEP - UN Environment Programme* <http://www.unep.org/resources/publication/global-mercury-assessment-2018> (2019).
- [64] Jay, J. A., Morel, F. M. M. & Hemond, H. F. Mercury Speciation in the Presence of Polysulfides. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2196–2200 (2000).
- [65] Worthington, M. J. H. *et al.* Laying Waste to Mercury: Inexpensive Sorbents Made from Sulfur and Recycled Cooking Oils. *Chemistry – A European Journal* **23**, 16219–16230 (2017).
- [66] Berk, H., Kaya, M. & Cihaner, A. Thermally highly stable polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-sulfur based hybrid inorganic/organic polymers: synthesis, characterization and removal of mercury ion. *Polym. Chem.* **13**, 5152–5158 (2022).
- [67] Worthington, M. J. H. *et al.* Modelling mercury sorption of a polysulfide coating made from sulfur and limonene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 12363–12373 (2022).
- [68] WIKIPEDIA (28.04.2024). *Sulfur in pharmacy*  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Sulfur\\_in\\_pharmacy](https://en.wikipedia.org/wiki/Sulfur_in_pharmacy)

## EKLER

### EK 1

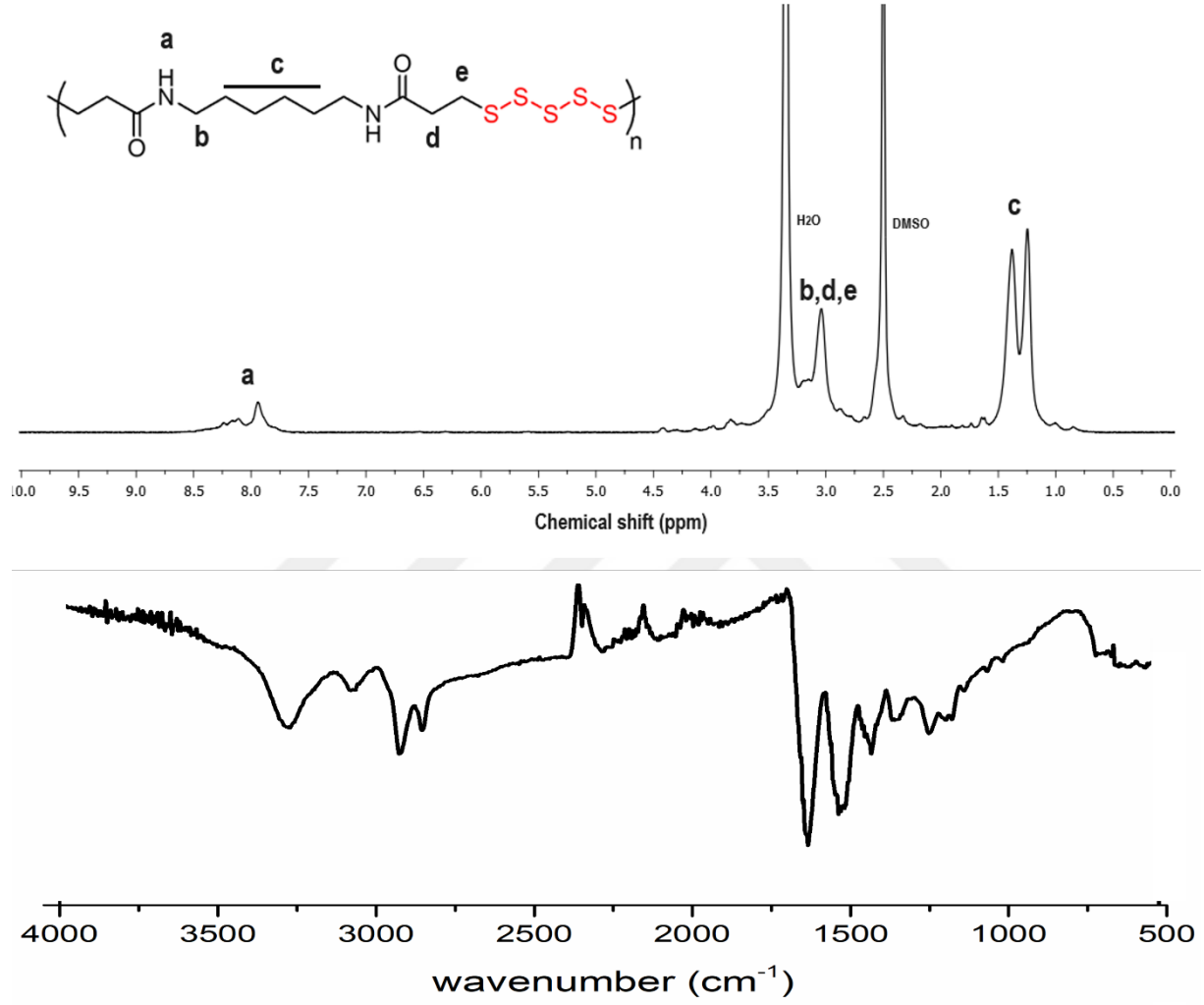
#### P2 polimerinin $^1\text{H}$ NMR ve ATR-FTIR SPEKTRUMLARI



Şekil Ek 1 Kopolimer P2'nin  $^1\text{H}$  NMR ve ATR-FTIR karakterizasyonu

## EK 2

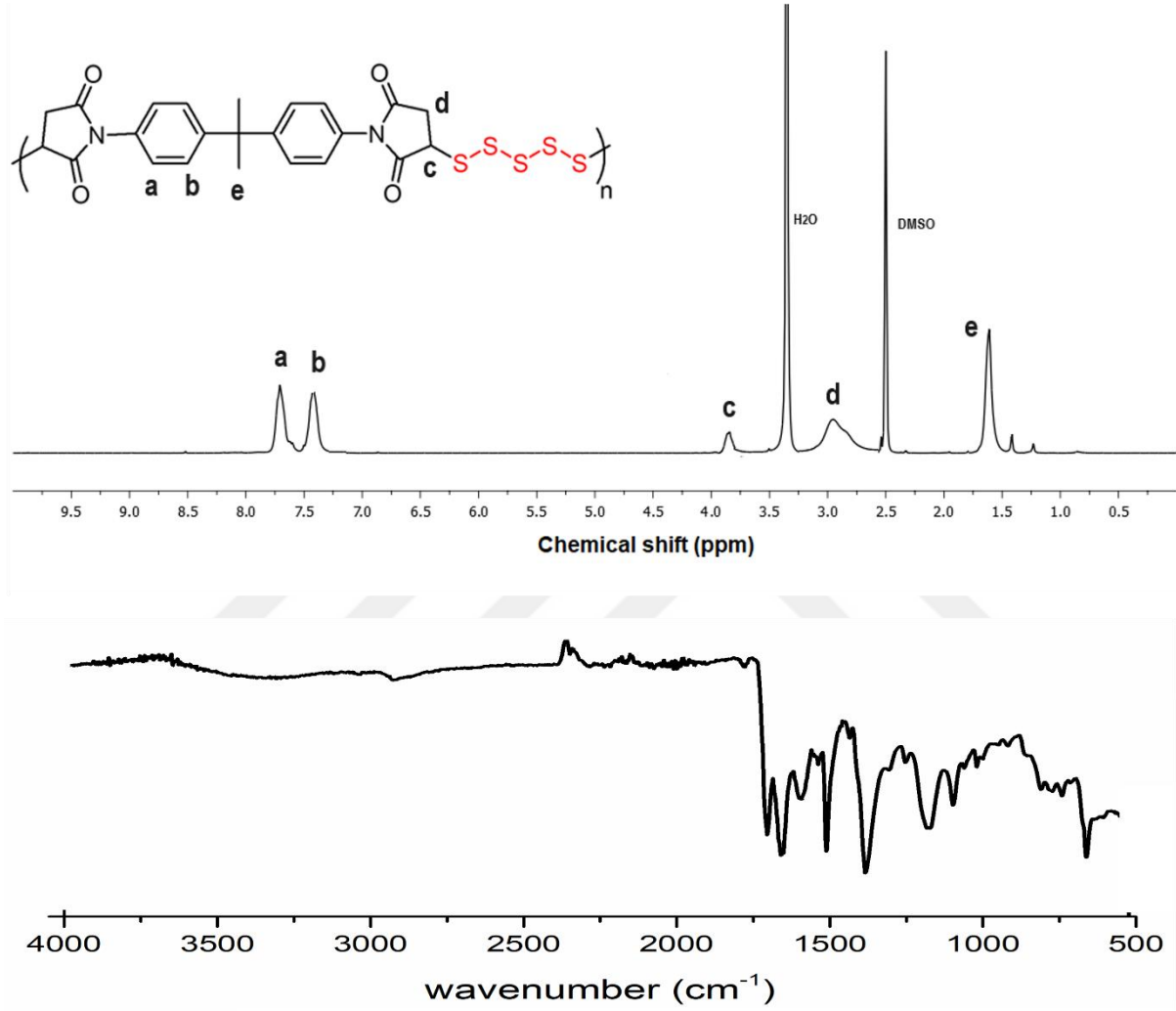
### P3 polimerinin $^1\text{H}$ NMR ve ATR-FTIR SPEKTRUMLARI



Şekil Ek 2 Kopolimer P3'ün  $^1\text{H}$  NMR ve ATR-FTIR karakterizasyonu

### EK 3

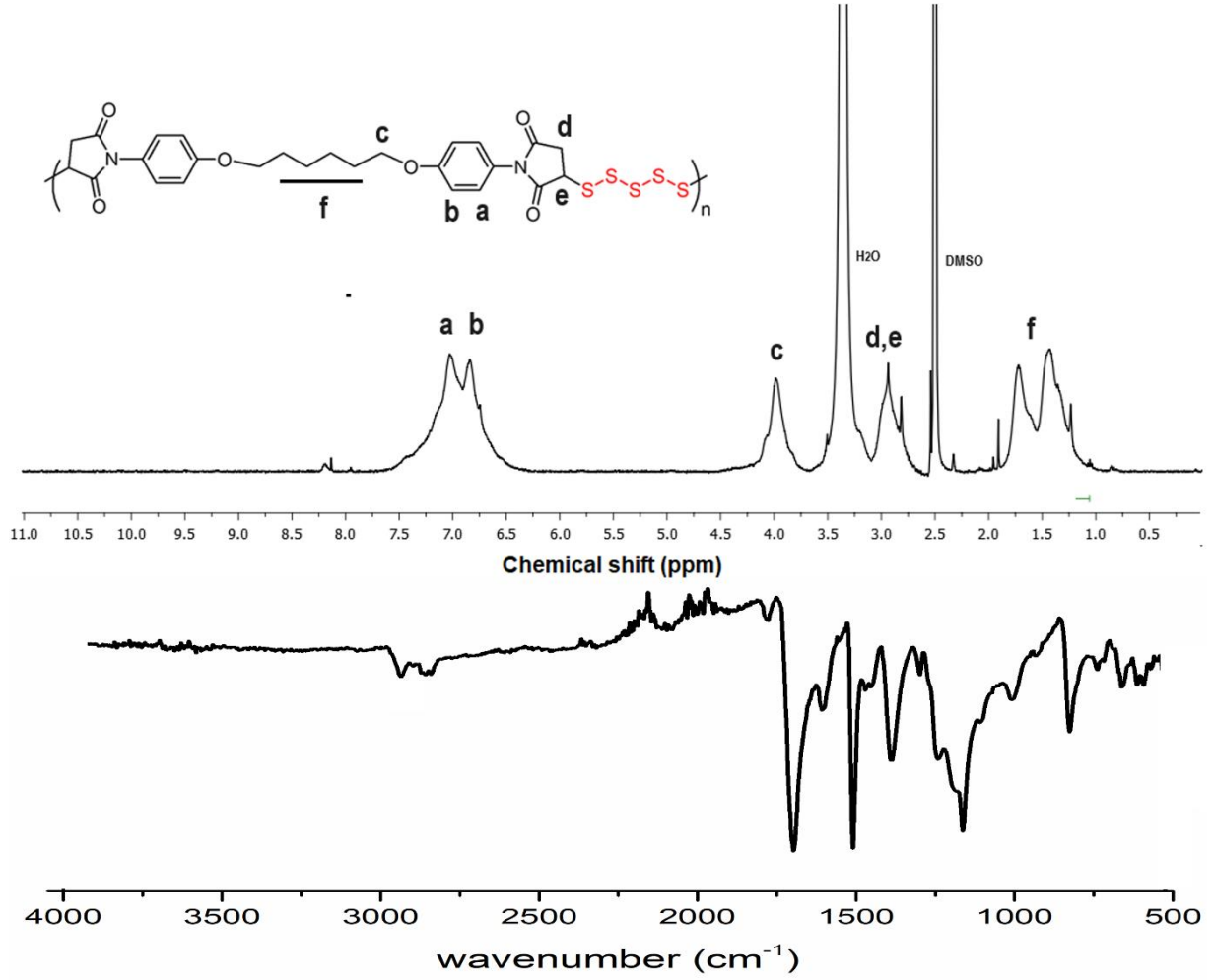
#### P4 polimerinin $^1\text{H}$ NMR ve ATR-FTIR SPEKTRUMLARI



Şekil Ek 3 Kopolimer P4'ün  $^1\text{H}$  NMR ve ATR-FTIR karakterizasyonu

## EK 4

### P5 polimerinin $^1\text{H}$ NMR ve ATR-FTIR SPEKTRUMLARI



Şekil Ek 4 Kopolimer P5'in  $^1\text{H}$  NMR ve ATR-FTIR karakterizasyonu

Tablo EK 1: Kopolimerlerin element analiz verileri

|    | Teorik (%) |      |      |       | Gerçek (%) |      |      |       |
|----|------------|------|------|-------|------------|------|------|-------|
|    | C          | H    | N    | S     | C          | H    | N    | S     |
| P1 | 31.19      | 5.23 | 8.08 | 46.26 | 32.87      | 5.93 | 7.57 | 44.11 |
| P2 | 41.15      | 4.93 | 6.86 | 39.23 | 42.96      | 5.64 | 7.01 | 37.41 |
| P3 | 40.35      | 6.77 | 6.72 | 38.47 | 42.83      | 7.35 | 7.26 | 35.86 |
| P4 | 51.88      | 4.53 | 4.84 | 27.70 | 53.16      | 4.98 | 4.42 | 25.11 |
| P5 | 47.40      | 3.81 | 4.81 | 27.51 | 49.13      | 4.55 | 5.31 | 25.19 |

## ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Edirne’de tamamladı. 2014 yılında girdiği Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümünden 2019 yılında mezun oldu.

## TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

- Mehmet Arslan, Şevval Gökçe Akdeniz, Hamit Erdemi., Polysulfide-ene polymerization of bisacrylamides and bismaleimides toward sulphur-rich polymers, *Journal Of Macromolecular Science, Part A: Pure And Applied Chemistry* (2024), Vol. 61, No. 5, 339–347
- Mehmet Arslan, Şevval Gökçe Akdeniz, Hamit Erdemi, 2024: Polysulfide-Ene Polymerization Of Bisacrylamides And Bismaleimides Toward Sulphur-Rich Polymers, 7Th Internatioan Antalya Scientific Research And Innovative Studies Congress Antalya, Türkiye.