

**ATIK ARAÇ LASTİKLERİNİN METATEZ
REAKSİYONLARI İLE GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMESİ**

**RECYCLING OF WASTE VEHICLE TIRES THROUGH
METHATHESIS REACTIONS**

EMRE BEYTULLAH TAŞTEPE

DOÇ. DR. BENGİ ÖZGÜN ÖZTÜRK

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2025

ÖZET

ATIK ARAÇ LASTİKLERİNİN METATEZ REAKSIYONLARI İLE GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMESİ

Emre Beytullah TAŞTEPE

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Bengi Özgün ÖZTÜRK

Ocak 2025, 77 sayfa

Atık lastiklerin geri dönüşümünde kullanılan yakma ve piroliz gibi geleneksel yöntemlere alternatif çalışma yapılmıştır. Çapraz metatez reaksiyonları ve Grubbs tipi katalizörler kullanılarak yeni bir geri dönüşüm yöntemi geliştirilmiştir. Çalışma, lastiklerin ana bileşeni olan 1,4-cis-poli(isopren) polimerini metil akrilat, metil-10-undesenoat ve dimetil fumarat gibi çapraz bağlayıcı ajanlarla reaksiyona sokarak, 350-700 Da aralığında ester sonlu fonksiyonel oligomerler elde etmeye odaklanmıştır.

Reaksiyon koşulları önce 1,4-cis-poli(isopren) model sisteminde optimize edilmiş, ardından gerçek atık lastik örnekleri (granül orbit-NR ve otomobil lastiği) üzerinde uygulanmıştır. Denemelerde, kütlece %42'ye kadar çözünür fraksiyon izole edilmiş ve ürünler SEC ve ¹H-NMR yöntemleriyle detaylı şekilde karakterize edilmiştir. Ayrıca, süreç maliyet analizleri gerçekleştirilmiş ve çapraz metatez temelli bu yöntemin çevreci ve ekonomik bir geri dönüşüm stratejisi sunduğu ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Olefin Metatez, Rutenyum, Poli(isopren), Lastik Geri Dönüşüm.

ABSTRACT

RECYCLING OF WASTE VEHICLE TIRES THROUGH METHATHESIS REACTIONS

Emre Beytullah TAŞTEPE

Master of Science, Department of CHEMISTRY

Supervisor: Associate Prof. Dr. Bengi Özgün ÖZTÜRK

January 2025, 77 pages

An alternative approach to traditional methods such as incineration and pyrolysis for the recycling of waste tires has been developed. A novel recycling method utilizing cross-metathesis reactions and Grubbs-type catalysts has been introduced. The study focuses on reacting the primary component of tires, 1,4-cis-poly(isoprene) polymer, with cross-linking agents such as methyl acrylate, methyl-10-undecenoate, and dimethyl fumarate to produce ester-terminated functional oligomers within the molecular weight range of 350-700 Da.

Reaction conditions were first optimized using a model system based on 1,4-cis-poly(isoprene) and subsequently applied to real waste tire samples, including granulated orbit-NR and automotive tires. Experiments achieved up to 42% soluble fraction by mass, and the resulting products were thoroughly characterized using SEC and ¹H-NMR techniques. Additionally, cost analyses of the process were conducted, demonstrating that this cross-metathesis-based method provides an environmentally friendly and economically viable recycling strategy.

Keywords: Olefin Metathesis, Ruthenium, Poly(isoprene), Tire Recycle

TEŞEKKÜR

Türk halkının iyiliği için çile çekmiş, savaşlar vermiş ve cumhuriyeti bize hediye eden başta Mustafa Kemal Atatürk olmak üzere tüm kahramanlarımıza sonsuz saygı ve minnetlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans hayatımda, maddi, manevi ve akademik desteklerini benden esirgemeyen, çalışmamda bana yön gösteren ve motive eden, yanında çalışmaktan gurur duyduğum ve zevk aldığım saygıdeğer danışmanım Doç. Dr. Bengi Özgün ÖZTÜRK'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca, şartlar ne olursa olsun desteklerini benden esirgemeyen ve sürekli yol gösteren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU'na teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans süresince her zaman yanımda olan, beni motive eden, zorlu ve karanlık zamanlarımda bana ışık olan sevgili arkadaşım, dostum, eşim Seda YÜKSEL'e teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitimime başlamam için tavsiye veren ve beni motive eden sevgili hocam Demet Baykan Özer'e teşekkür ederim. Deneylerde kullanmam için gerekli hammadde tedarikini sağlayan PETLAS ve AKO Lastik Geri Dönüşüm Tesisleri'ne teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitimimde desteklerini ve inancını esirgemeyen aileme, laboratuvarında her türlü desteği esirgemeyen olefin metatez ailesine ve koşulsuz şartsız destek olan hocalarımın teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
TABLolar.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Olefinler	2
2.2. Karbenler.....	3
2.2.1. Singlet Karbenler	3
2.2.2. Triplet Karbenler	4
2.2.3. <i>N</i> -Heterosiklik Karbenler	5
2.3. Metal-Karben Kompleksleri	6
2.3.1. Fischer Karben Kompleksi.....	6
2.3.2. Shrock Karben Kompleksi	7
2.4. Grubbs Katalizörleri.....	8
2.4.1. Birinci Nesil Grubbs Katalizörü	9
2.4.2. İkinci Nesil Grubbs Katalizörü	9
2.4.3. Hoveyda-Grubbs Katalizörleri.....	10
2.5. Olefin Metatez.....	12
2.6. Olefin Metatez Reaksiyonları	14
2.6.1. Çapraz Metatez Reaksiyonu.....	14

2.6.2. Halka Kapanma Metatez Reaksiyonu.....	15
2.6.3 Halka Açılımı Metatez Reaksiyonu	16
2.6.4. Asiklik Dien Metatez (ADMET) Polimerizasyonu	16
2.7. Lastik	17
2.7.1 Lastikte Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar	17
2.7.2. Lastik Yapısı.....	18
2.7.3. Lastik Üretim Süreci.....	20
2.7.4. Lastik Geri Dönüşümü Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	24
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	38
3.1. Kimyasallar.....	38
3.2. Ekipmanlar ve Cihazlar	38
3.3. Lastiklerin Geri Dönüşümü için Örnek Metatez Reaksiyonu.....	38
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	40
4.1. Doğal Kauçuk 1,4-cis-poli(isopren) Bileşiğinin Metil Akrlat ile Çapraz Metatez Reaksiyonları	43
4.2. Doğal Kauçuk 1,4-cis-poli(isopren) Bileşiğinin Metil-10-Undesenoat Bileşiği ile Çapraz Metatez Reaksiyonları	48
4.3. Doğal Kauçuk 1,4-cis-poli(isopren) Bileşiğinin Dietil Maleat Bileşiği ile Çapraz Metatez Reaksiyonları	55
4.4. Atık Lastiklerin Geri Dönüşüm Çalışmaları	57
4.4.1. Orbit-NR Toz Granül ve Gerçek Lastik Örneklerinin Metil Akrlat ile Çapraz Metatez Degradasyon Çalışmaları.....	57
4.5. Geri Dönüşümün Ekonomik Fizibilite Çalışmaları	62
5. YORUM.....	65
6. KAYNAKLAR	66
EKLER.....	70

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. En basit olefin molekülü etilen.	2
Şekil 2. Etilen molekülünün π orbitali örtüşmesi.....	2
Şekil 3. Singlet karbene örnek diklorokarben molekülü.	3
Şekil 4. Diklorokarben molekülünün singlet hâldeki orbitali.	4
Şekil 5. Triplet karbene örnek metilen molekülü.	4
Şekil 6. Metilen molekülünün triplet hâldeki orbitali.	5
Şekil 7. Bir N-Heterosiklik karben olan imizdazol ve rezonans yapısı.	5
Şekil 8. Metal-karben kompleksinin basitçe gösterimi.	6
Şekil 9. Fischer karben kompleksi orbital örtüşmeleri.[13].....	7
Şekil 10. Fischer karben kompleksi metal-karben bağı.	7
Şekil 11. Schrock karben kompleksi orbital örtüşmeleri.[13]	7
Şekil 12. Schrock karben kompleksi metal-karben bağı.....	8
Şekil 13. Grubbs birinci nesil katalizörü.....	9
Şekil 14. Grubbs birinci nesil katalizöründen Grubbs ikinci nesil katalizörü sentezi.[17]..	10
Şekil 15. 1 ve 2 numaralı reaktantların belirtilen koşullarda tepkimeye girerek oluşturduğu 3 numaralı ürün: Hoveyda-Grubbs birinci nesil katalizörü.[21].....	11
Şekil 16. Hoveyda-Grubbs ikinci nesil katalizörü sentezi.[22]	11
Şekil 17. İkinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü	12
Şekil 18. Olefin metatez reaksiyonu basit gösterimi.....	12
Şekil 19. Propenin metatez reaksiyonu.	13
Şekil 20. Olefin metatez reaksiyonlarının genel mekanizması	13
Şekil 21. Çapraz metatez reaksiyonu	14
Şekil 22. Çapraz metatez için örnek mekanizma.	14
Şekil 23. Çapraz metatez için örnek mekanizma-2.....	14
Şekil 24. Halka kapanma metatez reaksiyonu.	15
Şekil 25. Halka Kapanma Metatez Reaksiyonu Örnek Mekanizma.	15
Şekil 26. Halka kapanma metatez reaksiyonu örnek mekanizma -2.....	15
Şekil 27.Halka açılma metatez reaksiyonu.	16
Şekil 28. Halka açılma metatez reaksiyonu için örnek mekanizma.....	16
Şekil 29. Asiklik dien metatez polimerizasyonu	16
Şekil 30.Continental'e ait lastiğin detaylı kesit görüntüsü.	18

Şekil 31. Lastiğin detaylı kesit görüntüsü-2.[32].....	19
Şekil 32. Lastik-Kauçuk Karışımı.	21
Şekil 33. Kauçuk-Çelik Karışımından Üretilen Kasnak.....	22
Şekil 34. Tüm bileşenlerin bir araya getirilmesiyle oluşan ürün: “Yeşil Lastik”.....	23
Şekil 35. Vulkanizasyon işleminden sonra oluşan lastik.	23
Şekil 36. Vulkanizasyon sonrası lastiğin ara yüzeyi.....	24
Şekil 37. Vulkanizasyon sonrası lastiğin ara yüzeyi-2.....	24
Şekil 38. PDB'nin dimetil fumarat (DF) ile çapraz metatez reaksiyonu.	25
Şekil 39. (a) DF'nin ¹ H-NMR spektrumu, (b) Düz zincirli PBD, (c) PBD + %1 DF + G1 katalizörü, (d) PBD + %1 DF + G2 katalizörü.	26
Şekil 40.Düz zincirli PBD'nin cis, trans ve vinil gruplarının ¹ H-NMR spektroskopisinde görünümü.	27
Şekil 41. SEC ile kırılan bağların ağırlık dağılım grafiği. Siyah Çizgi: Düz Zincirli PBD, Kırmızı Çizgi: G1 + Çapraz Bağlı PBD + 0,01mol DF, Mavi Çizgi: Çapraz Bağlı PBD + G1 katalizörünü temsil etmektedir.	28
Şekil 42. 24 saat oda sıcaklığında G2 katalizörü varlığında bekleyen, 8 mm x 2 mm SBR örneği.	29
Şekil 43. SBR'nin ¹ H-NMR Spektroskopisi. (a) Katalizör ve diester olmadan 40°C'ye ısıtılmış SBR, (b) 40°C G2 + 10 mol% DM + SBR, (c) Oda sıcaklığında G2 + DF + SBR, (d) 40°C + G2. PBD pikleri daire içerisine alınmıştır.	29
Şekil 44. Çalışmanın tepkime şeması. (a) M51 + etil akrilat ile tepkime sonucu enoat uçlu polimerlerin oluşumu. (b) 200°C + disiklopentadien. (c) M2 + 80°C + 2 saat sonunda tekrar eden ürünler.....	31
Şekil 45. Karakteristik piklerin gösterildiği ¹ H-NMR spektrumu.	32
Şekil 46. Halkalı ve düz zincirli yapıların etenolizi.....	34
Şekil 47. Metil oleatın etenoliz reaksiyonu.	34
Şekil 48. Etenoliz katalizörleri.....	35
Şekil 49. PBD'nin metil-10-undecenoat veya 10-undecen-1-ol ile tepkimesi sonucu polyester ve poliöl sentezi.....	36
Şekil 50. Oluşan poliöl ve polyesterin büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) sonuçları.	37
Şekil 51. Poli(isopiren) bileşiğinin metil akrilat ile çapraz metatez reaksiyonu ve olası ürünlerin dağılımı.	43

Şekil 52. Ticari olarak temin edilen poli(isopiren) bileşiğine ait SEC kromatogramı (sol taraf) ve çapraz metatez sonrası oluşan oligomer yapısına ait SEC kromatogramı (sağda).	44
Şekil 53. 1,4-cis-poli(isopren) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃ , 400 MHz).	45
Şekil 54. Çapraz metatez reaksiyonu sonrası elde edilmiş çözünür oligomer fraksiyonuna ait ¹ H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl ₃).	45
Şekil 55. a) Gri çizgi, ticari 1,4-cis-poli(isopren) bileşiğine ait SEC kromatogramı, b) Kırmızı çizgi, ET14 örneğine ait degradasyon ürünlerini gösteren SEC kromatogramı, c) mavi çizgi, ET16 bileşiğine ait kromatogram	47
Şekil 56. 1,4-cis-poli(isopren) bileşiğinin metil-10-undesenoat bileşiği ile degradasyon reaksiyonu.	48
Şekil 57. Metil-10-undesenoat bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃ , 400 MHz).	49
Şekil 58. 1,4-cis-poli(isopren) bileşiğinin MU varlığında oluşan degradasyon ürününe ait ¹ H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl ₃).	50
Şekil 59. ET26 deneyine ait GC-MS kromatogramı.	52
Şekil 60. Metil-10-undesenoat bileşiğinin self-metatez reaksiyonu sonrası oluşturduğu ürün (Yan Ürün).	52
Şekil 61. Poli(isoprene) yapısının self-metatez reaksiyonu sonrası olduğu düşünülen degradasyon yan ürünü.	53
Şekil 62. ET26 deneyine ait Gaz kromatogramı ve ilgili piklerin kütle spektrumları.	54
Şekil 63. Metil-10-undesenoat bileşiğine ait GC-MS spektrumu.	55
Şekil 64. Dietil maleat varlığında 1,4-cis poli(isopren) bileşiğinin degradasyon reaksiyonu.	56
Şekil 65. Dietil maleat varlığında oluşan poli(isopren) degradasyon ürününe ait ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃ , 400 MHz).	56
Şekil 66. NR-Orbit bileşiğinin farklı koşullarda degradasyonu sonucu oluşan degradasyon ürünlerine ait SEC kromatogramı	58
Şekil 67. NR-Orbit degradasyonu sonucu oluşan ürünün ¹ H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl ₃).	59
Şekil 68. Bu çalışma kapsamında kullanılan farklı rutenyum katalizörleri.	60
Şekil 69. Farklı katalizörler varlığında oluşan oligomerlerin SEC analizleri.	62

TABLULAR

Tablo 1. Lastiğin içerisinde bulunan malzemelerin yüzdelerik bileşenleri.[30].....	17
Tablo 2.Lastiğin bölümlerine göre kullanılan kimyasallar.	20
Tablo 3. Şekil 38’de gösterilen tepkimelerin analiz sonuçları.	26
Tablo 4. Şekil 42’de ait deney sonuçlarının analizi.	30
Tablo 5. Lastiklerin Kimyasal İçerikleri	41
Tablo 6. Lastiklerin Çözünür Fraksiyonlarının Analizi ve Çözünürlük Testleri.....	42
Tablo 7. 1,4-cis-poli(isopren) bileşiğinin metil akrilat ile degradasyon çalışmaları.....	46
Tablo 8. 1,4-cis-poli(isopren) bileşiğinin metil-10-undesenoat (MU) ile degradasyon çalışmaları.....	48
Tablo 9. Orbit-NR ve metil akrilat bileşiğinin degradasyon çalışmaları.	57
Tablo 10. 5 mm x 5 mm boyutunda kesilmiş gerçek lastik örneklerinin metil akrilat ile degradasyonu.	60
Tablo 11. Farklı rutenyum katalizörleri ile degradasyon çalışmaları.	61
Tablo 12. Geri dönüşüm çalışmalarında kullanılan kimyasalların fiyatları (Ocak-2025). ..	63
Tablo 13. Ortalama Maliyet Hesap Cetveli.....	63

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

π	Pi
σ	Sigma
Å	Ångström

Kısaltmalar

G1	1. Nesil Grubbs Katalizörü
G2	2. Nesil Grubbs Katalizörü
HG1	1. Nesil Hoveyda-Grubbs Katalizörü
HG2	2. Nesil Hoveyda-Grubbs Katalizörü
CM	Çapraz Metatez
RCM	Halka Kapanma Metatez
ROMP	Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu
ADMET	Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu
Da	Dalton
PBD	Poli(bütadien)
PIP	Poli(izopren)
SBR	Stiren-Bütadien Kauçuk
DM	Dimetil Maleat
DF	Dimetil Fumarat
DCM	Dikloro Metan
DMF	Dimetil Formamid
BPO	Benzil Peroksit
DCPD	Disiklopentadien

1. GİRİŞ

Dünya genelinde her yıl yaklaşık 1,5 milyar adet atık araç lastiği oluşmakta ve bu miktar son yıllarda hızla artmaktadır. Mevcut eğilimler devam ettiği takdirde, önümüzdeki 25-30 yıl içinde atık lastik miktarının %60-70 oranında artacağı öngörülmektedir. Ortalama kullanım ömrü dört yıl olan araç lastikleri, bu süre sonunda tamamen işlevsiz hale gelmekte ve genellikle atık olarak birikmektedir. Geri kazanım çabalarına rağmen, büyük bir kısmı hâlâ âtıl durumda kalmakta ve geri dönüştürülemeyen lastiklerin çoğu depolarda birikmektedir. Ancak, bu depolanan lastikler, üzerinde üreyen bakteriler, yaydıkları kötü kokular ve diğer çevresel etkiler nedeniyle hem insan sağlığı hem de çevre üzerinde ciddi tehditler oluşturmaktadır.

Geleneksel yöntemler olan yakma ve piroliz, atık lastiklerin geri dönüşümünde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemler, yüksek enerji tüketimi ve çevre kirliliği gibi ciddi dezavantajlar taşımaktadır. Bu durum, bilim dünyasını daha çevreci, sürdürülebilir ve ekonomik geri dönüşüm stratejileri arayışına yönlendirmiştir. Son yıllarda, çapraz metatez reaksiyonları ve Grubbs tipi katalizörlerin kullanımı hem kimya endüstrisinde hem de polimer geri dönüşümünde umut vadeden bir yaklaşım olarak ortaya çıkmıştır.

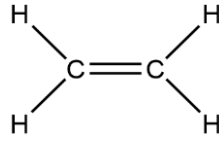
Bu tez çalışmasında, atık lastiklerin katalitik olarak geri dönüştürülmesi amacıyla sistematik bir yaklaşım geliştirilmiştir. Lastik malzemesinin ana bileşeni olan 1,4-cis-poli(isopren) polimeri model substrat olarak kullanılarak, çapraz metatez ajanları olan metil akrilat, metil-10-undesenoat ve dietil fumarat bileşikleri ile ester sonlu fonksiyonel oligomerik degradasyon ürünleri sentezlenmiştir. İlk aşamada, model sistem üzerinde reaksiyon koşulları optimize edilmiş ve ardından çapraz bağlı gerçek atık lastik örnekleri üzerinde çalışılmıştır. Çalışma sonucunda, oligomer düzeyinde dönüşüm ürünleri elde edilmiş ve bu ürünler büyüklükçe ayırma kromatografisi (GPC) ve ¹H nükleer manyetik rezonans (NMR) yöntemleri ile detaylı bir şekilde karakterize edilmiştir.

Ayrıca, geliştirilen yaklaşımın ekonomik uygulanabilirliği değerlendirilmiş ve süreç etkinliği bilimsel olarak ortaya konmuştur. Çalışmadan elde edilen sonuçlar, atık lastiklerin çevreci ve ekonomik bir yöntemle geri dönüştürülmesi için yeni bir yol haritası sunmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

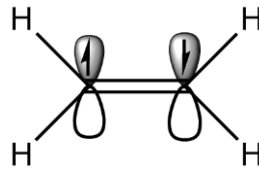
2.1. Olefinler

C=C çift bağı içeren hidrokarbonlara (alken) olefin denir (Şekil 1) [1]. Organik sentez ve polimerizasyon reaksiyonlarında önemli rol alan olefinler, aynı zamanda ilaç sentezinde ve çeşitli endüstriyel alanlarda da kullanılmaktadırlar.



Şekil 1. En basit olefin molekülü etilen.

Yapısında çift bağ bulunduran olefinler, alkanlara göre daha az hidrojen atomuna sahiptir. Bu sebeple doymamış hidrokarbonlar olarak sınıflandırılırlar [2]. C=C çift bağında bulunan σ (sigma) bağı ile karbon atomları arası kovalent bağ oldukça güçlüdür. İkinci bağı sağlandığı ve p orbitallerinin örtüştüğü π (pi) bağı, σ bağına göre daha zayıf olduğu için olefinlerin tepkimeye girme isteğini artırmaktadır (Şekil 2) [3]. Olefinler genellikle sp^2 hibritleşmesi yapmaktadır.



Şekil 2. Etilen molekülünün π orbitali örtüşmesi.

Olefinlerin C-C bağında bulunan π elektronu, olefinlerin tepkimeye girmesini kolaylaştırmaktadır [3]. Kolay tepkimeye girme yeteneği sayesinde; katılma, yükseltgenme, polimerizasyon ve metatez reaksiyonları gibi çoğu önemli kimyasal tepkimenin temelinde bulunmaktadır.

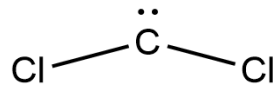
2.2. Karbenler

Üzerinde eşleşmemiş elektron çifti bulunduran ve toplam altı değerlik elektronuna sahip nötral karbon bileşiklerine karben denir. Bulundurduğu elektron çifti oktetini tamamlamadığından dolayı karbenler son derece reaktif yapıdadırlar ve her zaman reaksiyona girmeyi isterler [4]. Elektron konfigürasyonlarının değişmesiyle birlikte bağ açıları da değişebilen karbenlerin, singlet ve triplet olmak üzere iki farklı türü vardır [5].

- Karbenlerin reaktivitesinin yüksek olmasının yanı sıra, bu özelliğin bir dezavantajı bulunmaktadır. Bu dezavantaj ise, karbenlerin her zaman reaksiyona girmek istemesinden kaynaklı ömrünün çok kısa olması, yani kolay bozunmasıdır [4].
- Karbenlerin reaktivitesini koruyup ömrünü uzatmak için katalizör gibi kompleks bir formda saklanabilir. Ancak bu yöntem kesinlikle bozunmanın önüne geçmemektedir, sadece uygun koşullar altında saklandığında bozunmayı geciktirmektedir [4].
- Karbenler, C-H ve C-C çiftli bağlarına katılarak uzun zincirler, dallanmalar ve halkalı yapılar meydana getirebilirler.
- İki karben molekülü tepkimeye girerek yeni alkenler ve alken zincirleri oluşturabilirler.
- Karbenler geçiş metalleri ile kompleks oluşturarak katalizör olarak kullanılabilir ve organometalik reaksiyonları katalizleyebilir.

2.2.1. Singlet Karbenler

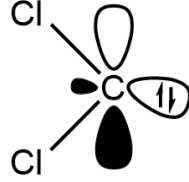
Singlet karbenler, merkez atomlarına kendilerinden daha fazla elektronegativiteye sahip atomların bağlanmasıyla oluşur (Şekil 3).



Şekil 3. Singlet karbene örnek diklorokarben molekülü.

Singlet karbenlerin karbonu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çifti aynı orbitalde bulunur ve birbirine ters spin halindedir. Bu durumdan dolayı sp^2 hibritleşmesine sahiptir ve

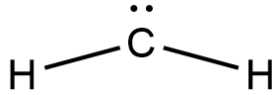
elektronlarının aynı yörüngede yer alması nedeniyle boş bir p orbitaline sahiptir (Şekil 4) [6]. Eşleşmemiş elektron çifti ile nükleofilik özellik gösterebilirken, boş p orbitalinin dolmasıyla elektrofilik davranış da sergileyebilmektedir [7].



Şekil 4. Diklorokarben molekülünün singlet hâldeki orbitali.

2.2.2. Triplet Karbenler

En yaygın karben türleri triplet karbenlerdir. Merkezde bulunan karbon atomuna elektron verici grupların bağlanması ile merkez atomdaki elektron yoğunluğu artış gösterir (Şekil 5) [8].



Şekil 5. Triplet karbene örnek metilen molekülü.

Boşta duran eşleşmemiş elektron çiftlerinin spinleri aynı yönde ve farklı orbitallerde bulunmaktadır. Triplet karbenlerin merkez atomda bulunan karbon atomu sp hibritleşmesi yapmaktadır [9]. Triplet karbenler dolu p orbitali sayesinde nükleofilik davranış gösterirler (Şekil 6).



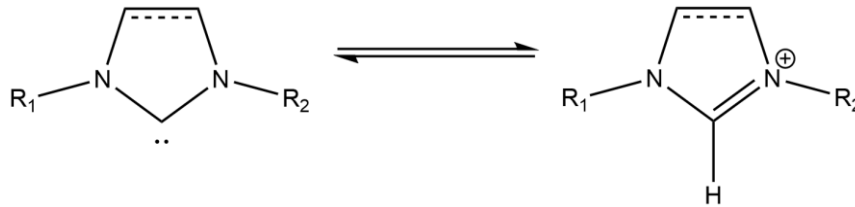
Şekil 6. Metilen molekülünün triplet hâldeki orbitali.

2.2.3. *N*-Heterosiklik Karbenler

Merkez karbon atomuna bağlı iki adet azot grubunun bağlı olduğu ve halkalı yapıya sahip karbenlere *N*-Heterosiklik Karben (NHC) denir. Azotların ortasında kalan karbon atomunun üzerinde bulunan eşleşmemiş elektron çifti, bağlı olan azot atomları tarafından ikincil etkileşimlerle çekilerek NHC'leri son derece kararlı kılmaktadır [4].

NHC'ler geçiş metalleri ile (Pd, Ru, Mo) kompleks oluşturabilir ve katalizörlerin yapısına dahil olabilirler [10]. Katalizör yapısına katılmasının yanı sıra polimerizasyon reaksiyonlarında ve polimer zincirinde fonksiyonel grupların oluşturulmasında rol almaktadırlar.

NHC'lerin en basit yapıda ve en yaygın olanı beş halkalı yapılardır. Daha büyük halkalı yapıda olan NHC'ler bulunmaktadır. Azot gruplarına bağlı olan fonksiyonel gruplar metale bağlı olan diğer ligandlar ile ikincil etkileşime de girebilirler. Azot grupları üzerindeki fonksiyonel grupların değiştirilmesiyle, NHC kullanılarak sentezlenen katalizörlerin seçiciliği de kontrol edilebilir (Şekil 7).



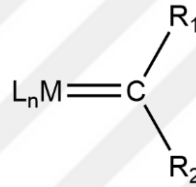
Şekil 7. Bir *N*-Heterosiklik karben olan imidazol ve rezonans yapısı.

Şekil 7 üzerinde görülen imidazole ait rezonans yapısında, eşleşmemiş elektron çifti bulunan atom karbenin merkez karbon atomu, **N**: Azot, **R₁** ve **R₂**: Alkil veya Aril grupları olarak tanımlanır.

NHC'ler eşleşmemiş elektron çiftleri sayesinde metallerle güçlü bir σ bağı yapar. Bu sebeple güçlü bir σ donör ve tam tersi bir şekilde zayıf bir π akseptör olarak davranış gösterir [11].

2.3. Metal-Karben Kompleksleri

Geçiş metali atomu ile karben arasında olan, koordine kovalent bağ ile bağlanmış kompleks yapıları metal-karben kompleksi denir (Şekil 8). Metal atomu ile karben arasında oluşan kovalent bağ, hem karben üzerinde bulunan fonksiyonel gruplardan, hem de metalin son kabuğunda bulunan elektronlardan etkilenmektedir [3].



Şekil 8. Metal-karben kompleksinin basitçe gösterimi.

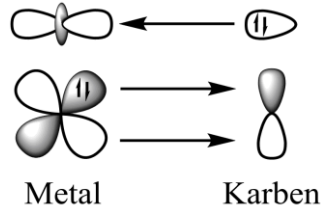
Şekil 8'de görülen metal-karben kompleksinde; **L_n**: Metal atomuna ikincil etkileşimler ile bağlı ligand, **M**: Geçiş metali (Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Ti, Ta), **C**: Merkez karbon atomu, **R₁** ve **R₂**: Karbenin merkez karbonuna bağlı fonksiyonel grupları (Alkil, Aril, H, N, O, S) belirtmektedir.

Metal-karben komplekslerinde karben üzerinde bulunan fonksiyonel gruplar, oluşan metal-karben kompleksinin türünü belirler. Bağlı olan gruplara göre iki farklı tipte metal-karben kompleksi oluşmaktadır.

2.3.1. Fischer Karben Kompleksi

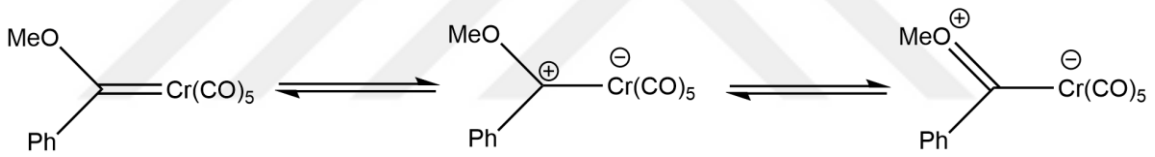
Ernst Otto Fischer tarafından, 1964 yılında ilk defa sentezlenen Fischer-karben kompleksleri, singlet yapıda sentezlenen bir komplekstir (Şekil 9). Bulduğu singlet yapısı sebebiyle elektrofilik davranış göstermektedir. Singlet yapıda bulunan orbitallerin karşılıklı

olarak verici-alıcı etkileşimiyle (karşılıklı olarak elektron bağışlanmasıyla) metal-karbon bağı oluşmaktadır [12].



Şekil 9. Fischer karben kompleksi orbital örtüşmeleri [13].

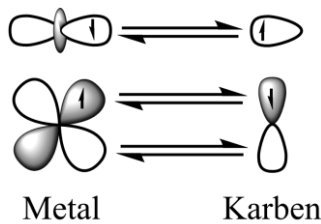
Bağ üzerindeki π elektronları, metal atomuna doğru polarize olurlar ve bu polarizasyon sonucunda kısmi çift bağ meydana gelir (Şekil 10). Karben grubu üzerinde bulunan fonksiyonel gruplar çift bağ karakterini dengelemektedir [12].



Şekil 10. Fischer karben kompleksi metal-karbon bağı.

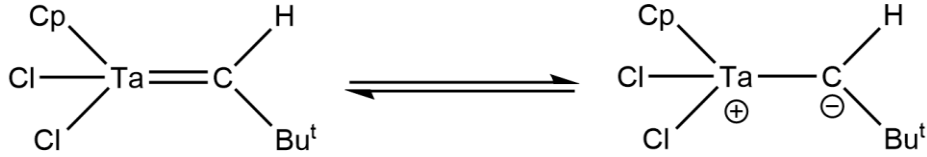
2.3.2. Shrock Karben Kompleksi

1974 yılında Richard Royce Shrock tarafından ilk defa sentezlenen Schrock-karben kompleksi, triplet yapıda bulunan bir nükleofilik karbendir (Şekil 11).



Şekil 11. Schrock karben kompleksi orbital örtüşmeleri [13].

İki triplet orbitalin örtüşmesi sonucunda kovalent bağ yaparlar ve gerçek bir metal-karben çift bağı oluştururlar (Şekil 12). Elektronlar metal ve karbon atomu üzerinde eşit miktarda dağılmaktadır [12].



Şekil 12. Schrock karben kompleksi metal-karben bağı.

2.4. Grubbs Katalizörleri

Grubbs katalizörü, 1990'lı yılların başından itibaren kimya alanında büyük devrimler yaratmış, sentez ve polimer reaksiyonlarını katalizleyen geçiş metali kompleksidir. Adını kendisini sentezleyen Robert Howard Grubbs'dan almıştır. Robert Howard Grubbs, çalışma arkadaşları Richard Royce Shrock ve Yves Chauvin ile yürüttüğü çalışmalarla organometalik kimyaya büyük katkılar sağlamıştır. Sentezlediği katalizör ve yaptığı katkılar sonucunda, 2005 yılında kimya alanında Nobel Ödülü almıştır.

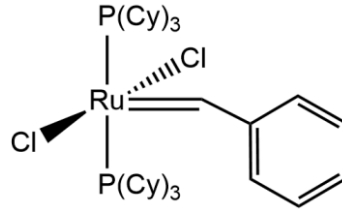
Grubbs katalizörlerinin genel özellikleri olarak; katalizörün merkezinde geçiş metali olan Ru (Rutenyum) bulunmaktadır. Grubbs ve arkadaşları geçiş metali olarak rutenyum kullanarak diğer geçiş metallerine kıyasla hava ve nem koşullarına karşı daha başarılı olmuşlardır.

Rutenyum merkezli bir katalizörde, rutenyum +2 yükseltgenme basamağına sahiptir. Rutenyum'a bağlı ligand olarak bir adet karben ve iki adet Cl^- atomu bulunmaktadır. Katalizörün 1. nesil katalizörde metale bağlı ligand olarak iki adet fosfin grubu bulunurken, 2. nesil katalizörde ise bir adet fosfin ligandı yerini; kararlılığı, seçiciliği ve reaktifliği artırmak için NHC grubuna bırakmıştır.

Hoveyda-Grubbs katalizörlerinin birinci nesil versiyonunda ise metal, karben, klor grupları sabit kalmıştır ve bir adet fosfin yerine benzilik eter grubu gelmiştir. İkinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizöründe ise fosfin grubunun yerine NHC ve benzilik eter grubu yer almaktadır.

2.4.1. Birinci Nesil Grubbs Katalizörü

Keşfi sonrasında devrim niteliği taşıyan birinci nesil Grubbs katalizörü, birçok alkenle tepkimeye girebilmektedir (Şekil 13). Çoğu sıcaklık koşulunda etkin çalışan katalizör, aynı zamanda reaksiyon ürünlerinde oluşan yeni alkenlerin cis ve trans yapılarını seçici olarak üretebilmektedir [14].

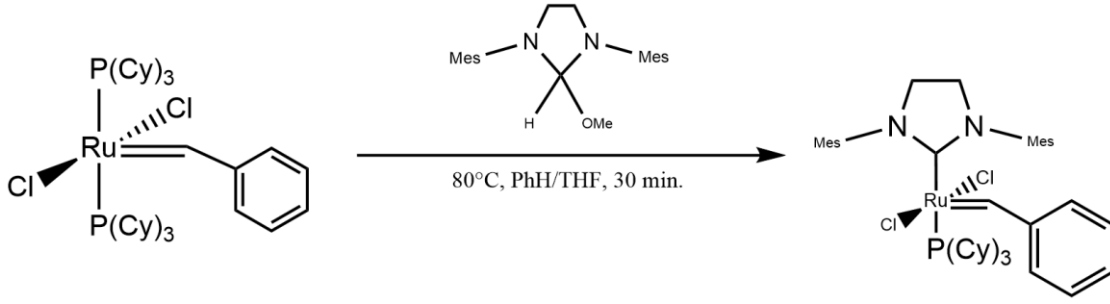


Şekil 13. Grubbs birinci nesil katalizörü.

Halka kapanma metatezi (RCM), çapraz metatez (CM), halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP) gibi çeşitli sentez ve polimerizasyon süreçlerinde kullanılan birinci nesil Grubbs katalizörü [15], sahip olduğu yetkinliğin yanında dezavantajlara da sahiptir. Bazı tepkimelerde aktivasyon enerjisini sağlayamadığı ve fosfin ligandlarının kararlı yapısının yeterli olmaması sebebiyle geliştirilmeye ihtiyaç duyulmuştur. Katalizörde bulunan Rutenyum'a bağlı fosfin ligandından biri çıkarılarak yerine NHC yerleştirilmiştir [16]. Ligand değişikliği üzerinden yapılan geliştirme sonrasında sentezlenen katalizör, ikinci nesil Grubbs katalizörü olarak tanınmaya başlamıştır.

2.4.2. İkinci Nesil Grubbs Katalizörü

Birinci nesil katalizörün bir adet fenil grubunun N-heterosiklik karben ligantı (NHC) ile değiştirilmesiyle oluşturulmuştur (Şekil 14).



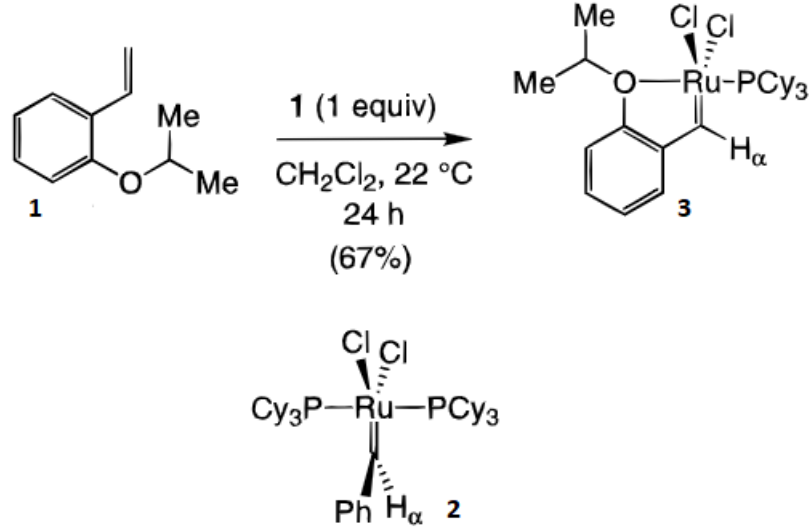
Şekil 14. Grubbs birinci nesil katalizöründen Grubbs ikinci nesil katalizörü sentezi [17].

İkinci nesil Grubbs Katalizörü sahip olduğu NHC grubu sayesinde Rutenyum üzerindeki elektron yoğunluğunu dengeler. Dengelenen elektron yoğunluğu ile katalizörün aktivitesi artar ve seçiciliği artırır [18]. Birinci nesil katalizöre göre çalışma sıcaklıklarında daha esnek olan ikinci nesil katalizör, aynı zamanda daha az miktarda kullanım ile daha yüksek aktivasyon enerjisine sahip tepkimeleri de daha rahat yürütebilmektedir [19][20].

2.4.3. Hoveyda-Grubbs Katalizörleri

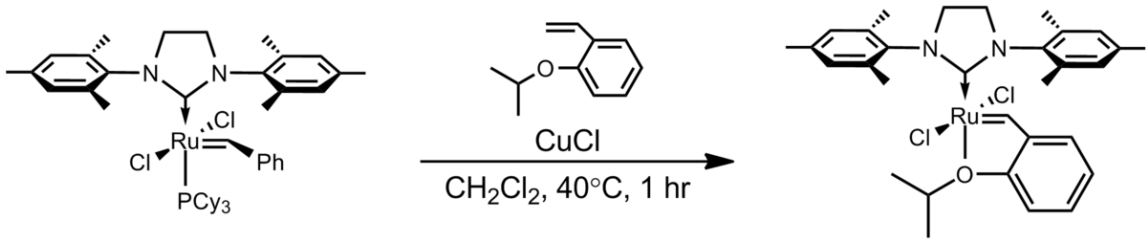
Hoveyda-Grubbs katalizörü, 1999 yılında Amir Hoveyda ve çalışma arkadaşları tarafından birinci nesil Grubbs katalizörünün duyurulmasının hemen ardından sentezlenmiştir (Şekil 15). Amir Hoveyda ve arkadaşları katalizörleri sentezlerken 1. ve 2. nesil Grubbs katalizörlerini baz almıştır.

Birinci nesil Hoveyda-Grubbs (HG1) katalizöründe, birinci nesil Grubbs katalizöründe (G1) bulunan Rutenyum merkezine bağlı karben, bir adet fosfin ve iki adet Cl^- grubu sabit kalmıştır. Yapısındaki diğer fosfin ligandı yerine benzilik eter ligandı eklenmiştir ve HG1 katalizörü sentezlenmiştir [21].



Şekil 15. 1 ve 2 numaralı reaktantların belirtilen koşullarda tepkimeye girerek oluşturduğu 3 numaralı ürün: Hoveyda-Grubbs birinci nesil katalizörü [21].

Hoveyda-Grubbs ikinci nesil (HG2) katalizörü, HG1 katalizörünün sentezinden bir sene sonra Amir Hoveyda ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. İkinci nesil Grubbs katalizöründe (G2) bulunan Rutenyum merkezine bağlı karben, NHC iki adet Cl^- grubu sabit kalırken, fosfin ligandı yerine benzilik eter ligandı eklenerek HG2 katalizörü sentezlenmiştir (Şekil 16).

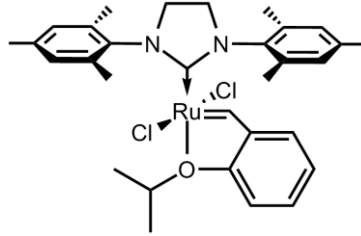


Şekil 16. Hoveyda-Grubbs ikinci nesil katalizörü sentezi [22].

Fosfin grubunun benzilik eter ile değiştirilmesi katalizörün etkinliğini artırmıştır. Katalizöre benzilik eter grubunun eklenmesi, katalizörün nem, hava ve sıcaklık gibi çevresel faktörlere karşı daha dayanıklı hâle gelmesini sağlamıştır [22].

Hoveyda-Grubbs katalizörleri, Grubbs tipi katalizörlere istinaden katıldığı tepkimeyi daha yavaş ilerletmektedir, ancak HG2 katalizörü polimerizasyon reaksiyonlarında daha stabil ve

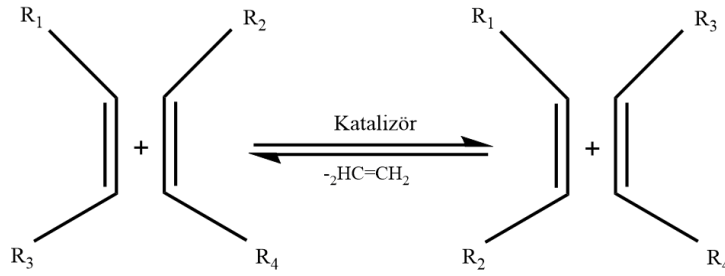
yüksek seçiciliğe sahiptir (Şekil 17). Bu sebeple polimerizasyon reaksiyonlarında Grubbs tipi katalizörlere göre daha fazla tercih edilmektedir [23].



Şekil 17. İkinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü.

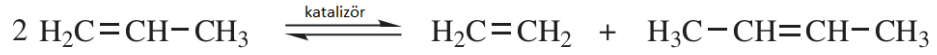
2.5. Olefin Metatez

Organik kimyanın temel reaksiyonlarından biri olan olefin metatez, ismini Yunanca kökenli meta: değişim ve titheimi: yer kelimelerinin birleşmesinden almaktadır (Şekil 18). Yer değiştirme olarak da bilinen metatez reaksiyonları, olefinlerin yapısında bulunan C=C çift bağlarının yeniden düzenlenerek, bağların yer değiştirmesine ya da yeni yapıların oluşmasına dayanan bir sentez metodudur [24].



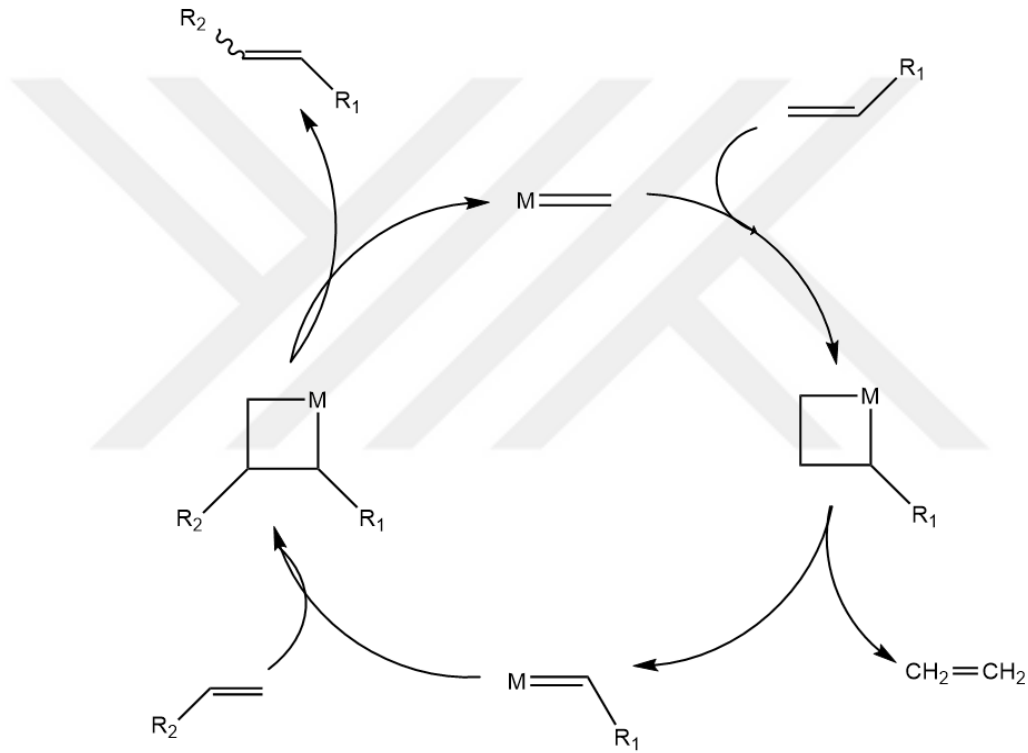
Şekil 18. Olefin metatez reaksiyonu basit gösterimi.

Olefin metatez reaksiyonları, 1950'li yıllarda tesadüfen keşfedilmiştir. Ziegler katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen bir propen tepkimesinde, petrokimya çalışanları tarafından gözlemlenmiştir (Şekil 19). Keşfedilen propen metatez tepkimesi sonucunda, olefin metatez reaksiyonlarının ortamda bulunan homojen veya heterojen bir katalizör yardımıyla gerçekleştiği anlaşılmıştır [24].



Şekil 19. Propenin metatez reaksiyonu.

Metatez reaksiyonlarının keşfedilmesinden sonra, W. L. Turret ve ekibi 1960'lı yıllarda norbornenin halka açılma metatezini düşük verimle gerçekleştiren ilk metatez deneyini yapmışlar ve olefin metateze ait ilk makaleyi yayınlamışlardır [25].



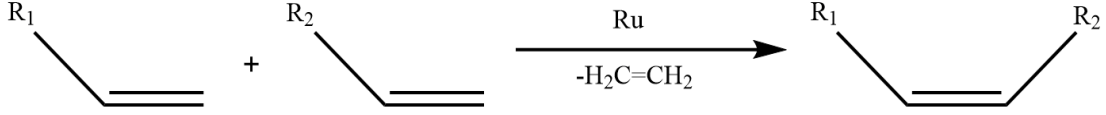
Şekil 20. Olefin metatez reaksiyonlarının genel mekanizması.

Olefin metatez reaksiyonlarında, senteze yardımcı olacak ve polimerizasyonu destekleyecek katalizörler kullanılmaktadır (Şekil 20). Bu katalizörler; tepkimeleri hızlandıran, polimerizasyonun seçimli ilerlemesini sağlayan ve polimer ağırlığı gibi polimerizasyonda önemli rol oynayan seçicilik kriterlerini belirleyebilir [26]. Olefin metatez reaksiyonlarında yan ürün olarak etilen (CH₂=CH₂) gazı oluşmaktadır.

2.6. Olefin Metatez Reaksiyonları

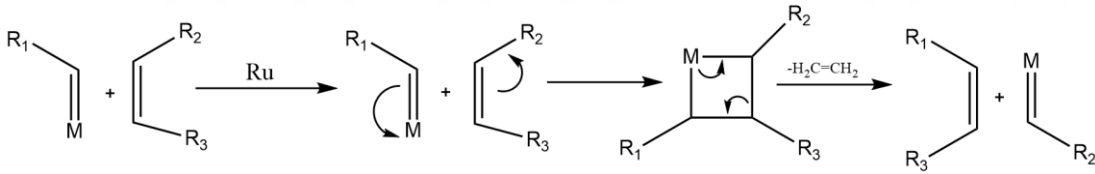
2.6.1. Çapraz Metatez Reaksiyonu

İki alkenin Grubbs tipi katalizörler ile tepkimeye girmesiyle gerçekleşen ve karbon-karbon çift bağlarının kırılarak yeni tip alken ürünlerin oluşmasını sağlayan reaksiyonlar (Şekil 21), çapraz metatez reaksiyonları olarak adlandırılır [27].

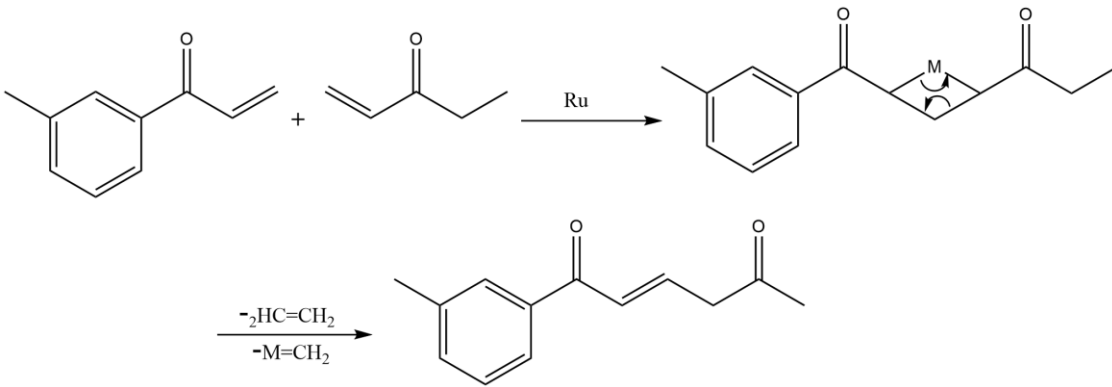


Şekil 21. Çapraz metatez reaksiyonu.

Olefin metatezin en temel reaksiyonu olan çapraz metatez reaksiyonları; yeni organik moleküllerin sentezlenmesi, uzun polimer zincirlerin kırılması, fonksiyonel uç grupların oluşturulması, kimyasal yapıların yeniden düzenlenmesi, çapraz metatez reaksiyonlarının temel uygulamalarıdır (Şekil 22 ve 23).



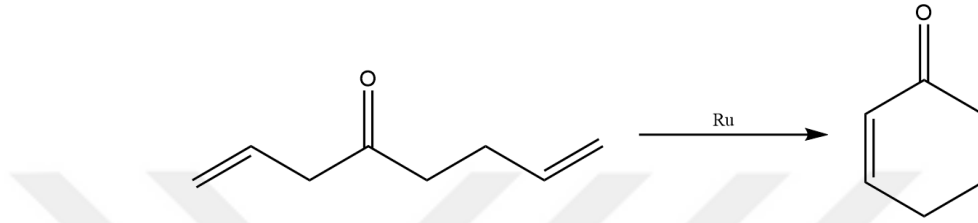
Şekil 22. Çapraz metatez için örnek mekanizma-1.



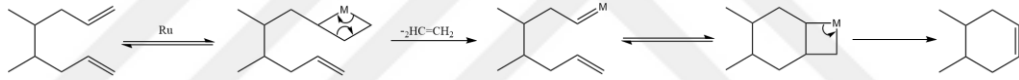
Şekil 23. Çapraz metatez için örnek mekanizma-2.

2.6.2. Halka Kapanma Metatez Reaksiyonu

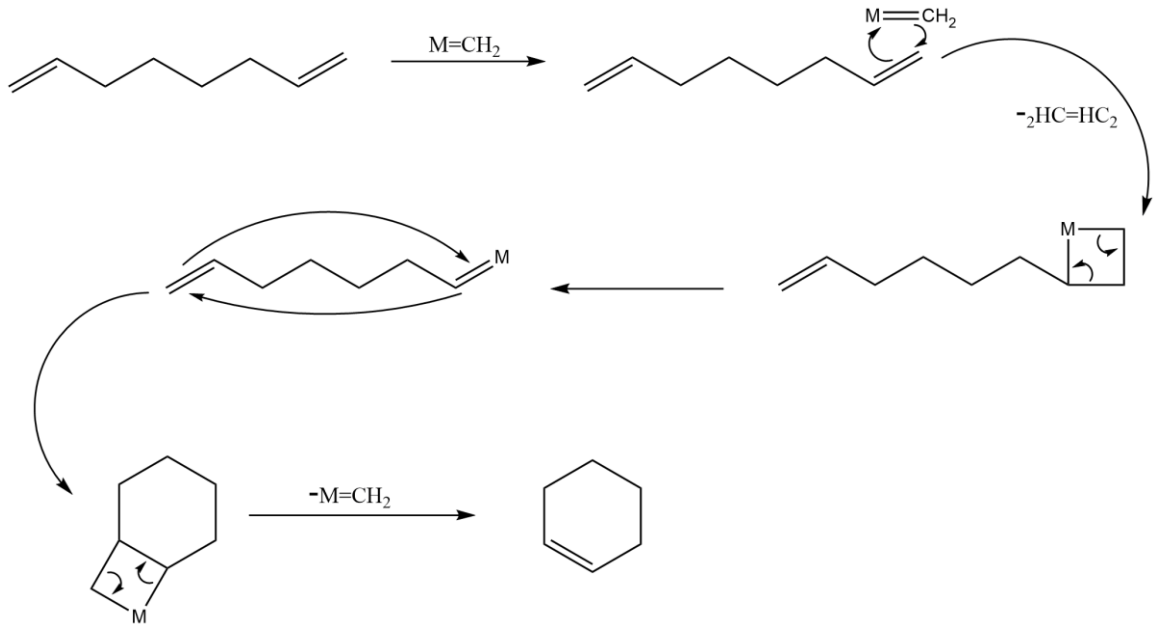
Zincir yapısında iki olefin grubu içeren bileşikler, Grubbs veya Schrock tipi katalizörler eşliğinde molekül içi metatez tepkimesine girerek halkalı doymamış bileşikler oluşturur (Şekil 24). Bu tepkimeye Halka Kapanma Metatez” reaksiyonu (RCM) denir [28].



Şekil 24. Halka kapanma metatez reaksiyonu.



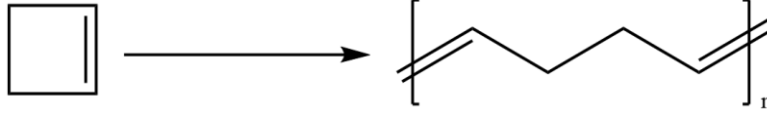
Şekil 25. Halka kapanma metatez reaksiyonu örnek mekanizma-1.



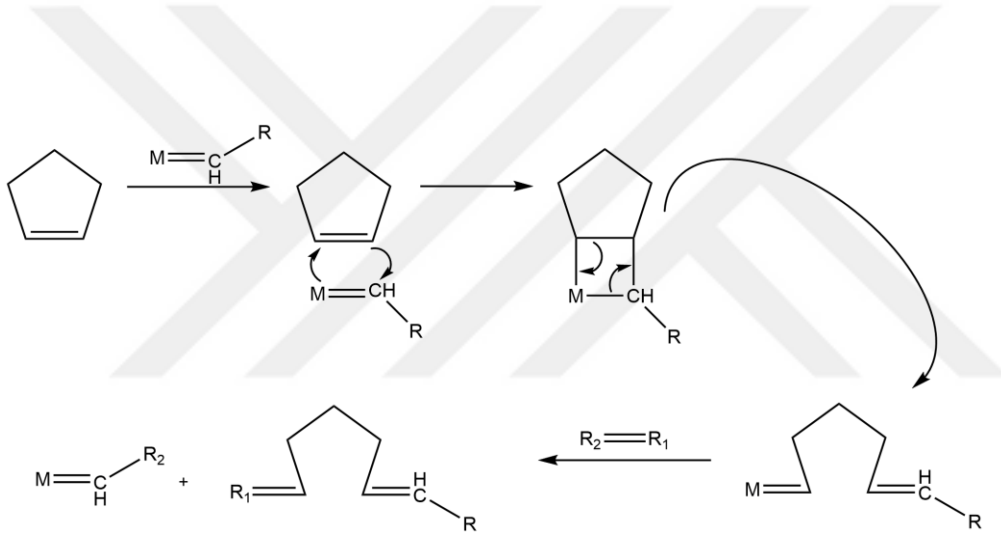
Şekil 26. Halka kapanma metatez reaksiyonu örnek mekanizma-2.

2.6.3. Halka Açılımı Metatez Reaksiyonu

Olefin grupları içeren gergin halkalı bileşikler, Grubbs veya Schrock tipi katalizörler ile tepkimeye girerek halkalarının açılmasıyla düz veya dallanmış zincirli polimerler oluşturur. Bu işleme 'Halka Açılımı Metatez Reaksiyonu' (ROMP) denir (Şekil 27 ve 28) [29].



Şekil 27.Halka açılma metatez reaksiyonu.

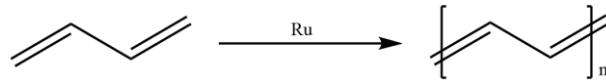


Şekil 28. Halka açılma metatez reaksiyonu için örnek mekanizma.

2.6.4. Asiklik Dien Metatez (ADMET) Polimerizasyonu

İki veya ikiden fazla karbon-karbon çiftli bağ içeren moleküllerin, Grubbs ve Shrock katalizörleri yardımıyla uzun zincirler oluşturduğu metatez polimerizasyonudur [24].

Karbon-karbon çift bağları kırılarak metal-karben ara ürünleri oluşur, oluşan ara ürünler üzerinden ise polimer zincirleri oluşmaktadır.



Şekil 29. Asiklik dien metatez polimerizasyonu.

2.7. Lastik

Geçmişte ahşap ve metalden üretilen araç lastikleri, havalı lastiklerin icat edilmesiyle birlikte günümüzdeki son formuna ulaşmıştır. Hava ile şişirilen lastiklerin yapısında, kullanım alanlarına göre toplamda 13-14 adet farklı bileşen bulunmaktadır. Bu bileşenlerin yüksek basınç ve sıcaklık altında karıştırılmasıyla üretilen lastikler, üreticiden kullanıcıya direkt sunulmaktadır.

Araç lastiği, tekerlekli tüm araçların yol ile direkt temasını sağlayan ilk parçadır. Araçların en önemli parçalarından biri olan lastikler; yol tutuşu, performans, yakıt tasarrufu, ses ve sürtüş kalitesi gibi birçok parametreyi etkilemektedir. Araçların kullanıldığı araziye, hava koşullarına ve yollara göre değişiklik göstermektedir. Direkt olarak birden fazla parametreye etki eden lastikler, sürdürülebilirlik, araştırma ve geliştirme gibi önemli çalışmaların da ana konusu olmaktadır.

2.7.1 Lastikte Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar

Araç lastikleri, yapay kauçuk (polibütadien), doğal kauçuk (poliizopren), karbon siyahı, çelik ve çeşitli vulkanizasyon kimyasalları içeren çapraz bağlı olefinik polimerlerdir (Tablo 1).

Tablo 1. Lastiğin içerisinde bulunan malzemelerin yüzdelerdeki bileşenleri [30].

Kimyasal İçerik	% Miktar (Kütlece)
Poliizopren	%21
Polibütadien	%20
Takviye Malzemeleri (Çelik, Polyester, Naylon)	%15
Dolgu Malzemeleri (Karbon Siyahı, Silika)	%30
Plastikleştiriciler (Reçineler)	%6
Vulkanizasyon Kimyasalları (Kükürt, ZnO)	%6
Koruyucu Kimyasallar	%2

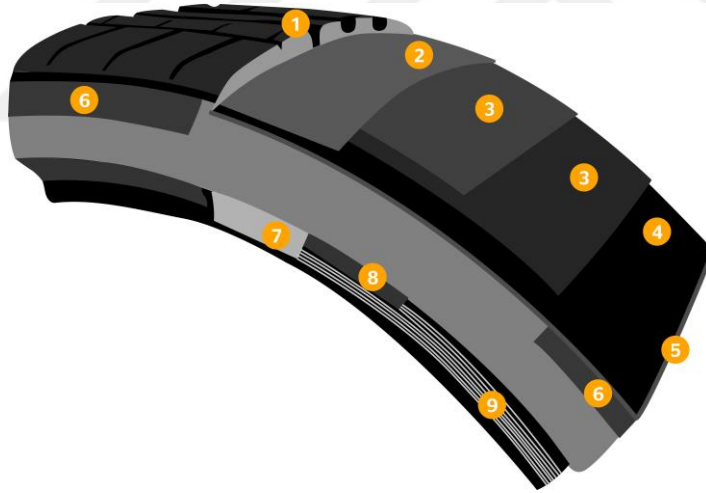
Polibütadien (PBD) ve poliizopren (PIP) lastiğin yapısına esneklik katarak dayanıklılık sağlamaktadır. Kullanılan yapay ve doğal kauçuklar, yapısı gereği aşınma ve ısı direnci de sağlamaktadır. Karbon siyahı lastiğe UV dayanımı sağlarken; çelik, aşınmaya, ısınmaya ve

yırtılmalara karşı direnç sağlamaktadır. Vulkanizasyon ise lastikteki çapraz bağları oluşturarak sürtünmeye karşı daha dayanıklı ve rijit bir yapıda olmasını sağlar.

Lastiğin yapısında bulunan çapraz bağlar, sıcaklık değişimlerine, sürtünmeye ve çevresel koşullara karşı lastiğin direncini artırmaktadır. Ancak bu karmaşık ve dayanıklı yapı, lastiğin ömrünü tamamlamasından sonra geri dönüşüm işlemlerini daha zorlu hâle getirmektedir.

2.7.2. Lastik Yapısı

Lastik, 3 ana kısımdan oluşmaktadır. En dış tabakada bulunan ve lastiği çevreleyen bölgeye **sırt** (şekil üzerinde 1,2,3) denir (Şekil 30). Lastiğin içini oluşturan ve iç lastik görevi gören bölgeye **karkas** (şekil üzerinde 4,5,6) denir. Lastiğin kenarlarını oluşturan ve hava basıldıktan sonra lastiğin jantlara tamamen oturmasını sağlayan bölge **topuk** (şekil üzerinde 7,8,9) bölgesi olarak adlandırılır [31].



Şekil 30. Continental'e ait lastiğin detaylı kesit görüntüsü.

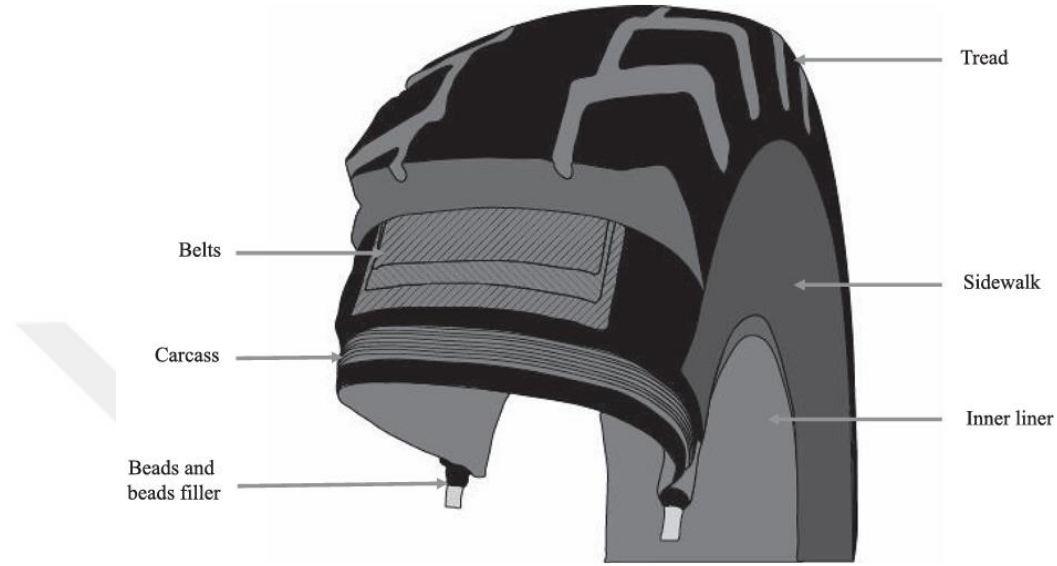
Sırt

1) Lastik Sırtı: Yol ile ilk ve doğrudan temas eden bu kısım sentetik ve doğal kauçuk içermektedir. Sırt üzerinde oluklu yapı bulunmaktadır. Su veya çeşitli maddelerin tahliyesi bu oluklar üzerinden yapılır. Lastik sırtı kendi içerisinde üç farklı bölgeye ayrılır. Bu bölgeler:

-Kapak: Yol ile direkt temas eden kısım. Kavrama ve aşınma direnci vardır.

-Taban: Yuvarlanma direnci sağlar ve dış kaplamayı korur.

-Omuz: Dönüşlerde ve virajlarda destek alınan kısımdır. Sırt ile yanak arasında bulunan tampon bölgedir.



Şekil 31. Lastiğin detaylı kesit görüntüsü-2 [32].

2) Üst Kuşak: Lastiğin iç kısmını komple saran naylon-kauçuk karışımıdır. Yüksek hızlarda denge sağlar ve lastiğin şeklini korur.

3) Çelik Kordon: Çelik teller bulunan bu kısımda lastiğin dayanıklılığı artırılır. Lastiğin aşınmasını engelleyen bu kısım aynı zamanda yuvarlanma direncini de artırmaktadır. Yuvarlanma direnci azalan lastik ile aracın yakıtı daha verimli kullanılır.

Karkas

4) Tekstil Kordonu: Lastiğin ara katmanı olarak sayılan bu kısım polyester üstüne kauçuk kaplama ile elde edilir. Lastiğin iç basıncını korur.

5) İç Astar: İzobütilen-İzopren karışımı olan bu kısım, lastiğe hava basılan kısımdır. Havanın içeride durmasını ve dışarı kaçmasını engeller.

6) Yanak: Lastiğin sırtı ile yan tarafını birbirine bağlayan kısımdır. Yapısı tamamen kauçuktan oluşmaktadır. Dışarıdan gelebilecek olan hasarlara karşı lastiği korumaktadır.

Topuk

7) Topuk Takviyesi: Isıya dayanıklı ve naylon ve aramid gibi sentetik elyaflardan oluşan lifli yapıdır. Lastiğin yapısını destekleyerek direksiyon hakimiyetine destek olur.

8) Topuk Dolgusu: Polibütadien kullanılan bu kısımda topuk takviyesine destek olarak kullanılır. Direksiyon hakimiyetine destek olur ve sürüş hissiyatını iyileştirir.

9) Topuk Teli Demeti: Lastiğin iç kısmında bulunan çelik tel demetidir. Lastiğin janta tamamen oturmasını sağlar ve jant ile tekerlek arasındaki dengeyi oluşturur.

Lastiğin yapısında kullanılan malzemeler ve kimyasallar kullanıldığı bölümlere göre sınıflandırılacak olursa:

Tablo 2. Lastiğin bölümlerine göre kullanılan kimyasallar.

Lastik Bölümü	Kimyasal
Lastik Sırtı	PIP ve PBD
Üst Kuşak	Naylon
Çelik Kordon	Çelik
Tekstil Kordonu	Polyester
İç Astar	İzobütülen-İzopren
Yanak	PBD
Topuk Takviyesi	Naylon, Aramid
Topuk Dolgusu	PIP
Topuk Teli Demeti	Çelik

2.7.3. Lastik Üretim Süreci

Lastiğin farklı bölgeleri için ayrı üretim süreçleri vardır. Ayrı yerlerde üretilen lastiğin malzemeleri sonrasında tek bir yerde yüksek basınç ve sıcaklık altında bir araya getirilmektedir.

Sırt

Yapay kauçuk, doğal kauçuk ve naylon tek bir haznede eritilerek düz bir şerit haline getirilir (Şekil 32). Sırt kısmın altında bulunan tabaka ayrı bir yerde hazırlanır. Tabaka için polyester ile kauçuk bir araya getirilerek homojen bir yapı oluşturulur.



Şekil 32. Lastik-Kauçuk karışımı.

Bu oluşturulan kumaş-kauçuk karışımı yapı, lastiğin sırt kısmına destek olarak birleştirilmek üzere saklanmaktadır. Kauçuk-kumaş şerit üzerine pamuk ve naylon iplikler hava kanalları oluşturacak şekilde yapıştırılır.

Lastiğin sırt kısmında bulunan oluklu yapı için üç farklı yerde kauçuk-kimyasal karışımı hazırlanır. Oluşturulan karışım ayrı bantlarda şerit olarak çekilir. Bu üç şerit tek bir yerde birleştirilir ve metal kasnaklar ile şekilleri verilir. Şekillendirilmiş oluklu karışım üzerine şerit olarak boya çekilir. Çekilen boya, oluşturulan oluklu kauçuğun hangi kimyasallardan oluştuğunu bildirmektedir.

Son üretilen yarı mamuller uygun uzunluklara göre kesilir. Birleştirilmek üzere saklanır.

Kasnak

Çelik teller yan yana dizilerek bitişik bir şerit haline getirilir. Çelik tellerin üzerine kauçuk kaplama yapılır. Oluşan kauçuk-çelik yapısı kasnak üzerinde jantın şeklini alacak şekilde birleştirilir. Kullanılan çelik teller lastiğin tamamen janta oturmasını sağlamaktadır (Şekil 33).



Şekil 33. Kauçuk-Çelik karışımından üretilen kasnak.

Lastiğin hava basıldığı izobütülen-izopren karışımı ayrı bir yerde hazırlanıp düz şerit haline getirilir ve birleştirilmek üzere saklanır.

Çelik iplerden oluşturulan kauçuk-çelik karışımı ayrı bir yerde şerit olarak üretilir. Üretilen şerit kasnak üzerine sarılarak şekil verilir.

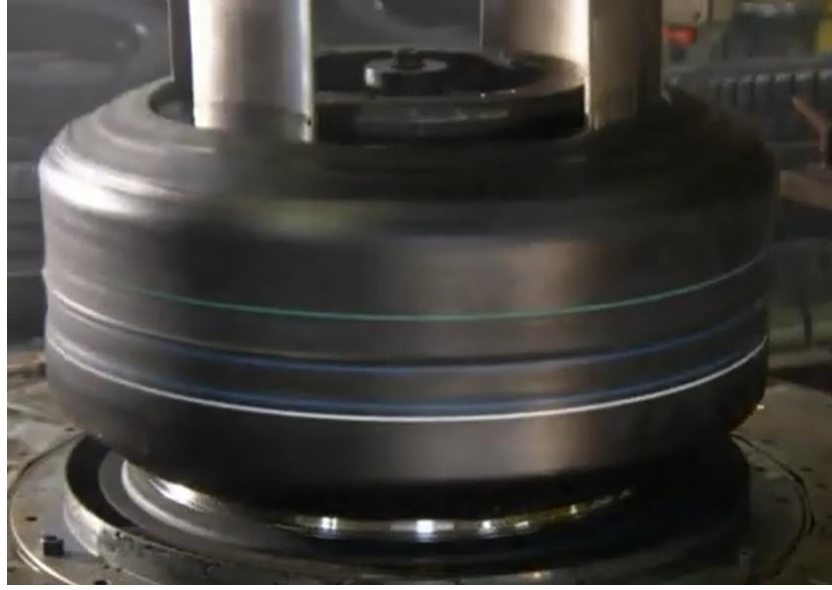
Parçaların Birleştirilmesi

Hava basılan kısım, iç kısımdan olacak şekilde kasnak kısmı birleştirilir, yanlardan ve oluşturulan sırt kısmı kasnak üstüne yapıştırılır. Kenarlardan ekstra kauçuk sarılarak tamamen iki parça birbirine kaynatılır.

Bu aşamadan sonra meydana gelen lastik “Yeşil Lastik” olarak adlandırılır. Yeşil lastik, lastiğin en ham halidir ve dayanıksızdır. Üzerinde oluklar bulunmamaktadır ve yumuşaktır.

Vulkanizasyon

Vulkanizasyon tekniği 1839 yılında Charles Goodyear tarafından keşfedilmiştir. Yeşil lastiğin, vulkanizasyon kimyasallarıyla işlenerek, yüksek sıcaklık ve basınç altında çapraz bağların oluşmasına dayanır. Lastiğin elastikliğini, dayanımını, aşınma direncini ve sıcaklık direncini artırmak için uygulanan bir tekniktir (Şekil 34-35).



Şekil 34. Tüm bileşenlerin bir araya getirilmesiyle oluşan ürün: Yeşil Lastik.



Şekil 35. Vulkanizasyon işleminden sonra oluşan lastik.

Vulkanizasyon işleminde lastik içeriden gerilerek şeklinin sabit kalması sağlanır. Kimyasallar ile çapraz bağlanan lastiğin yapısı son halini alır. Bu işlemde sonra olukları oluşan, sert ve kullanıma hazır lastik ortaya çıkar (Şekil 36-37).



Şekil 36. Vulkanizasyon sonrası lastiğin ara yüzeyi [33].



Şekil 37. Vulkanizasyon sonrası lastiğin ara yüzeyi-2.

Ara yüzeyden kesit alındığında en içte bulunan hava sızdırmaz bölüm, kasnak ve içerisindeki çelik, kumaş tabaka ve en üstte bulunan sırt kısmı net şekilde belli olmaktadır [33].

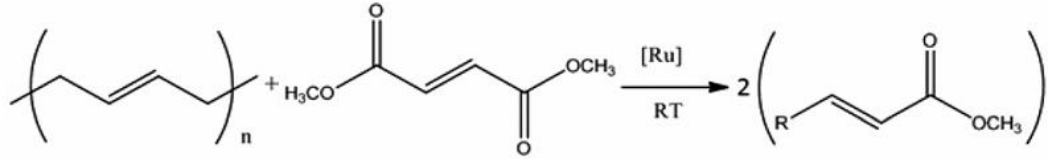
Vulkanizasyon sonrası oluşan çapaklar bıçak yardımı ile temizlenir ve nakliye için hazırlanarak müşterilerin kullanımına sunulur.

2.7.4. Lastik Geri Dönüşümü Üzerine Yapılan Çalışmalar

Lastik geri dönüşümü üzerine literatürde yapılan çalışmalara bakacak olursak;

2.7.4.1. Çapraz Metatez Yoluyla Lastiklerin Bozunması

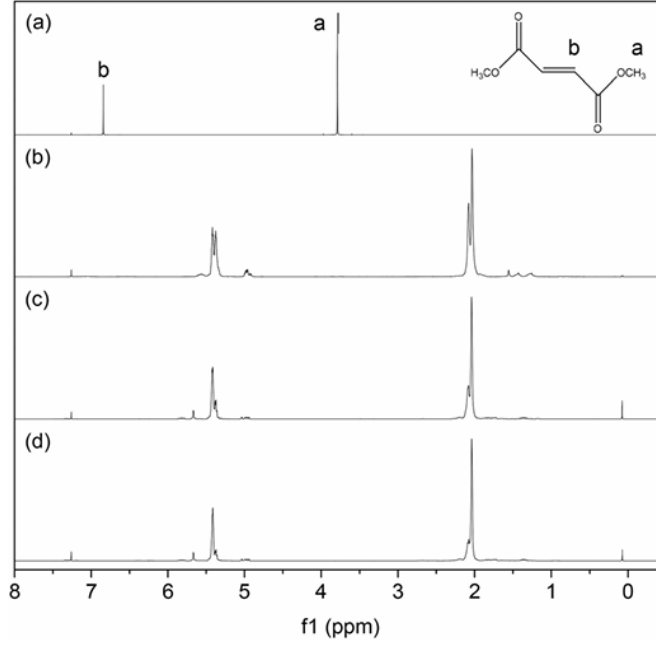
2015 yılında R.F. Smith ve arkadaşlarının başlattığı çalışmada, kauçuk ve türevi maddelerin metatez reaksiyonları ile düz polimer zincirlerinin ve çapraz bağların kırılabileceğini göstermiştir (Şekil 38) [34].



Şekil 38. PDB'nin dimetil fumarat (DF) ile çapraz metatez reaksiyonu.

Çapraz bağları kırmak için Otsuka ve arkadaşları tarafından kullanılan scrambling reaksiyonlarına ait bir yöntem kullanılmıştır [35]. Poli(bütadien) (PBD) ve dimetil fumarat (DF) reaktör içerisine alınarak dikloro metan (DCM) ile çözülmüştür. PBD'nin çift bağ molaritesine göre %1 oranında G1 veya G2 katalizörü eklenmiştir ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında tepkimenin tamamlanması beklenmiştir. Katalizörü sonlandırmak için 2 mL vinil eter çözelti içerisine eklenerek iki saat daha karıştırılmıştır. Çözeltide oluşan ürünleri çöktürmek için metanol kullanılmıştır. Süzülen çözelti evaporatör altında uçurulmuştur. Kalan katı çözünebilir madde vial içine alınarak vakum etüvünde kurutulmuştur.

Düz zincirli bütadien bağları, dimetil fumarat molekülü ve metanol çözücüsü kullanarak (Şekil 38), Grubbs 1 ve Grubbs 2 katalizörleri varlığında kırılmıştır. G1 ve G2 katalizörüyle gerçekleştirilen iki farklı reaksiyonda kullanılan PBD ve DF miktarları sabit tutulmuştur.



Şekil 39. (a) DF'nin ^1H -NMR spektrumu, (b) Düz zincirli PBD, (c) PBD + %1 DF + G1 katalizörü, (d) PBD + %1 DF + G2 katalizörü.

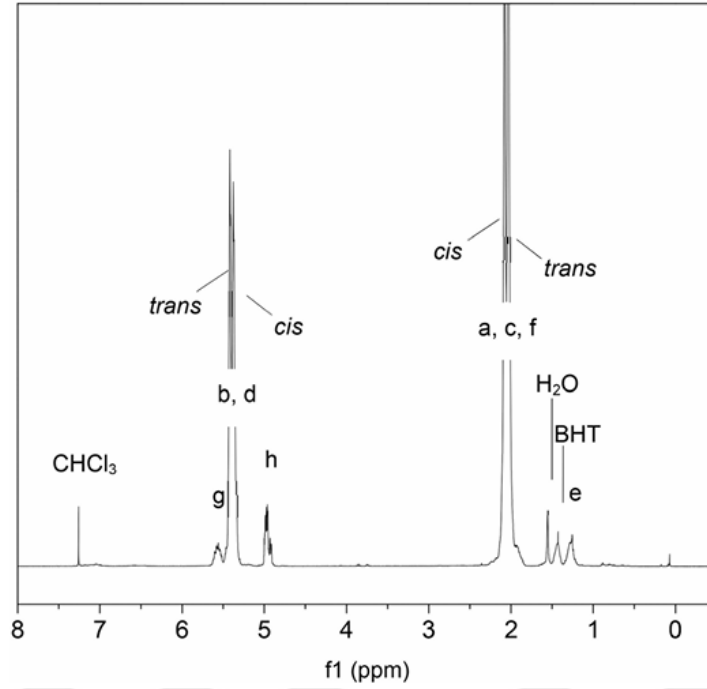
Zincirlerin en fazla üç tekrarlı olması için, tepkimede üç mol PBD ve bir mol DF kullanılmıştır. Tepkime tamamlandıktan sonra çöktürülmeye çalışılan çözeltide çökeltme meydana gelmemiştir. Çökeltmenin olmaması, çapraz metatez reaksiyonunun başarı ile tamamlandığını ve 1 kg/mol' den büyük PBD kalmadığını göstermiştir.

Tablo 3. Şekil 38'de gösterilen tepkimelerin analiz sonuçları.

Tanım	% Vinil	% Cis	% Trans
(a) DF	-	-	-
(b) Düz Zincirli PBD	7,7	36,3	56,0
(c) %1 mol DF + G1 ile PBD Reaksiyonu	6,1	25,6	68,3
(d) %1 mol DF + G2 ile PBD Reaksiyonu	6,6	18,0	75,4

NMR spektrumlarına göre cis:trans oranının kaydığını tespit eden R.F. Smith ve arkadaşları, başlangıçta tespit edilen oranların G1 ve G2 katalizörüyle gerçekleşen tepkime sonrasında değiştiğini bildirmiştir (Tablo 3). Düz zincirli PBD başlangıçta %36,3 cis ve %56,0 trans konformasyonu içermektedir.

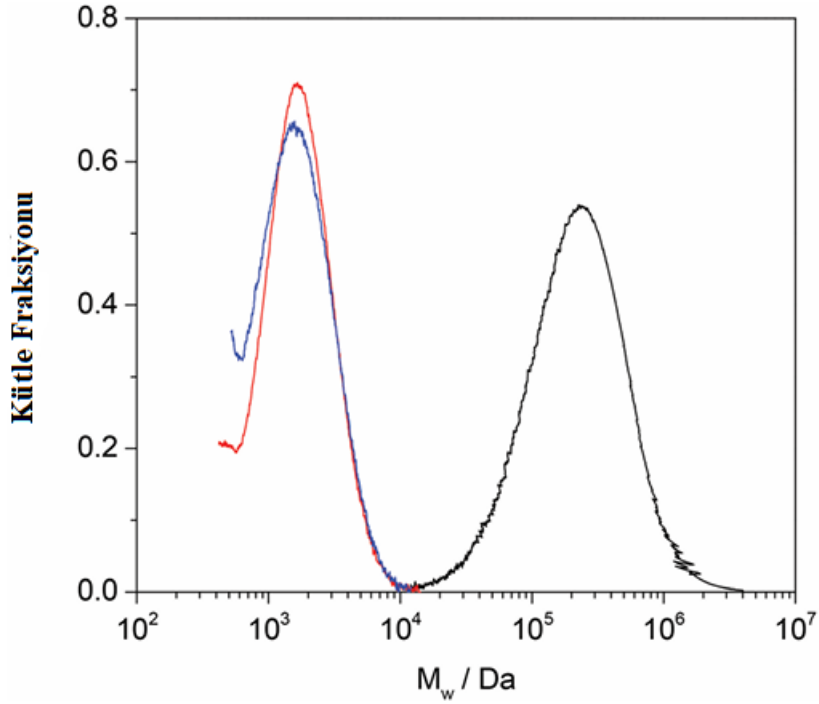
PBD + DF + G1 tepkimesi sonucunda %25,6 cis ve %68,3 trans oluşurken, PBD + %1 DF + G2 tepkimesi sonucunda %18,0 cis ve %75,4 trans oluşmuştur. Vinil içeriği ise G1 katalizörü ile tepkime sonucunda %6,1'e düşerken, G2 katalizörü ile tepkime sonrasında %6,6 oranına gerilemiştir (Tablo 3, Şekil 40).



Şekil 40. Düz zincirli PBD'nin cis, trans ve vinil gruplarının ¹H-NMR spektroskopisinde görünümü.

Çalışmasına devam eden grup, düz zincirli PBD'nin metatez reaksiyonları ile bozunduğunu tespit ettikten sonra, G1 ve G2 katalizörleri varlığında, benzilperoksit (BPO) ile çapraz bağlı PBD'nin bağlarının da bozunabileceğinin mümkün olduğunu düşünmüştür. BPO ile çapraz bağlı PBD'nin dimetil sülfamid (DMF) içerisinde çözünmemesi nedeniyle, çapraz bağlı PBD daha küçük parçalara kesilerek katalizör çözeltisi içerisine alınmıştır. G1 ve G2 çözeltisi içerisinde şiştiği gözlemlenmiştir. Şişmenin gerçekleştiği ortamlarda DF'nin olmadığını gözlemleyen grup, aynı zamanda G1 katalizörünün DF'nin yokluğunda daha etkin bir şekilde çapraz bağları kırdığını tespit etmiştir.

$M_w=280.000$ g/mol olan çapraz bağlı PBD'nin sadece katalizör yardımıyla 2000 g/mol ağırlığındaki oligomerlere parçalandığını büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) ile tespit eden grup (Şekil 41), DF'nin varlığının tepkimeye çok fazla etki etmediğini ve ihmal edilebilir olduğunu bulmuştur.



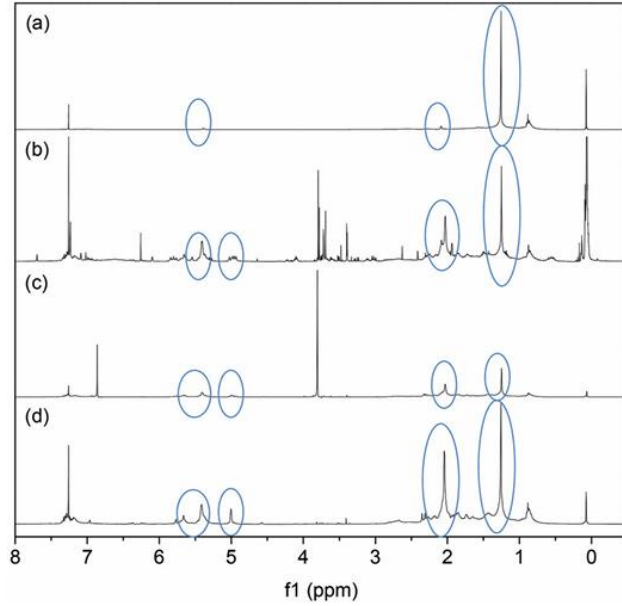
Şekil 41. SEC ile kırılan bağların ağırlık dağılım grafiği. Siyah Çizgi: Düz Zincirli PBD, Kırmızı Çizgi: G1 + Çapraz Bağlı PBD + 0,01mol DF, Mavi Çizgi: Çapraz Bağlı PBD + G1 katalizörünü temsil etmektedir.

Elde edilen verilerden sonra çalışma grubu, Stiren-Bütadien Kauçuk (SBR) üzerine yoğunlaşmıştır. SBR'nin bağlarını çapraz metatez reaksiyonları ile kırılabileceğini öngören araştırmacılar, çapraz bağlı PBD için uyguladıkları sürecin aynısını SBR için de uygulamışlardır. 8 mm çapında ve 2 mm kalınlığında SBR örneği üzerinden ilerleyen çalışmada; G2 katalizörü, 0.1 mol dimetil maleat (DM) ve DMF çözeltisi içerisinde daldırılan SBR 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. 24 saatin sonunda çözelti içerisinde bulunan disk şeklindeki SBR'nin parçalanıp kırıntı hâline geldiği görülmüştür (Şekil 42).



Şekil 42. 24 saat oda sıcaklığında G2 katalizörü varlığında bekleyen, 8 mm x 2 mm SBR örneği.

Yapılan deneylerin ardından sıcaklık artışının etkisinin bağ kırılımına etkisini ölçmek isteyen çalışma grubu, dört farklı deney ortamı hazırlayarak tüm çalışmalarını tamamlamıştır. Deneylerin sonunda $^1\text{H-NMR}$ analizi (Şekil 43) yapılmıştır.



Şekil 43. SBR'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopisi. (a) Katalizör ve diester olmadan 40°C 'ye ısıtılmış SBR, (b) 40°C G2 + 10 mol% DM + SBR, (c) Oda sıcaklığında G2 + DF + SBR, (d) 40°C + G2. PBD pikleri daire içerisine alınmıştır.

Oluşan sonuçlar için bir tablo ortaya koyulduğunda;

Tablo 4. Şekil 42'ye ait deney sonuçlarının analizi.

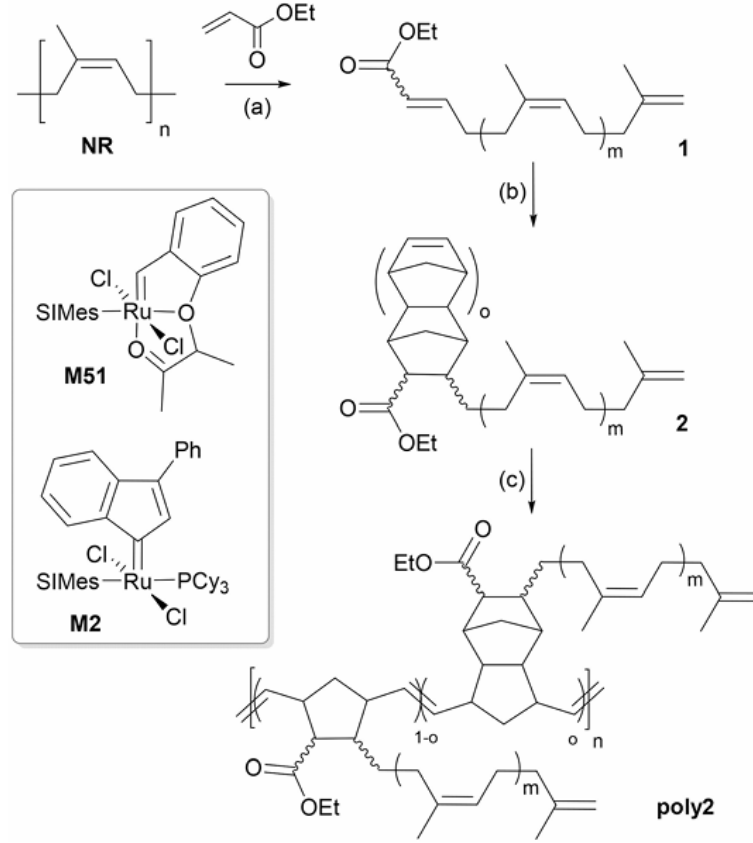
Reaksiyon	% Vinil	% Cis	% Trans
(a) Katalizör ve diestersiz ortamda 40°C'ye ısıtılmış SBR	95,6	3,6	0,8
(b) %10 mol DM + G2 + 40°C	49,0	12,0	39,0
(c) DF + G2 + Oda sıcaklığı	44,7	14,8	40,5
(d) Diestersiz ortam + G2 + 40°C	50,9	8,4	40,6

Sadece ısıtılan SBR'nin (a) %vinil oranında değişiklik olmadığı ve yapının bozulmadığı saptanmıştır. (b) deneyinde ise SBR'nin %49 kadar bozunduğu ve %12 cis, %39 trans yapı olduğu görülmüştür. Şiddetli DF piklerinin görünmesi, DF'nin oda sıcaklığında tepkimeye girmediğini göstermektedir (c) ancak buna rağmen %14.8 oranında cis ve %40.5 oranında trans yapı olduğu görülmüştür. Sadece G2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen (d) deneyde ise, diester grupları olmadan da sadece G2 katalizörünün varlığı ile yapının bozunduğu tespit edilmiştir. %8.4 cis, %40.6 trans yapı oluşması, aslında katalizörün tek başına bulunduğu ortamda oluşan trans yapı yüzdesinin daha fazla olması, katalizörün tepkimeyi seçimli ilerlettiğini göstermektedir.

2.7.4.2. Doğal Kauçuk Atıklarının ROMP ile Oligo-1,4-Cis-İzopren Gruplarına Dönüştürülmesi

2018 yılında Mudassar Abbas, Maximillian Neubauer ve Christian Sulgove grubunun yaptığı çalışmada [36]; lastik atıklarını, etil akrilat ile çapraz metatez reaksiyonuyla bozularak enoat uçlu izoprenlere dönüştürmüştür. Oluşan enoat uçlu izoprenleri siklopentadien ile reaksiyona sokarak, norbornen uçlu izopren türevlerine dönüştürmüşlerdir (Şekil 44).

Çalışmada, disiklopentadien grubunun enoat uçlarına bağlanması Diels-Alder reaksiyonu ile yapılmıştır. Tepkime sonrasında halka açılma metatez reaksiyonu ile oligo-1,4-cis-izopren yan zincirleri oluşturularak doymamış yeni zincirler elde edilmiştir.



Şekil 44. Çalışmanın tepkime şeması. (a) M51 + etil akrilat ile tepkime sonucu enoat uçlu polimerlerin oluşumu. (b) 200°C + disiklopentadien. (c) M2 + 80°C + 2 saat sonunda tekrar eden ürünler.

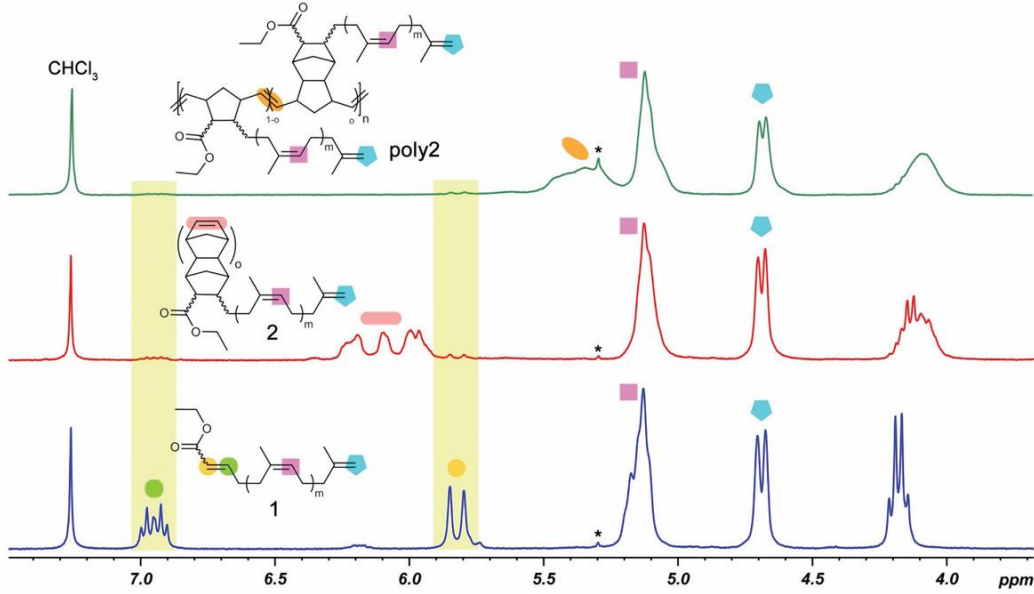
Mümkün olduğunda az miktarda katalizör kullanmak isteyen araştırmacılar, katalizörün substrattan bozunmasını en aza indirmek için fosfin grubu olmayan M51 (Şekil 42) katalizörünü seçmişlerdir.

Deneyde kauçuk eldiven kullanılan çalışmada, ince kesilmiş kauçuk eldivenler toulen ve etil akrilat karışımı içerisinde 80°C’de 2 saat boyunca karıştırılmıştır. 2 saat karışımın ardından %0,5 mol M51 katalizörü eklenmiş ve 16 saat 80°C koşullarında tepkime başlatılmıştır. 16 saatlik sürenin sonunda etil vinil eter eklenmiş ve çözülmeyen parçalar süzülerek uzaklaştırılmıştır.

Süzülen karışım büyüklükçe ayırma kromatografisinde analiz edilmiş ve 500 g/mol’den küçük moleküller elde edilmiştir. Oluşan ürünün ¹H-NMR analizini (Şekil 45) yapan çalışma grubu, oluşan ve ortamda bulunan spesifik moleküllerin varlığını ¹H-NMR spektroskopisinde tespit etmiştir.

Tepkime sonucunda %4'lük lastik hiç tepkimeye girmemiştir. Hedeflenen enoat uçlu izopren (Şekil 44-1) ise %84 oranında oluşmuştur. Oluşan molekülde tekrar eden birim $m=3,2$ olarak bulunmuştur. Bu da her dört çift bağdan birinin etil akrilat ile kırıldığını teyit etmektedir. Kalan %12'lik kısım ise karakterize edilememiştir.

Kauçuğun Şekil 44-1 molekülüne dönüşme verimi ise %69 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 45. Karakteristik piklerin gösterildiği ¹H-NMR spektrumu.

Gelen sonuçlardan sonra katalizör miktarının ve sürenin bozunma üzerine etkisini görmek isteyen çalışmacılar, katalizör miktarını %0,5'ten %1'e çıkarmışlardır ve verimin %80'e çıktığını hesaplamışlardır. Katalizör miktarını %0,2'ye düşüren çalışmacılar verimin %50'den aşağı düştüğünü gözlemlemişlerdir. Reaksiyon süresini ise 32 saate çıkarmışlar ancak verimde bir değişiklik olmadığını ve optimum reaksiyon süresinin 16 saat olduğunu raporlamışlardır. Sadece M51 katalizörü ile ilerletilen tepkimede ise M_n değerinin 1.000.000'dan 48000 g/mol'e düştüğü gözlemlemişlerdir.

Bir sonraki aşama için disiklopentadien (DCPD) varlığında, 200°C ve 1 saat koşulunda, mikrodalga reaktöründe tepkime gerçekleştirilmiştir. Belirtilen sıcaklık ve koşullar altında DCPD'nin retro Diels-Alder reaksiyonuna girdiği gözlemlenmiştir. 4+2 siklo katılmasıyla gerçekleşen oligomerizasyonda enoat uçları ile tepkimeye giren DCPD, tepkime sonunda

norbornen türevleri olarak yapıya dahil olmuştur (Şekil 44.-2). Tepkimenin %95 verimle tamamlandığını bildiren ekip, kalan %5'e ait olan (Şekil 44-1) kısmı ortamdan uzaklaştırmamışlardır.

Çalışmanın son aşamasında, sentezlenen bileşik **2**'nin polimerizasyonu için; çözücü ortamında hızlı başlatıcı rutenyum indelidin kompleksi **M31** veya çözücüsüz ortamda polimerizasyon başlatmak için farklı bir rutenyum kompleksi **M2** kullanılarak, ROMP yoluyla bileşik **2**'nin polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir.

Oda sıcaklığında gerçekleştirilen ilk tepkimedede, diklorometan (DCM) çözücü olarak kullanılarak 1:260 başlatıcı/monomer oranıyla, **M31** katalizörü kullanılarak polimerizasyon başlatılmıştır. Polimerizasyon sonucunda ortalama $M_n=5000$ g/mol ağırlıklı Şekil 44'te bulunan **poly2** polimeri sentezlenmiştir. Molekül ağırlığı dağılımı $\bar{M}_w=2,0$ çıkan polimerin yapısal analizi $^1\text{H-NMR}$ ile tanımlanmıştır.

Çözücüsüz ortam için, **M2** katalizörü 2:1 oranında, 80°C sıcaklıkta, 1:260 başlatıcı/monomer oranı ile polimerizasyon tamamlanmıştır. Ortalama $M_n=4500$ g/mol ağırlıklı **poly2** polimeri sentezlenmiştir. Molekül ağırlığı dağılımı $\bar{M}_w=4,4$ çıkan polimer, %96 verim ile sentezlenmiştir.

2.7.4.3. Etenoliz: Karbon-Karbon Bağlarının Kırılması İçin Çevreci Bir Yöntem

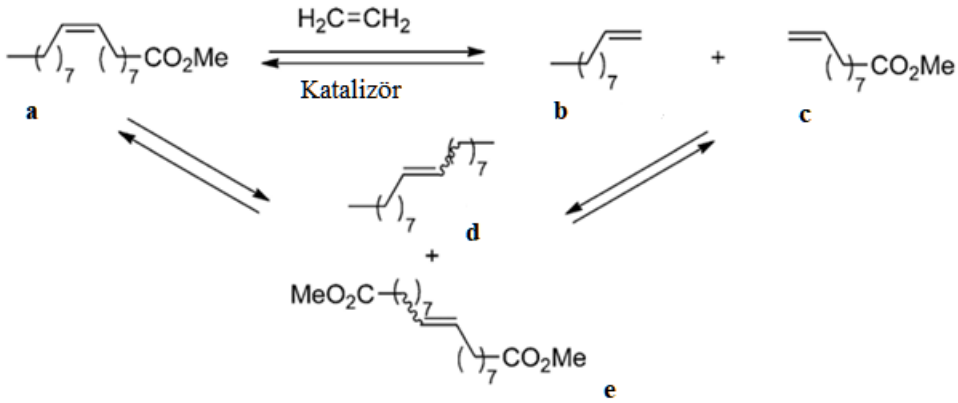
2016 yılında Johan Bidange ve çalışma arkadaşları tarafından yayınlanan derlemede [37], olefin metatez katalizörlerinin geliştirilmesiyle birlikte, yeniliklerin metatez reaksiyonları üzerine etkisi incelenmiştir. Etilen gazı ve Grubbs katalizörleri ile olefin çift bağlarını kırılması üzerine hazırlanan çalışmada, halka açılımı, uzun zincirlerin kırılması gibi reaksiyonlar ele alınmıştır. Etenoliz reaksiyonlarının verimi, oluşabilecek yan reaksiyonlar ve yan ürünlerin yanı sıra, organik sentez ve endüstriyel alanda kullanım gibi konulara da değinilmiştir.

Etenoliz, ortamda olefin, katalizör ve eten gazı varlığında gerçekleşen metatez reaksiyonudur. Uzun düz zincirli yapıların parçalanması ve halkalı yapıların düz zincirlere dönüştürülmesi için uygulanmaktadır (Şekil 46). Etenoliz çalışmalarının başlangıcında tungsten ve rutenyum katalizörleri kullanılırken, rutenyum ve molibden katalizörlerinin yaygınlaşmasıyla çalışmalar hızlanmış ve daha efektif olmaya başlamıştır [38].



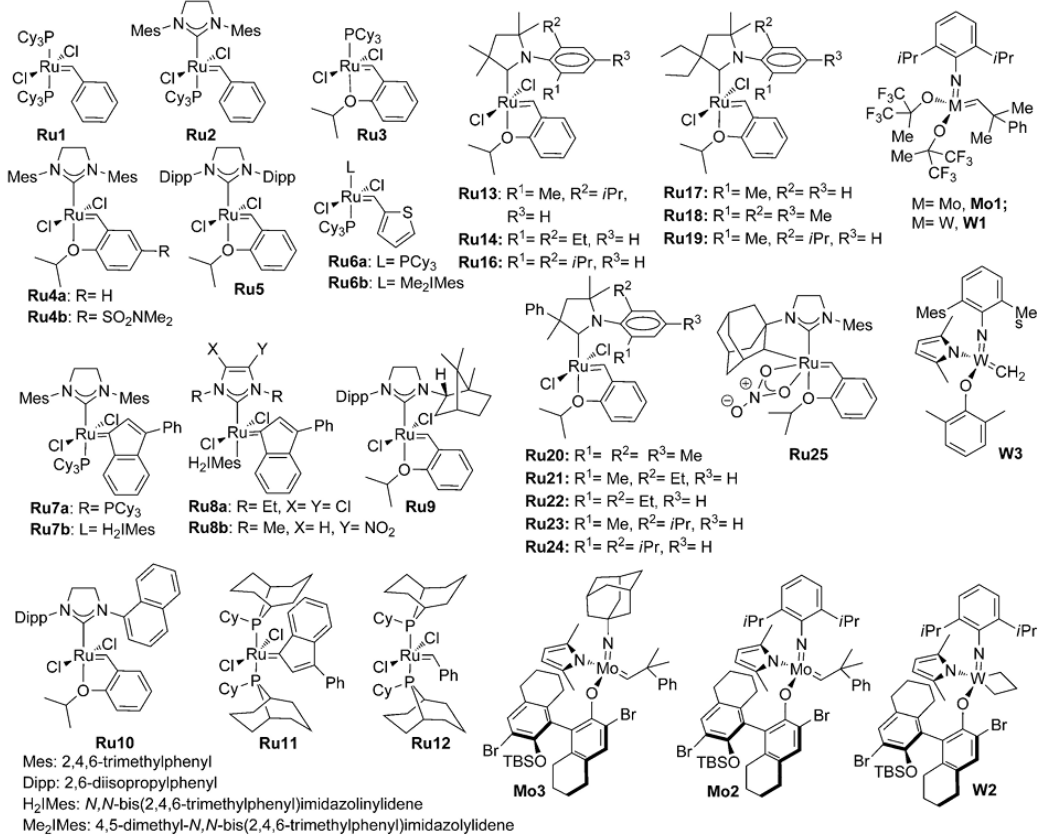
Şekil 46. Halkalı ve düz zincirli yapıların etenolizi.

Derlemede, metil oleat bileşimini örnek olarak kullanan grup, doymamış yağ asidi esterlerinin etenoliz reaksiyonlarını incelemiştir. Çalışmadaki amaç; kanola yağı, palm yağı, ayçiçek yağı gibi doğal yağların yapısında bulunan C₉-C₁₀ bağının kırılmasıyla yeni olefinler elde edilmesidir. Doymamış yağ esterlerinin etenolizi sonucu, 1-deken ve metil-9-undesenoat bileşiklerinin seçimli oluşmaktadır (Şekil 47).



Şekil 47. Metil oleatın etenoliz reaksiyonu.

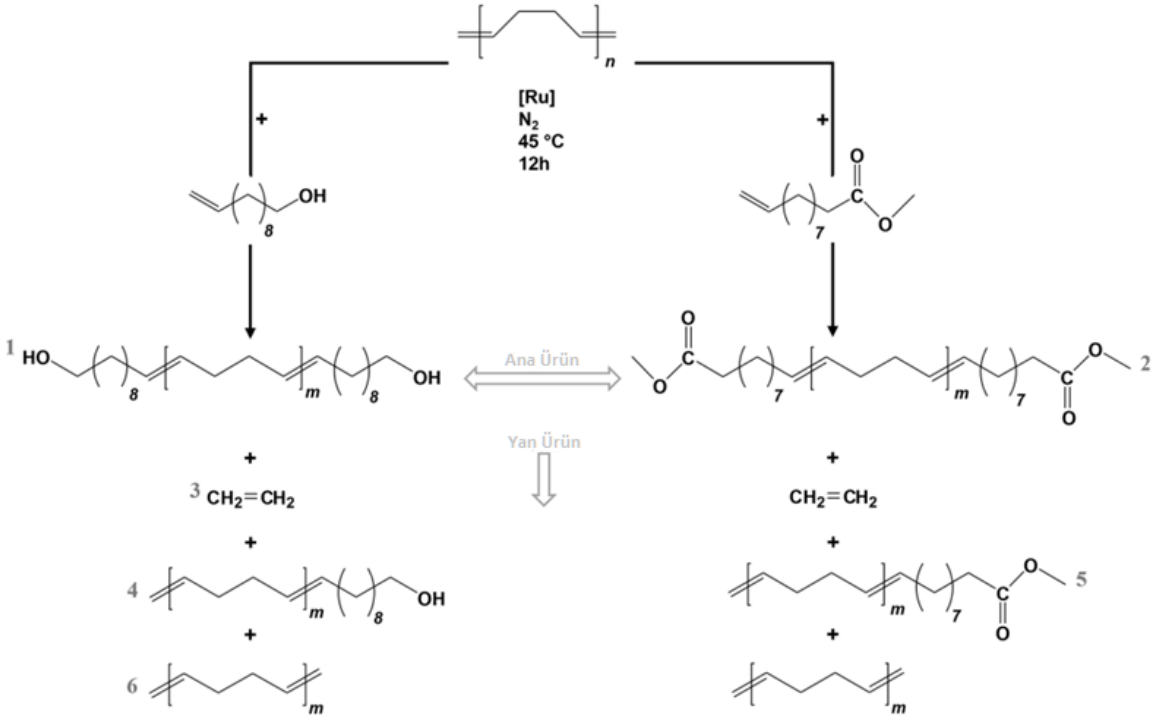
Gerçekleşen etenoliz reaksiyonunda, b ve c kendi içerisinde metatez reaksiyonuna girerek, d ve e yan ürünlerini oluşturmaktadır. Metil oleat gruplarının metatez reaksiyonlarında rutenyum, molibden ve tungsten bazlı katalizörler kullanılmıştır (Şekil 48).



Şekil 48. Çalışmada geçen tüm etenoliz katalizörleri.

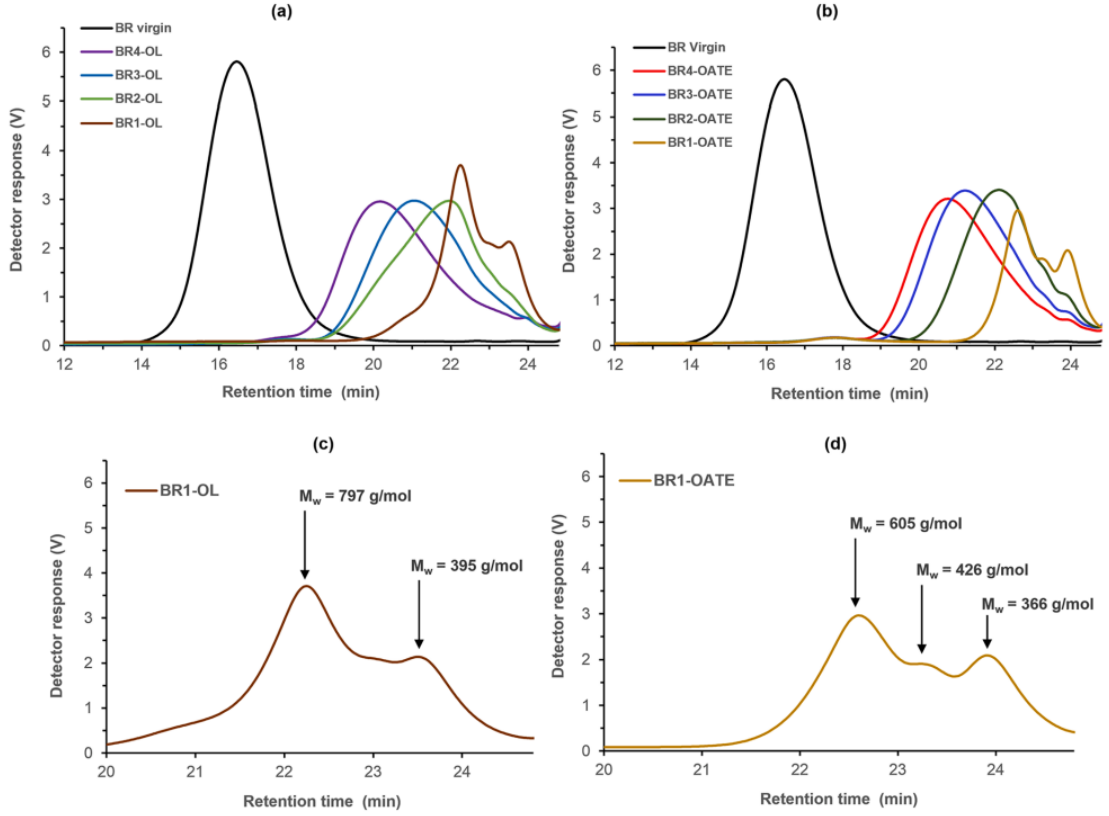
2.7.4.4. Bütadien Kauçuğunun Metatez Yöntemiyle Sürdürülebilir Poliester ve Poliöl Üretimi

Manuel Borelo ve arkadaşları 2024 yılında yaptığı çalışmada, PBD' nin metatez reaksiyonu ile poliester ve poliöl türevlerine dönüştürmeyi amaçlamıştır [40]. Bu çalışmada, metil-10-undesenolat veya 10-undesen-1-ol varlığında, azot atmosferi altında, 45°C sabit sıcaklıkta ve HG2 katalizörü ile 12 saat boyunca gerçekleştirilmiştir (Şekil 49).



Şekil 49. PBD'nin metil-10-undecenoat veya 10-undecen-1-ol ile tepkimesi sonucu polyester ve poliöl sentezi.

Reaksiyon sonrasında elde edilen karışım, asidik metanol ile üç kez yıkanarak saflaştırılmıştır ve vakum altında kurutulmuştur. PBD ve metil-10-undecenoat arasındaki mol oranları 1:1, 1:4, 1:13 ve 1:32 değiştirilerek farklı denemeler yapılmıştır. Mol oranlarını değiştirmenin, oluşan ürünlerin zincir uzunluklarının ve moleküler ağırlıklarının üzerine olan etkisini tespit etmeye yardımcı olmuştur. Reaksiyonun sonucunda 400-4000 g/mol arasında poliöl oluşurken, 600-2000 g/mol arasında polyester oluşumu gözlemlenmiştir. Elde edilen ürünlerin renkleri kahverengi viskoz sıvılar olarak tanımlanmıştır (Şekil 50).



Şekil 50. Oluşan polioller ve polyesterlerin büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) sonuçları.

Yapılan çalışmanın sonucunda, PBD'nin metatez reaksiyonu yoluyla bozunmasının, sürdürülebilir ve katma değeri yüksek malzemelerin üretiminde etkili bir yöntem olduğunu kanıtlamışlardır. HG2 katalizörü ve zincir transfer ajanları kullanılarak, %94-97 gibi yüksek verimlerle polioller ve poliesterler sentezlenmiştir. Çalışmada ayrıca fonksiyonel grupların ve oluşan yapının analizi için FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi kullanılmıştır.

Yapılan çalışmanın sonucunda PBD'nin geri dönüştürülmesi başarılı olarak tamamlanmıştır. Oluşan poliollerin ve poliesterlerin, mühendislik polimerleri, poliüretan endüstrisi ve ince kimyasallar gibi farklı alanlarda alternatif veya ana ürünler olarak kullanılabilceği öngörülmektedir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Kimyasallar

Aksi belirtilmedikçe bütün kimyasal bileşikler Sigma-Aldrich'ten temin edilmiş ve herhangi bir işleme tabii tutulmadan kullanılmışlardır. Toluen kullanılmadan önce kalsiyum hidrür (CaH_2) içerisinde kurutulmuş ve azot atmosferi altında damıtılarak saflaştırılmıştır. Damıtılan toluen oda sıcaklığında azot atmosferinde moleküler elek (4 \AA) içerisinde muhafaza edilmiştir. Metil akrilat %99 saflıkta kullanılmış ve moleküler elek (4 \AA) içerisinde kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Bütün katalitik deneyler cam Schlenk reaktörleri içerisinde azot atmosferi altında yürütülmüştür. Lastik örnekleri PETLAS-Ako Lastik Geri Dönüşüm Tesisi Ankara firmasından tedarik edilmiştir. Kullanılan lastik örnekleri Orbit-NR doğal kauçuk granül örneklerdir. Grubbs birinci nesil, Grubbs ikinci nesil, Hoveyda Grubbs ikinci nesil katalizörleri Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Aquamet ise Strem firmasından temin edilmiş ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabii tutulmadan kullanılmıştır. Lastik örnekleri kullanılmadan önce n-hekzan ile yıkanmış ve vakum etüvünde kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

3.2. Ekipmanlar ve Cihazlar

Büyükölçek ayırma kromatografisi analizleri Shimadzu GPC 10A modeli kırıcılık indeks dedektörü (refractive index detector) ile analiz edilmiştir. Hareketli faz olarak HPLC grade tetrahidrofuran (THF) kullanılmış ve akış hızı sabit 1 mL/dk. olarak ayarlanmıştır. Kolon olarak PSS SDV Linear XL ($300 \text{ mm} \times 8.0 \text{ mm}$) kolonu kullanılmıştır. GPC kalibrasyonu PPS-Almanya'dan tedarik edilen ve molekül ağırlık dağılımı $400\text{-}981000 \text{ Da}$ arasında değişen lineer poli(metilmetakrilat) standartlarına karşı ölçülmüştür. $^1\text{H-NMR}$ spektrumları ise Bruker GmbH 400 MHz 'lik yüksek performanslı dijital FT-NMR spektrometresi ile ölçülmüştür. NMR çözücüsü olarak CDCl_3 ve d_8 -toluen kullanılmıştır.

3.3. Lastiklerin Geri Dönüşümü için Örnek Metatez Reaksiyonu

Bir Schlenk reaktörü içerisine $1,0 \text{ g}$ öğütülmüş Orbit-NR lastik örneği tartılır ve üzerine önceden kurutulmuş toluen (10 mL) ve çapraz metatez ajanı (metil akrilat, $0,25\text{-}1,00 \text{ mL}$ arası) eklenerek 80°C 'de iki saat boyunca karıştırılmıştır. Bu süre sonunda reaksiyon ortamına Hoveyda-Grubbs ikinci nesil katalizörü eklenerek reaksiyon başlatılmıştır. Azot ortamında yürüyen reaksiyondan belirli aralıklarla çekilen $200 \text{ }\mu\text{L}$ hacimli örnekler THF ile

seyreltilmiş ve SEC ile analiz edilmiştir. Molekül ağırlık dağılımının sabit kaldığı ve piklerin alıkonma süresinin sabit kaldığı sürede reaksiyon durdurulmuştur. Reaksiyon sonrası karışım süzülerek çözünen ve çözünmeyen fraksiyonun ağırlığı hesaplanmıştır. Süzme sonrası balon içerisine toplanan sıvı karışımı evaporatör ile vakum altında kurutulmuş ve toluen geri kazanılmıştır. Daha sonra elde edilen viskoz sıvılar SEC ve ¹H-NMR analizleriyle karakterize edilmişlerdir.



4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışma kapsamında lastiklerin geri dönüşümü için etkin stratejilerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Lastik bileşikleri kimyasal içerik olarak incelendiğinde aşağıdaki kısımlardan oluştuğu görülmektedir:

1) Kauçuk (Doğal ve Sentetik)

- a) Doğal kauçuk genellikle Hevea Brasiliensis olarak bilinen ağaçlardan elde edilir ve yapıya elastiklik ve direnç sağlar.
- b) Sentetik kauçuk ise poli(bütadien) veya poli(stiren)-co-poli(bütadien) yapılarından oluşmaktadır. Bu polimerler petrokimyasal kaynaklardan elde edilmektedirler ve genellikle görevleri fiziksel mukavemet sağlamak, yaşlanmaya ve aşınmaya karşı dayanım sağlamaktır.

2) Dolgu Malzemeleri

Dolgu malzemelerinin genel görevi ise yapının fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesidir. Bunlardan başlıca kullanılan malzeme karbon siyahı bileşimidir. Bu bileşik hem lastiğe siyah rengini verirken hem de lastiğin gücünü, dayanıklılığını ve aşınmasını engellemektedir. Buna ek olarak karbon siyah bileşiğine destek malzemesi olarak silika jel eklenir ve genellikle yakıt tasarrufunu artırmak ve ıslak koşullarda çekiş gücünü artırmak için eklenir.

3) Plastikleştiriciler

Bu bileşikler ise genellikle aromatik, poliaromatik (naftalen ve benzeri) ve parafinik yağlardan oluşmaktadır. Üretim esnasında karışımın vulkanizasyon öncesi işlenebilirliğinin artırılması ve esneklik için karışıma eklenir.

4) Vulkanizasyon Ajanları

Termoset bileşiklerin eldesinde doymamış polimerlerin sülfür bileşikleri ile kovalent bağ oluşturması sonucu elastikliğin ve dayanıklılık artmakta ve lastik karışımı çözünür fazdan çapraz bağlı faza geçmektedir. Vulkanizasyonda genellikle elementel sülfür tercih

edilmektedir. Bunlara ek olarak hızlandırıcı olarak bilinen çinko (II) oksit, stearik asit ve birçok farklı organik bileşik kullanılarak proses süreçlerinin etkinliği artırılmaktadır.

5) Katkı Maddeleri

Katkı maddeleri genellikle çelik tel ve tekstil fiberlerini içermektedir. Özellikle lastiğin etrafına çekilen çelik tel lastiğin bütünlüğünü ve darbe dayanıklılığını ciddi ölçüde artırırken poliester, naylon, rayon ve aramid gibi polimerler hem esneklik hem de yapısal bütünlük sağlamaktadır. Lastik içeriği Tablo 5'te kısaca özetlenmiştir.

Tablo 5. Lastiklerin kimyasal içerikleri.

Madde	Kütlece %
Kauçuk (doğal ve sentetik)	%40-50
Dolgu (Silika, karbon siyahı)	%20-30
Plastikleştirici ve Yağ	%10-15
Çelik ve Tekstil	%10-15
Vulkanizasyon ajanı ve hızlandırıcılar	%5-10
Lastik içerisinde bulunan maddelerin % kütlece oranları belirtilmiştir.	

Yukarıda verilen bilgiler ışığında bu tez çalışmasında üç farklı örnek üzerine çalışmalar yapılmıştır. Tercih edilen ilk örnek **cözünabilir** doğal kauçuk olarak bilinen cis-1,4-poli(isopren) bileşiğidir. Model bileşik olarak doğal poli(isopren) (M_n : 38000 Da) ticari olarak temin edilmiş ve çapraz metatez/degradasyon çalışmalarında sistem optimizasyonu için kullanılmıştır.

Tercih edilen ikinci örnek ise PETLAS firması ve AKO Grup-Ankara firmasından temin edilmiştir. Temin edilen ürün Ankara Ako Lastik Geri Dönüşüm tesislerinden alınmıştır. Alınan bileşik Orbit NR olarak bilinen ve ön işlemlere tabii tutularak çelik tel ve tekstil kumaşları uzaklaştırılmış ve toz haline getirilmiş granül lastik örnekleridir. Granüllerin ortalama boyutları 0.1-2 mm aralığındadır ve hala çapraz bağlı formdadır.

Üçüncü örnek ise direkt atık bir lastikten 5 mm x 5 mm boyutlarında kesilen ve herhangi bir işleme tabii tutulmamış otomobil lastik örneğidir. Örnek olarak Continental marka Premium Contact modeli kullanılmıştır. Orbit NR ve gerçek lastik örnekleri kullanılmadan önce çözünür fraksiyonların tespiti için organik çözücüler içerisinde bırakılmıştır. Polariteleri farklı üç organik çözücü; diklorometan (DCM), toluen ve hekzan içerisinde her bir örnek 48-72 saat aralığında bekletilmiş ve ilgili çözücüler GC-MS ile analiz edilerek çözünür ürün olup olmadığı kontrol edilmiştir (Tablo 6). Sonuçlar ve ilgili kromatogramlar Ek kısımda verilmiştir (bkz. Ek 1-3).

Tablo 6. Lastiklerin çözünür fraksiyonlarının analizi ve çözünürlük testleri.

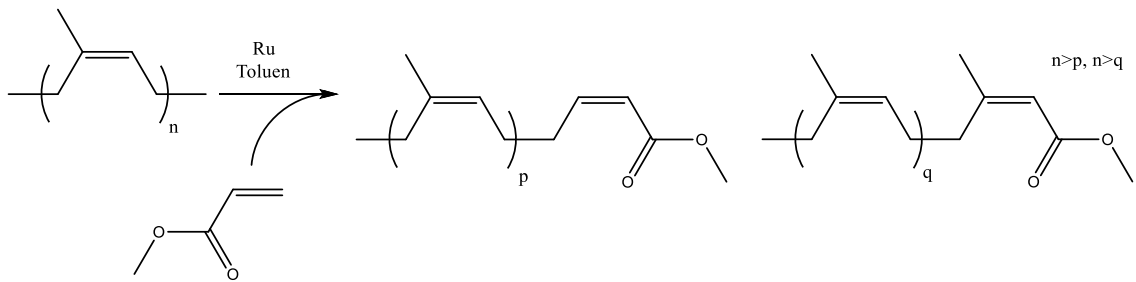
Örnek	Çözücü	Süre (saat)	Kütle Kaybı %	Çözünür Fraksiyon %
Otomobil Lastik	Hekzan	48	1	-
	Toluen	48	1	-
	Dikloro Metan	72	2	-
	Dikloro Etan	72	1	-
	Ksilen	72	1	-
	Etil Asetat	48	1	-
	Metil Alkol	72	1	-
	Etil Alkol	72	1	-
	Benzil Alkol	72	1	-
	İzopropil Alkol	72	1	-
	Etilen Glikol	48	1	-
	Asetonitril	48	1	-
	Aseton	48	1	-
	DMF	48	1	-
Orbit NR	Hekzan	48	1	-
	Toluen	48	1	-
	Dikloro Metan	72	2	-
	Dikloro Etan	72	1	-
	Ksilen	72	1	-
	Etil Asetat	48	1	-
	Metil Alkol	72	1	-
	Etil Alkol	72	1	-
Benzil Alkol	72	1	-	

	İzopropil Alkol	72	1	-
	Etilen Glikol	48	1	-
	Asetonitril	48	1	-
	Aseton	48	1	-
	DMF	48	1	-

GC analizleri sonucu örneklerde herhangi bir çözünür yapıya rastlanılmamıştır. Çözücülerde herhangi bir renklenme ve benzeri bir durumla karşılaşılmamıştır.

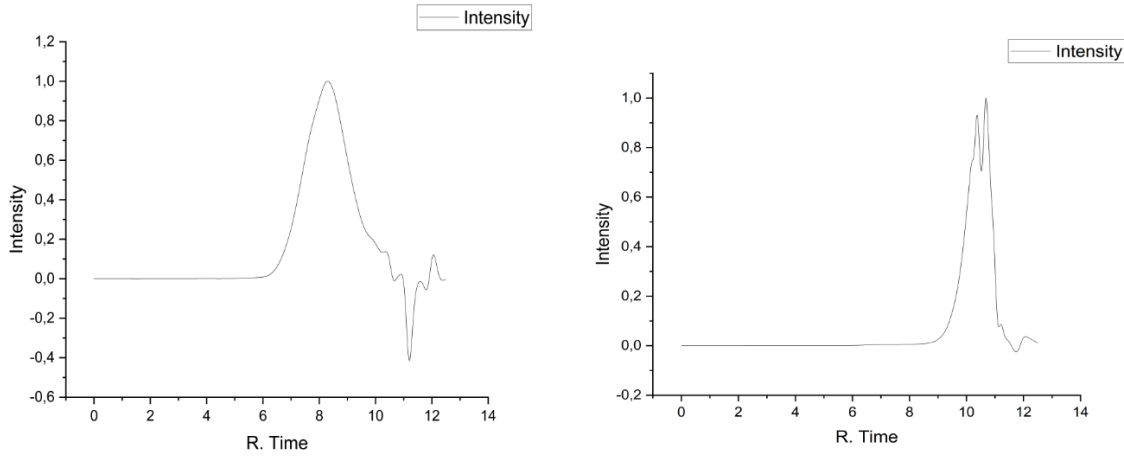
4.1. Doğal Kauçuk 1,4-cis-poli(isopren) Bileşiğinin Metil Akrilat ile Çapraz Metatez Reaksiyonları

İlk çalışmalarda çapraz metatez ajanı olarak metil akrilat (%99 saflıkta) kullanılmış, çözücü olarak ise toluen tercih edilmiştir. Kullanılan poli(isopren) bileşiği viskos bir sıvıdır ve toluen içerisinde rahatlıkla çözünmektedir. İlk denemelerde bir Schlenk reaktörü içerisinde 1,0 g poli(isopren), çapraz metatez ajanı olarak metil akrilat (MA) ve kuru toluen alınmış ve karışım sonikatör vasıtasıyla dağıtılmıştır. Bu aşamada kullanılan polimer çapraz bağlı değildir ve toluen içerisinde çözünür durumdadır. Bu işlemi takiben reaksiyon karışımı içerisinde azot gazı geçirilerek çözücü karışımı degaze edilmiş ve sonrasında gene azot atmosferi altında Hoveyda-Grubbs ikinci nesil (HG2) katalizörü eklenmiş ve manyetik karıştırıcı altında reaksiyon 80 °C'de karıştırılmıştır. Reaksiyon devam ederken reaksiyon ortamından çekilen örnekler büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) ile analiz edilmiştir. Poli(isopren) bileşiğinin molekül ağırlık dağılımının zamanla küçüldüğü ve önce oligomer daha sonra monomer mertebesine geçtiği noktada reaksiyon durdurulmuştur (Şekil. 51).



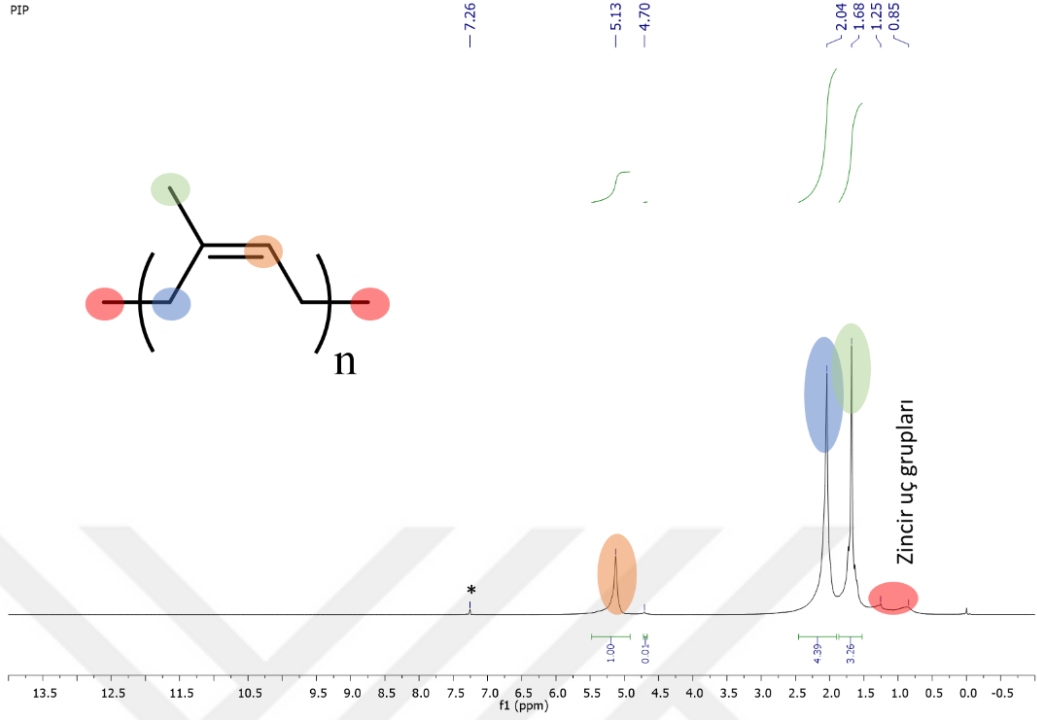
Şekil 51. Poli(isopiren) bileşiğinin metil akrilat ile çapraz metatez reaksiyonu ve olası ürünlerin dağılımı.

Bu deneyde metil akrilat polimer içerisindeki doymamış gruplar ile çapraz metatez reaksiyonuna girerek zincir parçalanma reaksiyonu gerçekleştirmekte ve dolayısıyla sistematik olarak zincir uzunluğu azalmaktadır. Bu bağlamda SEC analizlerinde karşılaşılan pikin alıkonma süresinin artması sürpriz değildir (Şekil 52).

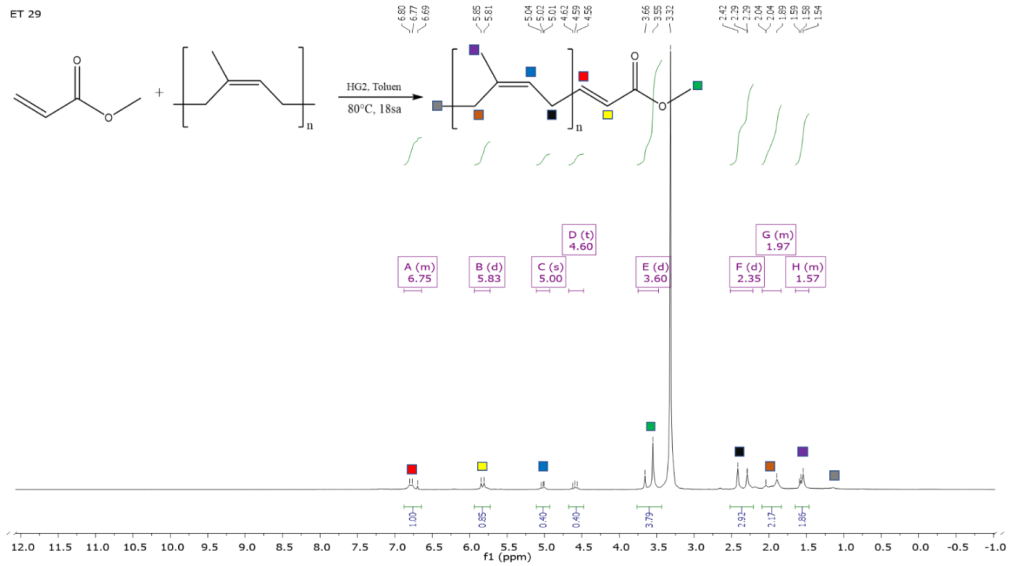


Şekil 52. Ticari olarak temin edilen poli(isopren) bileşiğine ait SEC kromatogramı (sol taraf) ve çapraz metatez sonrası oluşan oligomer yapısına ait SEC kromatogramı (sağda).

Şekil 52’de verilen büyüklükçe ayırma (SEC) kromatogramlarına bakınca molekül ağırlığının 8 saat sonunda 500 Da değerine kadar düştüğü tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre parçalanmanın etkin şekilde olduğu ve molekül ağırlığının çapraz metatez reaksiyonu sonrası sistematik şekilde azaldığı görülmektedir. Fakat SEC kromatogramının iki tepeli olması farklı molekül ağırlık dağılımlarına sahip farklı uzunluktaki oligomer-monomer yapılarının da oluştuğunu bizlere göstermektedir. Zincir uçlarının metil akrilat ile etkin şekilde kırıldığına ispat edilmesi için ¹H-NMR spektrumları CDCl₃ içerisinde kaydedilmiştir. Bu işlem öncesi başlangıç bileşiği olan 1,4-cis-poli(isopren) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu incelenmiştir. Şekil 53’te verilen NMR spektrumu incelendiğinde olefinik protonlara ait sinyalin geniş bir pik olarak 5.13 ppm’de çıktığı görülmüştür. Alilik proton sinyalinin ise 2.04 ppm’de çıktığı ve -CH₃ sinyali ise 1.68 ppm değerinde görülmüştür. Zincir sonlarındaki metil gruplarına ait olduğu düşünülen sinyaller ise 1.25-0.85 ppm aralığında gözlemlenmiştir. Diğer bir zincir ucu ise gem konfigürasyonuna sahip H₂C=CCH₃- grubundaki olefinik protonlara ait 4.70 ppm’de görülen sinyallerdir.



Şekil 53. 1,4-cis-poli(isopren) bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3 , 400 MHz).



Şekil 54. Çapraz metatez reaksiyonu sonrası elde edilmiş çözünür oligomer fraksiyonuna ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (400 MHz, CDCl_3).

Bir sonraki basamakta cis-poli(isopren) bileşiğinin metil akrilat bileşiği varlığında bozunma (degradasyon) reaksiyonlarının optimize edilmesi için, çözücü ve katalizör miktarı, çapraz metatez ajan miktarı (MA) sistematik olarak değiştirilmiş ve sonuçlar Tablo 7’de özetlenmiştir. Katalitik yüklemenin mol yüzdesi (%) cinsinden hesaplanması için polimerin tekrar eden birim kütlesi (-C₅H₈-, 68,06 g/mol) referans alınmış ve alınan polimerin ağırlığına (örn. 0,50 g) bölünerek tekrar eden birimin mol sayısı elde edilmiştir. Zira polimer zincirinde reaktif kısımlar tekrar eden birimlerdeki doymamış gruplardır. Bu bağlamda 1,0 gramlık bir poli(isopren) kullanılan bir deneyde substrat mol değeri ilgili ağırlığın tekrar eden ünitenin (68,06 g/mol veya Da) molekül ağırlığına bölünmesi ile 14,70 mmol substrat değerine ulaşılmaktadır. Şekil 54’te verilen degradasyon ürününe ait ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde 6.80 ve 5.00 ppm civarında metil ester sonlu olefinik proton sinyalleri gözlemlenirken 5.80 ppm’de ise isopren grubuna ait olefinik gruplar gözlemlenmiştir. Bu piklerin integrasyon değerlerinin “1” değerine yakın olması neredeyse monomer düzeyinde ayırmış bir yapının varlığına işaret etmektedir.

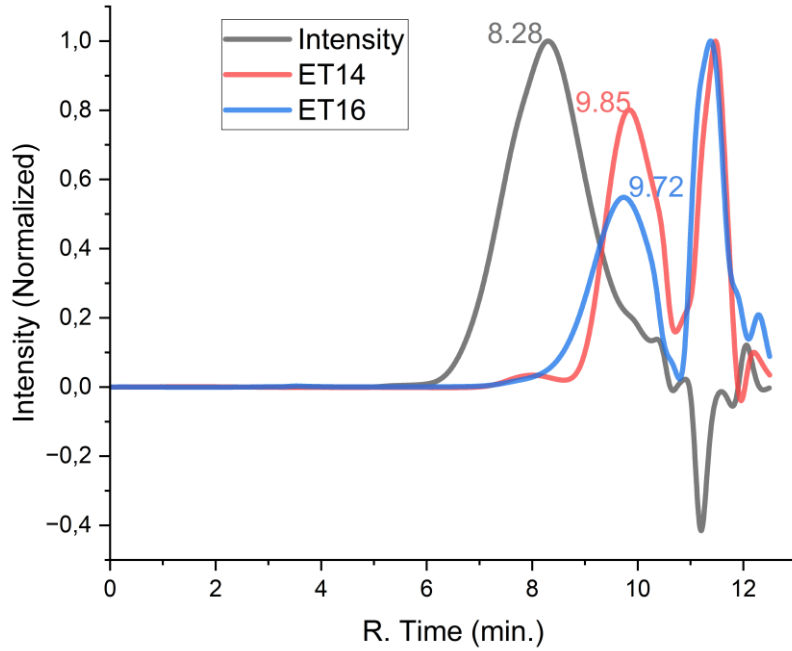
Tablo 7. 1,4-cis-poli(isopren) bileşiğinin metil akrilat ile degradasyon çalışmaları

Deney No.	Örnek (PIP) (g)	Çözücü (ml)	Subs/Ru	MA/PIP/Ru	M _n (PIP) ^a	M _w (PIP) ^a
			(mol/mol)	(mol/mol/mol)		
ET-5	0,2	3	580	540/580/1	350	650
ET-6	0,2	2	580	220/580/1	500	800
ET-7	0,2	2	580	325/580/1	500	850
ET-8	0,2	2	580	440/580/1	500	850
ET-13	0,2	2	510	2000/510/1	700	1300
ET-14	0,5	14	3100	4700/3100/1	1200	3300
ET-34	1	35	3100	4700/3100/1	5000	16600
ET-28	0,5	60	260	1600/260/1	450	600
ET-30	1	80	260	780/260/1	450	500
ET-31	1	40	1050	780/1050/1	500	750
ET-16	1,5	200	1550	580/1550/1	3200	4300

a: Büyüklükçe ayırma kromatografisi ile lineer poli(metilmetakrilat) standartlarına karşı hareketli faz olarak 1 mL/dk. THF içerisinde ölçülmüştür.

Tablo 7’de verilen değerler incelendiğinde 540/1 substrat/rutenyum yüklemelerinde ilgili poli(isopren) bileşiğinin yüksek oranda degrade olduğu ve oligomerik birimlerin oluştuğu tespit edilmiştir. Elde edilen oligomerlerin M_n değerleri 350-700 Da değerleri arasında

reaksiyon koşullarında kullanılan metil akrilat miktarından bağımsız olarak elde edilmektedir (ET-5/ET-13). Bu sonuçlar düşük substrat yüklemelerinde reaksiyonun çapraz metateze ek olarak self-metatez ile de yürüdüğünü göstermektedir. Substrat/Ru miktarı sistematik olarak 1100/1; 1600/1 ve 3100/1 (mol/mol) değiştirildiğinde ise 1200, 3200 ve 5000 Da değerinde oligomerik yapılar elde edilmiştir.

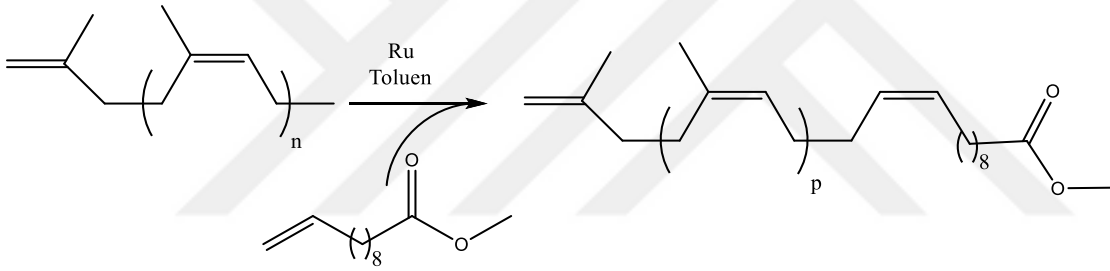


Şekil 55. a) Gri çizgi, ticari 1,4-cis-poli(isopren) bileşiğine ait SEC kromatogramı, b) Kırmızı çizgi, ET-14 örneğine ait degradasyon ürünlerini gösteren SEC kromatogramı, c) mavi çizgi, ET-16 bileşiğine ait kromatogram.

Şekil 55'te verilen büyüklükçe ayırma kromatogramları (SEC) incelendiğinde 8.28 dk. alıkonma süresinde 1,4-cis-poli(isopren) bileşiğinin çıktığı görülmüştür. SEC analizlerinde polimerlerin molekül ağırlığı azaldıkça alıkonma süreleri uzamakta ve pik sağa doğru kaymaktadır. Bunun bir sonucu olarak degradasyon ürünleri poli(isopren) pikine kıyasla daha sağ bölgede pik vermişlerdir. Piklerin omuzsuz olması ve simetrik uzanımına yakın pik vermesi ise homojen zincir uzunluğuna sahip polimer zincirlerinin oluştuğuna işaret etmektedir. Reaksiyonun metil akrilat (MA) ile etkin şekilde yürümesi metil akrilatın elektronca fakir bir olefin olması buna karşın poli(isopren) bileşiğinin yapıdaki metil gruplarının elektron pompalama etkilerinden ve elektronca zengin π bağı içermesinden dolayı yüksek verimli çapraz metatez reaksiyonları gerçekleşmektedir.

4.2. Doğal Kauçuk 1,4-cis-poli(isopren) Bileşiğinin Metil-10-Undesenoat Bileşiği ile Çapraz Metatez Reaksiyonları

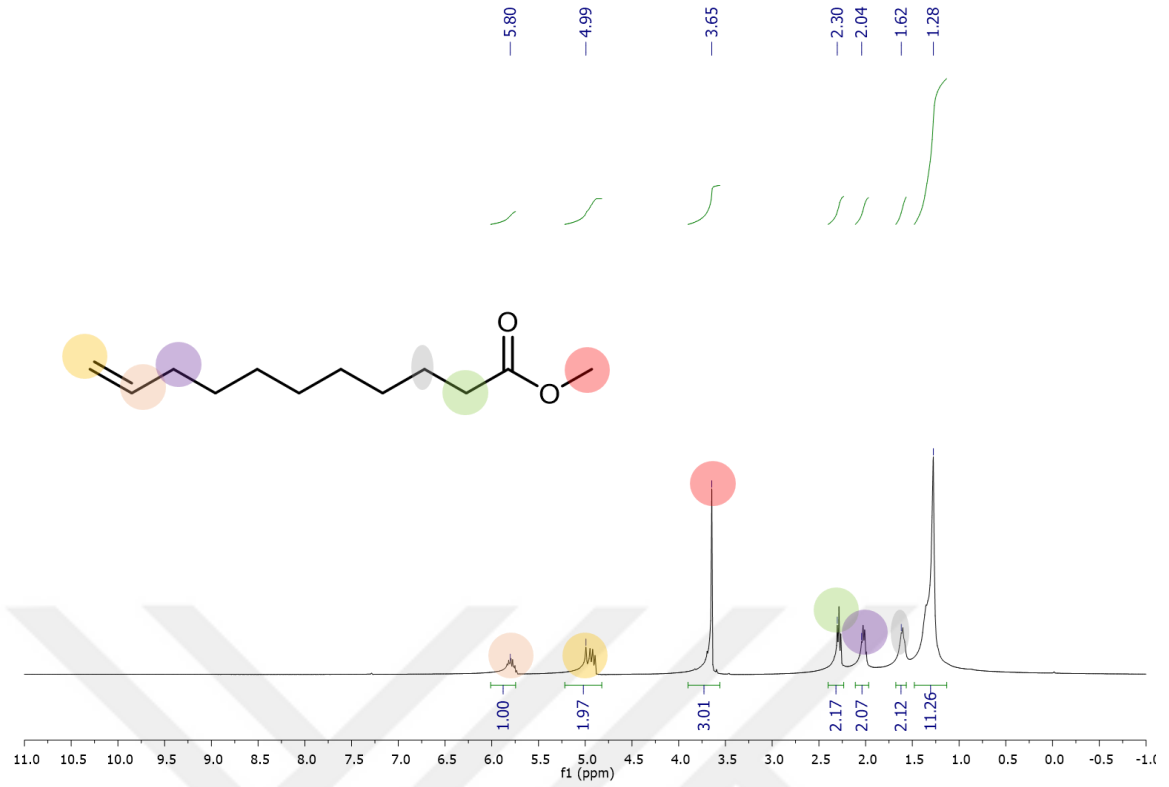
Çalışmanın bu aşamasında geri dönüşümün “sürdürülebilir” ve “yeşil” süreçler kapsamında değerlendirilmesi için biyo-bazlı bir çapraz metatez ajanı olarak metil-10-undesenoat kullanılmıştır. Metil-10-undesenoat (MU) bitkisel yağlardan elde edilebilen ve üretim süreci yenilenebilir kaynaklara bağlı bir olefinik bileşiktir. Metil akrilatın aksine ikili bağa komşu elektron çekici (-ester) grubu içermediğinden uzun zincirli ve π bağı elektronca zengin bir olefinik bileşik olarak sınıflanmaktadır. Bu aşamada optimum koşullar altında reaksiyon tekrar edilmiş ve üç farklı substrat/MU/Ru oranında toluen içerisinde 80°C 'de reaksiyon HG2 katalizörü varlığında yürütülmüştür (Şekil 56). Sonuçlar Tablo 8’de özetlenmiştir.



Şekil 56. 1,4-cis-poli(isopren) bileşiğinin metil-10-undesenoat bileşiği ile degradasyon reaksiyonu.

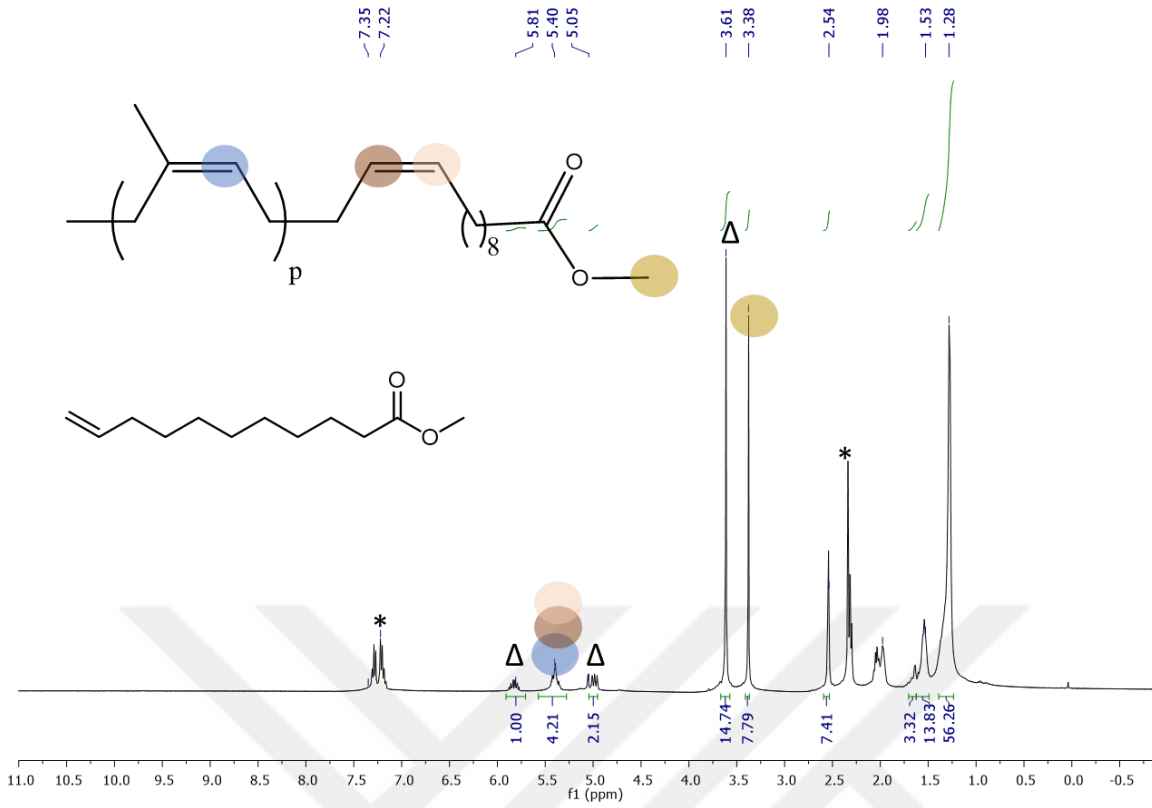
Tablo 8. 1,4-cis-poli(isopren) bileşiğinin metil-10-undesenoat ile degradasyon çalışmaları.

Deney No.	Substrat/Ru	MU/Ru	MU/PIP/Ru	Mn	Mw
ET-26	3100	1860	1860/3070/1	350	500
BT-7	510	160	160/510/1	400	500
BT-8	510	80	80/510/1	250	300



Şekil 57. Metil-10-undesenoat bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl₃, 400 MHz).

Şekil 57’de metil-10-undesenoat (MU) bileşiğine ait CDCl₃ içerisinde kaydedilmiş $^1\text{H-NMR}$ spektrumları verilmiştir. Terminal olefinik gruplara ait sinyaller 5.80 ppm’de çoklu olarak çıkarken, diğer olefinik sinyaller 5.00 ppm’de çıkmıştır. Metil ester grubunda -OCH₃ proton sinyali 3.65 ppm’de tekli olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 58. 1,4-cis-poli(isopren) bileşiğinin MU varlığında oluşan degradasyon ürününe ait ¹H-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl₃).

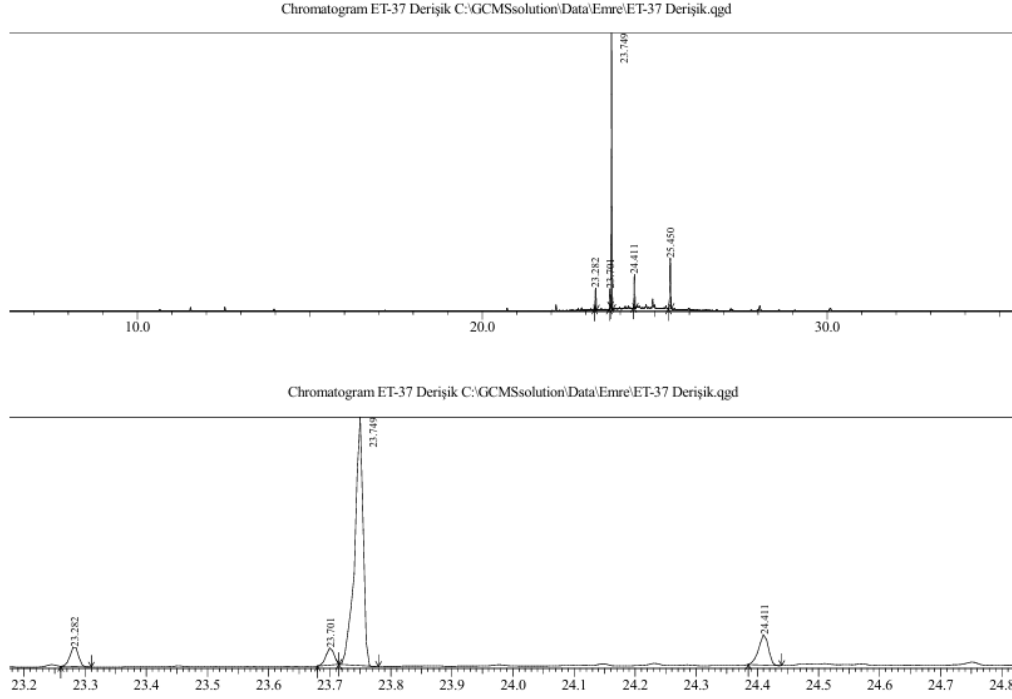
Metil-10-undesenoat (MU) varlığında yürütülen poli(isopren) bileşiğinin degradasyon çalışmaları optimum koşullar altında tekrar yürütülmüştür. Bu bağlamda poli(isopren) bileşiğinin degradasyon çalışmalarında oligomerik düzeyde bileşikler elde edilmiştir. İlgili bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları d₈-toluen/CDCl₃ karışımında kaydedilmiştir. Şekil 58’de verilen NMR spektrumu incelendiğinde “*” ile işaretlenen 7.20-7.35 ppm aralığındaki sinyaller toluen çözücüsüne ait aromatik proton sinyalleri ve kloroform protonuna aittir. Toluene çözücüsüne ait diğer sinyal ise 2.34 ppm’de -CH₃ grubu protonuna ait olarak gözlemlenmiştir. NMR spektrumunda reaksiyona girmeyen ve reaksiyon ortamından basit vakum ile uzaklaştırılmayan MU bileşiğine veya MU ile ilintili oluşabilecek gruplara ait olefinik sinyaller spektrum üzerinde Δ olarak işaretlenmiştir. Görüldüğü üzere MU bileşiği elektronca zengin bir olefinik bileşiktir ve metil akrilat (MA) bileşiğinin aksine çapraz metatez reaksiyonuna girme eğilimi MU kıyasla daha yüksektir. Poli(isopren) bileşiğinin degradasyonu sonucu MU grubu zincir sonuna katılmakta ve terminal olefinik uçlar (-CH₂=CH-) reaksiyon sonrası iç olefinik gruplara (-CH=CH-) dönüşmektedir. NMR

sinyallerinde olefinik sinyaller poli(isopren) olefinik sinyalleri ile çakışmaktadır. Büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) analizlerine bakıldığında oligomerik bileşiklere dönüştüğü görülmektedir. Oluşan degradasyon ürünlerinin uçucu organik bileşik (VOC, volatile organic compound) olma olasılığına karşı ilgili çözünür fraksiyonun gaz kromatografisi-kütle spektrumu kaydedilmiştir. Gaz kromatografisinin sıcaklık programı ve detaylı aşağıda verilmiştir:

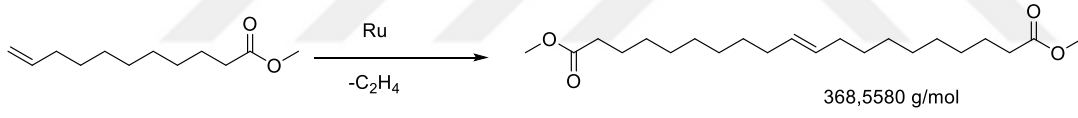
Kolon Sıcaklığı (°C)	Bekleme Süresi (dk.)	Sıcaklık Artış Hızı (°C/dk.)	Kütle ölçüm aralığı (m/z)
65	3	-	
250	-	10	40-500
330	10	20	
Kolon: Restek Rxi-5Sil (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm)			

12 saat sonrası alınan ilk ölçümlerde beklenen karışık bir GC spektrumun aksine oldukça sade ve yalnızca dört pikten oluşan bir kromatogram elde edilmiştir. İlgili pikler incelendiğinde 23.749 dk. alıkonma süresine sahip en şiddetli pikin metil-10-undesenoatın çapraz metatez reaksiyonuna ait yan ürün olduğu tespit edilmiştir. (Şekil 59-62).

İlgili GC spektrumunda 23.70 ve 23.75 dk. alıkonma sürelerinde çıkan pikler cis ve trans konfigürasyonlu çapraz metatez yan ürününe aittir. İlgili piklerin kütle spektrumları (EI) incelendiğinde ise moleküler iyon piki [M⁺] 368 m/z değerinde gözlemlenmiştir. Alıkonma süresi 25.44 dk. olan son pik incelendiğinde ise lastiğin çapraz metatez ajanı ile değil self-metatez olarak adlandırılacak bir reaksiyon ile zincirlerdeki olefin gruplarının rutenyum katalizörleri varlığında kendi aralarında reaksiyona girmesi sonucu oluştuğu düşünülen bir üründür (Şekil 61).

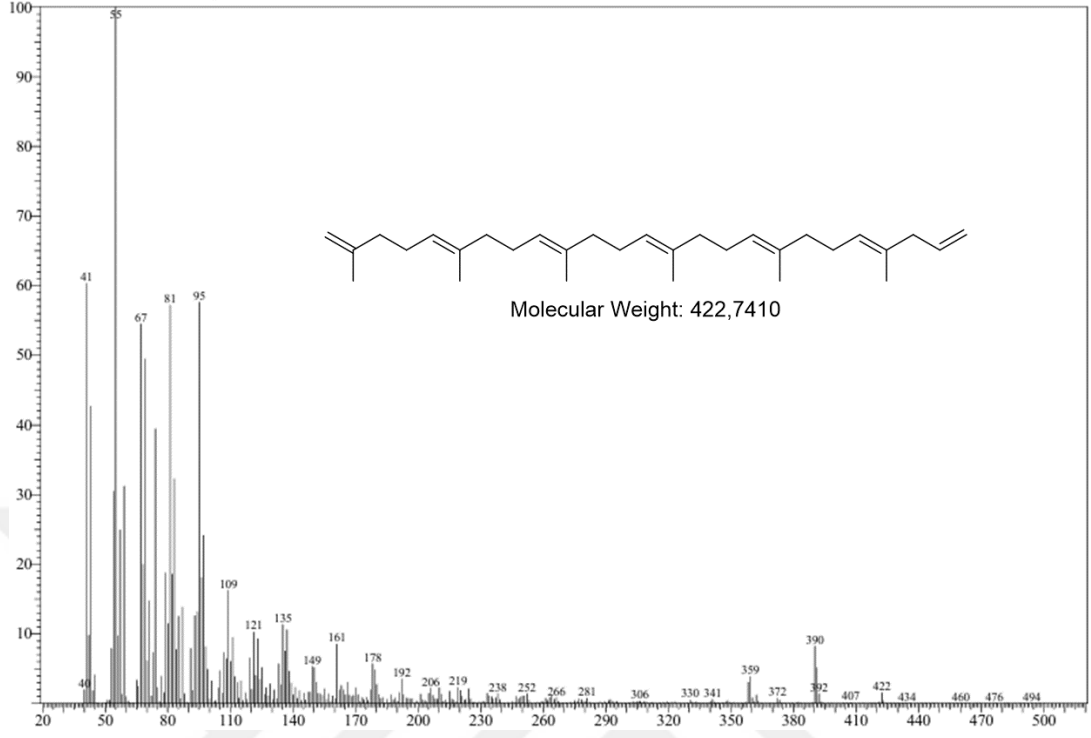


Şekil 59. ET-37 deneyine ait GC-MS kromatogramı.

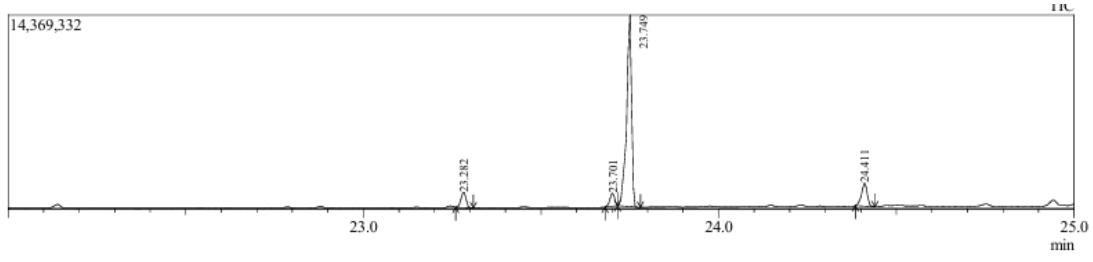


Şekil 60. Metil-10-undesenoat bileşiminin self-metatez reaksiyonu sonrası oluşturduğu ürün (yan ürün).

Peak#:5 R.Time:25.450(Scan#:4491)
MassPeaks:435
RawMode:Averaged 25.445-25.455(4490-4492)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1

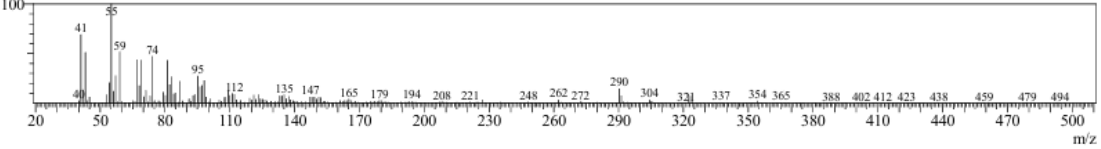


Şekil 61. Poli(isoprene) yapısının self-metatez reaksiyonu sonrası oluştuğu düşünülen degradasyon yan ürünü.



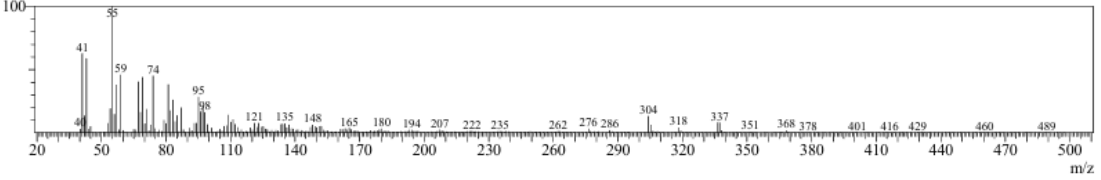
Spectrum

Peak#:1 R.Time:23.282(Scan#:4057)
 MassPeaks:393
 RawMode:Averaged 23.275-23.285(4056-4058)
 BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



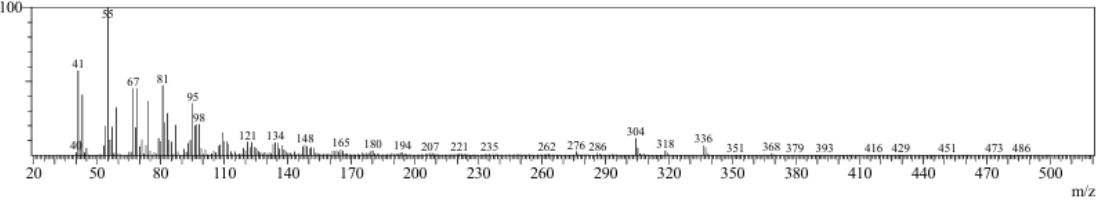
Spectrum

Peak#:2 R.Time:23.701(Scan#:4141)
 MassPeaks:404
 RawMode:Averaged 23.695-23.705(4140-4142)
 BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



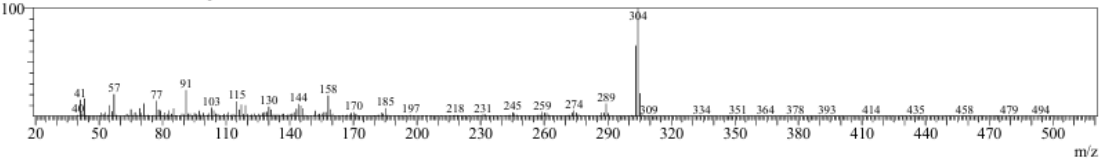
Spectrum

Peak#:3 R.Time:23.749(Scan#:4151)
 MassPeaks:426
 RawMode:Averaged 23.745-23.755(4150-4152)
 BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



Spectrum

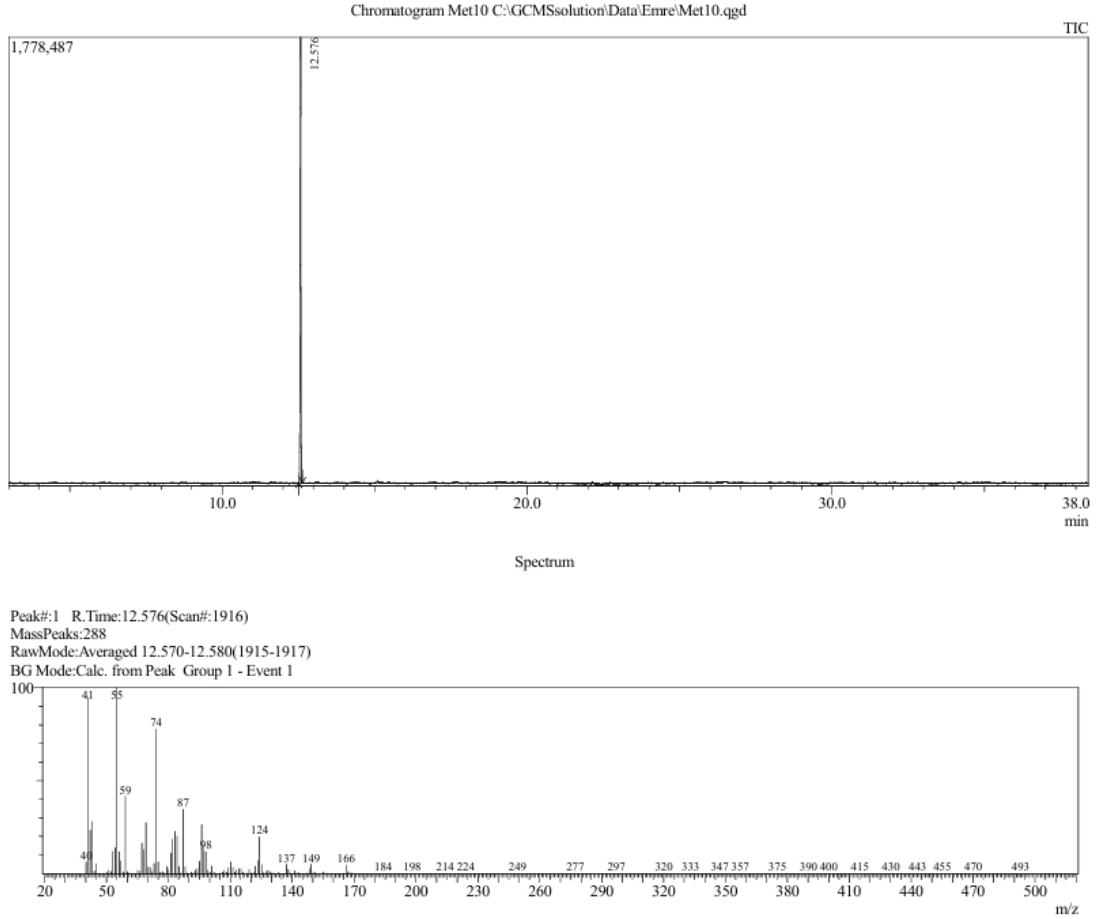
Peak#:4 R.Time:24.411(Scan#:4283)
 MassPeaks:420
 RawMode:Averaged 24.405-24.415(4282-4284)
 BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



Şekil 62. ET-26 deneyine ait gaz kromatogramı ve ilgili piklerin kütle spektrumları.

GC kromatogramından da görülebileceği gibi uçucu organik içeriği yok denecek kadar azdır ve oluşan ürünler oligomerik düzeydedir. GC kromatogramında gözlemlenen piklerin

reaksiyona girmeyen metil-10-undesenoat bileşğine ait olma olasılığına karşın stok metil-10-undesenoat bileşğinin GC-MS kromatogramı Şekil 63'te verilmiş ve ilgili piklerle çakışmadığı ve farklı alıkonma süresinde kromatogramda çıktığı tespit edilmiştir.

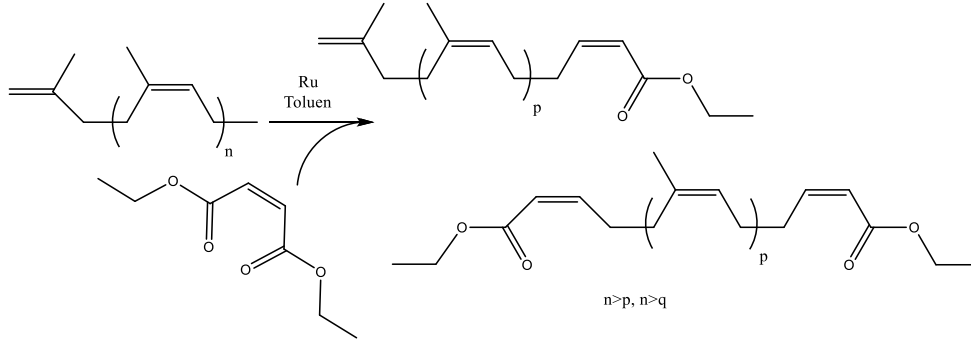


Şekil 63. Metil-10-undesenoat bileşğine ait GC-MS spektrumu.

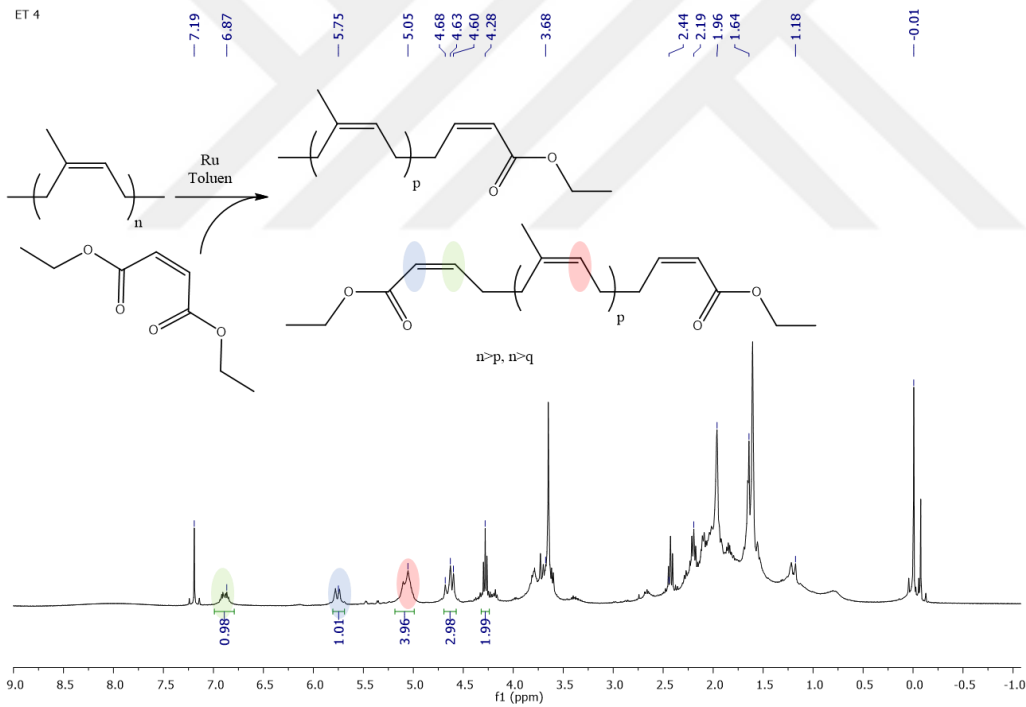
4.3. Doğal Kauçuk 1,4-cis-poli(isopren) Bileşğinin Dietil Maleat Bileşği ile Çapraz Metatez Reaksiyonları

Çalışmanın bu aşamasında bir önceki basamakta kullanılan mono-substitüye zincir sonlandırıcı ajanlardan farklı olarak disubstitüye bir olefin olan dietilmaleat varlığında reaksiyon tekrar edilmiştir. Şekil 65'te verildiği gibi disubstitüye olefin grupları varlığında mono veya di-sonlu oligomerik zincirlerin oluşumu olasıdır. Bu bağlamda ilgili iki ürün de

reaksiyon şemasında gösterilmiştir. Reaksiyon 1860/3070/1 DM/Substrat/Ru (mol/mol/mol) oranında 80 °C’de toluen içerisinde yürütülmüştür (Şekil 64).



Şekil 64. Dietil maleat varlığında 1,4-cis poli(isopren) bileşiğinin degradasyon reaksiyonu.



Şekil 65. Dietil maleat varlığında oluşan poli(isopren) degradasyon ürününe ait ¹H NMR spektrumu (CDCl₃, 400 MHz).

İlgili bileşiğin NMR spektrumları incelendiğinde 6.87 ppm ve 5.75 ppm’de zincir sonlarındaki etil ester gruplarına ait olefinik grup sinyalleri gözlemlenmiştir. Tekrar eden birim olan isopren grubuna ait olefinik sinyaller 5.05 ppm’de gözlemlenmektedir (Şekil 65).

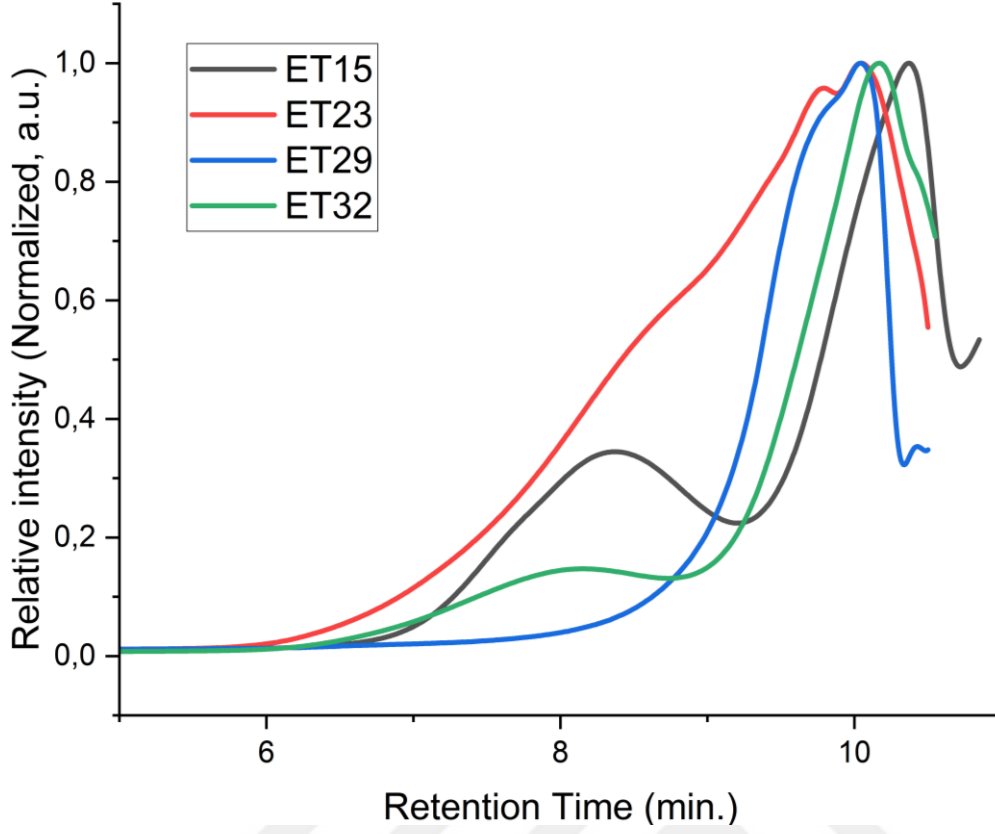
4.4. Atık Lastiklerin Geri Dönüşüm Çalışmaları

4.4.1. Orbit-NR Toz Granül ve Gerçek Lastik Örneklerinin Metil Akrilat ile Çapraz Metatez Degradasyon Çalışmaları

Gerçek lastik degradasyon çalışmaları için Orbit-NR olarak adlandırılan granül haline getirilmiş ve doğal kauçuktan imal edilmiş lastik örnekleri kullanılmıştır. Bu örnekler önceden işlem görerek yapısındaki metal teller ve polimerik kumaş kısımları uzaklaştırılmıştır. Bu toz parçacıkların ortalama boyutları 0.1-2 mm aralığındadır. Kullanılan diğer örnekler ise direkt atık lastiklerden 50 x 50 mm şeritler halinde kesilen ve herhangi bir işleme tabii tutulmayan lastik örnekleridir. Bu lastik örneklerinin içerisinde hem metal tel hem dolgu malzemeleri (karbon siyahı) ve poliüretan kumaş da bulunmaktadır. Tablo 9’da verilen ilk denemeler Orbit-NR örnek üzerinde yapılan çalışmaları özetlemektedir.

Tablo 9. Orbit-NR ve metil akrilat bileşiğinin degradasyon çalışmaları.

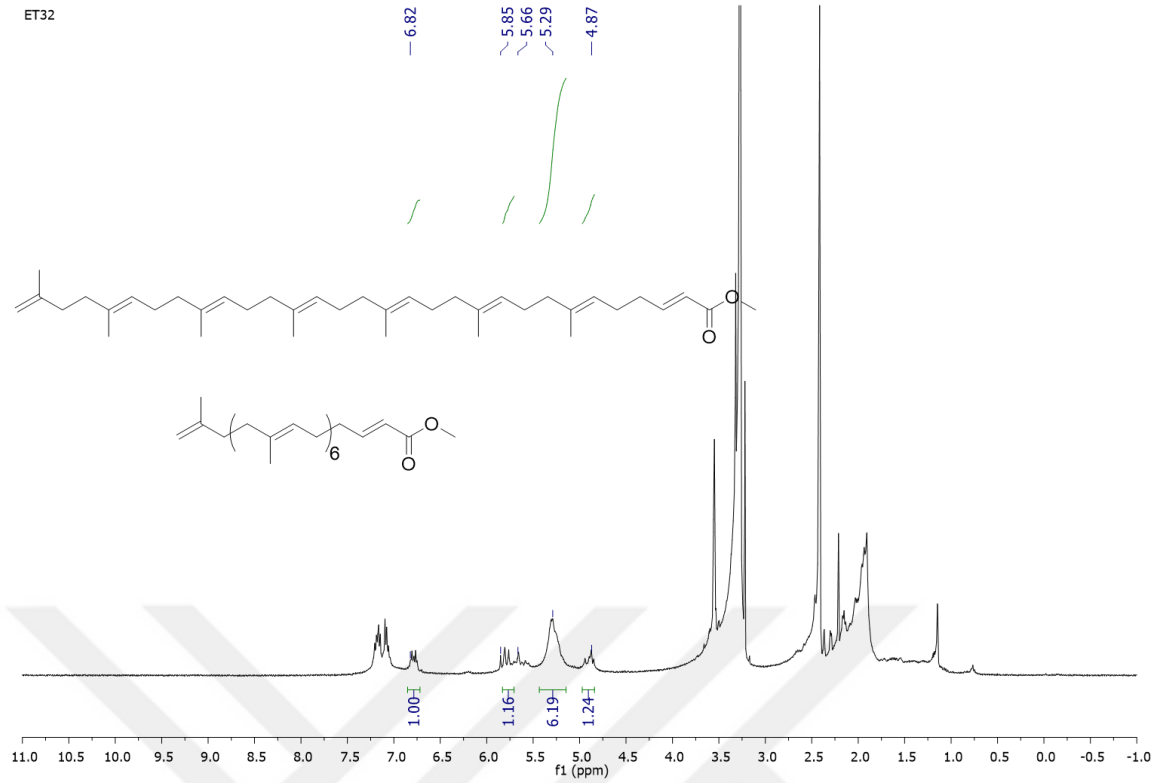
Deney No.	Substrat/Ru	MA/Ru	MA/Subs./Ru	Mn	Mw
ET-12	2600	500	500/2600/1	1450	8400
ET-15	1300	1950	1950/1300/1	550 / 18500	680 / 26000
ET-21	4000	14500	14500/4000/1	500	650
ET-23	4400	6600	6600/4400/1	1200	4600
ET-29	260	780	780/260/1	950	1200
ET-32	1050	780	780/1050/1	21000 / 450	41000 / 650



Şekil 66. NR-Orbit bileşiğinin farklı koşullarda degradasyonu sonucu oluşan degradasyon ürünlerine ait SEC kromatogramı.

Yapılan ilk denemelerde farklı metil akrilat (MA) ve lastik oranları kullanılarak yürütülen deneylerde oligomerik ve polimerik düzeyde çözünebilir bileşikler elde edilmiştir. MA miktarı molce substrat miktarı ile eşit düzeyde tutulduğunda 1450 Da değerine sahip bir oligomer elde edilmiştir. Oligomerin kütlece ortalama molekül ağırlığı (M_w) 8400 Da ve heterojenlik indeksi değeri PDI ise 5.8 gibi geniş bir dağılıma sahiptir. MA/Substrat miktarı 1/1 değerinin üzerine çıkarıldığında ise M_n değeri 500 Da civarlarında oligomer oluşumu da gözlemlenmiştir (Şekil 66).

Deneylere daha detaylı bakıldığında ise bazı 1950/1300/1 ve 780/1050/1 MA/Substrat/Ru oranlarında (mol/mol/mol) 450-600 Da değerleri arasında oligomerler oluşurken buna ek olarak 18-21 kDa arasında değişen polimerik bileşiklerde elde edilmiştir.



Şekil 67. NR-Orbit degradasyonu sonucu oluşan ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (400 MHz, CDCl_3).

ET32 kodlu deneyin oligomer kısmına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu CDCl_3 +toluen içerisinde kaydedilmiştir. Lastik içerisindeki polimerin poli(isopren) olduğu varsayılarak yapılan analizlerde polimer zincirlerinin bir ucunun akrilat grubu ile metilester sonlu olduğu, diğer ucunun ise $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ grubu ile sonlandığı görülmektedir (Şekil 67). 5.29 ppm'deki sinyaller tekrar eden isopren grubunun olefinik protonlarına ait iken 6.82 ve 5.85 ppm'deki sinyaller akrilat son grubuna ait protonlardan kaynaklı olarak gözlemlenmektedir. 4.87 ppm sinyali ise gem-sonlu gruba $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ aittir. Poli(isopren) grubunun tekrar eden birimine ait proton sinyalinin (5.66 ppm) uç grup sinyallerine integrasyon oranı oligomerin tekrar eden birim sayısı hakkında bizlere bilgi vermektedir. Bu bağlamda 6.19 integrasyon oranının zincir sonuna bölünmesiyle kabaca tekrar eden “n” birimi 6 sayısı olan yaklaşık bir oligomerin oluştuğu görülmektedir.

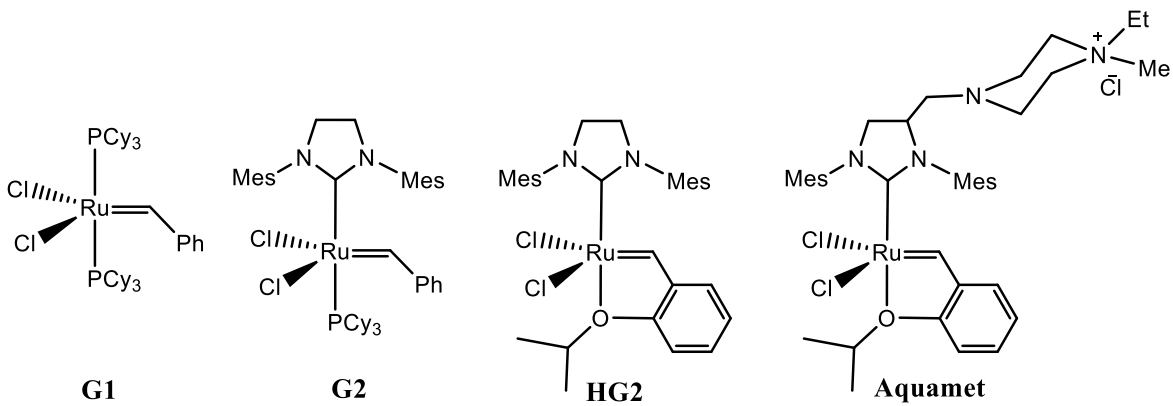
Bir sonraki deney setinde ise 5 mm x 5 mm olarak kesilen “gerçek” lastik örnekleri deney setlerinde kullanılmıştır. Tablo 10’da verilen sonuçlara bakıldığında Orbit NR örnekleri ile benzer özelliklerde oligomerik ürünlerin elde edildiği görülmektedir. Bunlara ek olarak

çapraz metatez reaksiyonunun direkt ön muamele edilmemiş lastik varlığında etkin şekilde yürüdüğü ve vulkanizasyon ajanı sülfür varlığında zehirlenmediği görülmektedir.

Tablo 10. 5 mm x 5 mm boyutunda kesilmiş gerçek lastik örneklerinin metil akrilat ile degradasyonu.

Deney	Substrat/Ru	MA/Ru	MA/Subs./Ru	Mn	Mw	% Çözünürlük
1	2600	500	500/2600/1	1600	7400	35
2	1300	1950	1950/1300/1	650	780	28
3	4000	14500	14500/4000/1	500	650	45
4	4400	6600	6600/4400/1	1100	5600	46
5	260	780	780/260/1	850	1100	40
6	1050	780	780/1050/1	22000	38000	24

Farklı rutenyum bazlı metatez katalizörlerinin performanslarının incelenmesi için optimum koşullar altında 2000/1000/1 (mol/mol/mol) metil akrilat (MA), Orbit NR lastik ve katalizör varlığında reaksiyon tekrar edilmiştir. Reaksiyon etkinliği çapraz metatez sonrası oluşan “çözünebilir” ürün miktarı ve oligomer/polimer oluşumuna göre değerlendirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda Grubbs birinci nesil (G1), Grubbs ikinci nesil (G2), Hoveyda-Grubbs ikinci nesil (HG2) ve ticari adı Aquamet olarak bilinen Hoveyda-Grubbs katalizörünün kuaterner amonyum grubu içeren analogu tercih edilmiştir (Şekil 68).



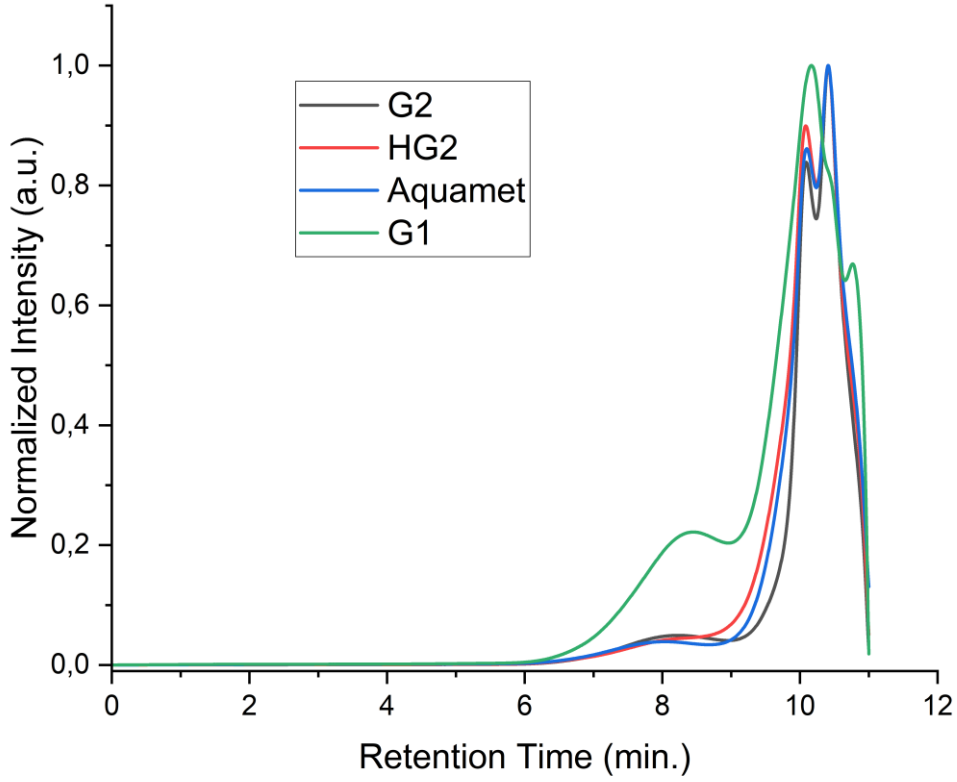
Şekil 68. Bu çalışma kapsamında kullanılan farklı rutenyum katalizörleri.

G1 ile yürütülen deneylerde kütlece %22 oranında çözünebilir ürün elde edilirken, G2 de reaksiyonun artan metatez etkinliğinin bir sonucu olarak %32 oranında çözünür ürün elde edilmiştir. Özellikle G1 ile yürütülen deneylerde tam dönüşümün olmamasının bir sonucu olarak 12 kDa Mn değerine sahip polimerik yapılar elde edilmiştir (Tablo 11).

Tablo 11. Farklı rutenyum katalizörleri ile degradasyon çalışmaları.

Katalizör	MA/Subs./Ru (mol/mol/mol)	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	% Çözünür Fraksiyon	M _n	M _w
G1	2000/1000/1	24	80	22	12100	20000
						350
G2		12		32	450	580
HG2		8		40	400	500
Aquamet		8		42	450	600

Hoveyda-Grubbs ve Aquamet katalizörleri ise benzer etkinlik göstermiş ve oligomer ağırlıklı bir ürün dağılımı göstermiştir (Şekil 69).



Şekil 69. Farklı katalizörler varlığında oluşan oligomerlerin SEC analizleri.

4.5. Geri Dönüşümün Ekonomik Fizibilite Çalışmaları

Bu çalışma kapsamında atık otomobil lastiklerinin geri dönüştürülmesi için geliştirilen metodun ekonomik maliyet hesabı yapılmıştır. Bu bağlamda maliyet bedeli USD (\$) olarak sarf malzemelerin tedarik fiyatları göz önüne alınarak belirlenmiştir. Metil akrilat (MA) ile yapılan deneylere ilişkin maliyet tablosu Tablo 12’de verilmiştir.

Temel masraf giderleri olarak Hoveyda-Grubbs ikinci nesil katalizörü (HG2), metil akrilat ve toluen fiyatları göz önüne alınmıştır. Farklı firmalardan alınan fiyatlar gram veya mililitre kimyasal başına ortalama alınarak hesaplanmıştır. 1 g kullanılmış toz lastik örneğinin geri dönüştürülmesi baz alınarak yapılan maliyet hesabı Tablo 13’te verilmiştir. Maliyet hesabı yapılırken deney koşulları 2000/1000/1 MA/Subst./Ru (mol/mol/mol) oranları göz önüne alınarak hesaplanmıştır.

Tablo 12. Geri dönüşüm çalışmalarında kullanılan kimyasalların fiyatları (Ocak-2025).

Sarf Malzeme	Firma	Cas Numarası	Birim Fiyatı	Fiyat/gram	Ortalama fiyat (\$/g)
Hoveyda-Grubbs İkinci Nesil	Ambeed		470 \$ (10 g)	47 \$	
	ABCR	301224-40-8	741 \$ (10 g)	74 \$	60
	Sigma-Aldrich		600 \$ (10 g)	60 \$	
Sarf Malzeme	Firma	Cas Numarası	Birim Fiyatı	Fiyat/ml	Ortalama fiyat (\$/ml)
Metil Akriolat	Sigma-Aldrich	96-33-3	110 \$ (2 L)	0.055 \$	
	ABCR		70 \$ (1 L)	0.070 \$	0.0625
Sarf Malzeme	Firma	Cas Numarası	Birim Fiyatı	Fiyat/ml	Ortalama fiyat (\$/ml)
Toluen	İsolab	108-88-3	55 \$ (2 L)	0.0275 \$	
	Sigma Aldrich		100 \$ (2.5 L)	0.040 \$	0.034

Tablo 13. Ortalama Maliyet Hesap Cetveli

Malzeme	Miktar	mmol	Fiyat/g Fiyat/mL	Kullanılan miktar maliyeti
RASPA-1	2,0 g	MA	-	
Lastik				
HG2	2 mg	29,40 mmol	60 \$/g	0,12 \$
MA	250 µL	3,19 mmol	0.0625 \$/mL	0,016 \$
Toluen	10 mL	-	0.034 \$/mL	0,34 \$
TOPLAM Maliyet (1 g)				0,136 \$
TOPLAM Maliyet (1 kg)				136 \$

Deney setinde toluen reaksiyon sonrası damıtma ile geri kazanılabilmektedir. Bu bağlamda toluen masrafı listede belirtilmiş fakat son fiyata dahil edilmemiştir. Deneyde kullanılan ısıtıcı bedeli ise fiyata yansıtılmamıştır. Mevcut durumda 1 kg lastiğin geri dönüştürülmesi için 136 \$'lık bir maliyet ortaya çıkmaktadır. Daha etkin katalizör sistemlerinin ve geri dönüşüm süreçlerinin geliştirilmesi bu maliyetin düşürülmesi için oldukça önemlidir.



5. YORUM

Bu çalışma kapsamında rutenyum bazlı Grubbs tipi katalizörler kullanılarak atık otomobil lastiklerinin geri dönüştürülmesi için çapraz metatez kimyasına dayanan yeni bir sentetik metot geliştirilmiştir. Granül formundaki atık lastikler metil akrilat gibi elektronca zengin olefinler varlığında çapraz metatez reaksiyonlarına sokularak 350-650 Da aralığında oligomerlere etkin şekilde dönüştürülmüştür. Sistematik bir yaklaşım ile önce çözünür poli(isopren) daha sonra çapraz bağlı granül orbit-NR doğal kauçuk lastik atığı ve son olarak atık otomobil lastiğinden kesilen muamele edilmemiş örneklerin bile dönüşümü etkin şekilde sağlanmıştır. Gerçek lastiklerde yapılan denemelerde kütlece %42 değerine kadar çözünür fraksiyon izole edilmiştir.

Tez kapsamında metil akrilata ek olarak bitkisel yağlardan elde edilen metil-10-undesenoat gibi elektronca zengin çapraz metatez ajanları kullanılarak dönüşüm çalışmaları yapılmıştır fakat dönüşüm performanslarının metil akrilata kıyasla sınırlı kalması nedeniyle ilerleyen çalışmalarda kullanılmamıştır. Hoveyda-Grubbs ikinci nesil katalizörüne ek olarak Grubbs birinci nesil, Grubbs ikinci nesil ve kuarterner amonyum grubu içeren Hoveyda-Grubbs analogları ile de kıyaslama çalışmaları yapılmış ve HG2'nin en yüksek seçicilik ve performans gösterdiği tespit edilmiştir.

Bunlara ek olarak, geri dönüşüm maliyet hesapları ticari olarak temin edilen kimyasal fiyatları üzerinden incelenmiş ve 1 kg atık lastiğin geri dönüşümü için 136 \$'lık bir maliyet çıkarılmıştır. Her ne kadar maliyet yüksek gözükse de bu çalışmanın ışığında yapacağımız yeni çalışmalarda bu bedelin düşeceğini ve endüstriyel uygulamalarda yer bulacağını düşünmekteyiz.

6. KAYNAKLAR

- [1] G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, Glossary of class names of organic compounds and reactive intermediates based on structure, 1995, 8-9.
- [2] Z. Y. Zakaria, N. A. S. Amin, J. Linnekoski, A perspective on catalytic conversion of glycerol to olefins. *Biomass and Bioenergy*, 2013, 370–385.
- [3] T. E. Taylor, M. B. Hall, Theoretical Comparison Between Nucleophilic and Electrophilic Transition Metal Carbenes Using Generalized Molecular Orbital and Configuration Interaction Methods, 1984, 1576–1584.
- [4] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry*, 2008.
- [5] Roald Hoffmann, Geoffrey D. Zeiss, George W. Van Dine, The Electronic Structure of Methylenes, 1968, 1485-1499.
- [6] W. von E. Doering, A. Kentaro Hoffmann, The Addition of Dichlorocarbene to Olefins, 1954, 6162-6165.
- [7] Amy E. Keating, Steven R. Merrigan, Daniel A. Singleton, K. N. Houk, Experimental Proof of the Non-Least-Motion Cycloadditions of Dichlorocarbene to Alkenes: Kinetic Isotope Effects and Quantum Mechanical Transition States, 1999, 121.
- [8] Adelina Nemirowski, Peter R. Schreiner, Electronic Stabilization of Ground State Triplet Carbenes, 2007, 9533-9540.
- [9] Tomioka H, Iwamoto E, Itakura H, Hirai K. Generation and Characterization of a Fairly Stable Triplet Carbene, 2001.
- [10] H.W. Wanzlick, *Aspects of Nucleophilic Carbene Chemistry*, 1962, 75-80.
- [11] E. Despagnet-Ayoub, R. H. Grubbs, Chemistry of Water-Soluble N-Heterocyclic Carbene Platinum Complexes, 2004, 10198-10199.
- [12] K. H.Dötz, *Carbene Complexes in Organic Synthesis: New Synthetic Methods*, 1984.
- [13] S. F. Vyboishchikov, G. Frenking, Structure and Bonding of Low-Valent (Fischer-Type) and High-Valent (Schrock-Type) Transition Metal Carbene Complexes, 1998, 1428-1438.

- [14] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, A Series of Well-Defined Metathesis Catalysts—Synthesis of $[\text{RuCl}_2(\text{CHR}')(\text{PR}_3)_2]$ and Its Reactions, 1995, 2039-2041.
- [15] Peter Schwab, Robert H. Grubbs, Joseph W. Ziller, Synthesis and Applications of $\text{RuCl}_2(\text{CHR}')(\text{PR}_3)_2$: The Influence of the Alkylidene Moiety on Metathesis Activity, 1996, 100-110.
- [16] Georgios C. Vougioukalakis, Robert H. Grubbs, Ruthenium-Based Heterocyclic Carbene-Coordinated Olefin Metathesis Catalysts, 2010, 1746-1787
- [17] Wolfgang A. Herrmann, Christian Köcher, Lukas J. Gooßen, Georg R. J. Artus, Heterocyclic Carbenes: A High-Yielding Synthesis of Novel, Functionalized N-Heterocyclic Carbenes in Liquid Ammonia, 1996, 1627-1636.
- [18] Thomas A. Kirkland, Robert H. Grubbs, Effects of Olefin Substitution on the Ring-Closing Metathesis of Dienes, 1997, 7310-7318.
- [19] Matthias Scholl, Tina M. Trnka, John P. Morgan, Robert H. Grubbs, Increased ring Closing Metathesis Activity of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated With Imidazolin-2-ylidene Ligands, 1999, 2247-2250.
- [20] Matthias Scholl, Sheng Ding, Choon Woo Lee, and Robert H. Grubbs, Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated With 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands, 1999, 953-956.
- [21] Jason S. Kingsbury, Joseph P. A. Harrity, Peter J. Bonitatebus, and Amir H. Hoveyda, A Recyclable Ru-Based Metathesis Catalyst, 1999, 791-799.
- [22] Steven B. Garber, Jason S. Kingsbury, Brian L. Gray, and Amir H. Hoveyda, Efficient and Recyclable Monomeric and Dendritic Ru-Based Metathesis Catalysts, 2000, 8168-8179.
- [23] Alexandra S. Antonova, Zubkov I. Fedor, Hoveyda-Grubbs Type Complexes with Ruthenium-Pnictogen/Halcogen/Halogen Coordination Bond, 2024.
- [24] L. Delaude, A. F. Noels, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2007.
- [25] W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson, B. A. Montague, Polynorbornene by Coordination Polymerization, 1960, 2337-2340.
- [26] Robert H. Grubbs, Olefin Metathesis, 2004, 7117-7140.

- [27] R. H. Grubbs, Handbook of Metathesis, 2003.
- [28] Georgios C. Vougioukalakis, Robert H. Grubbs, Ruthenium-Based Heterocyclic Carbene-Coordinated Olefin Metathesis Catalysts, 2010, 1746-1787.
- [29] Anita Leitgeb, Julia Wappel, Christian Slugovc, The ROMP Toolbox Upgraded, 2010, 2927-2946.
- [30] K. Formela, Sustainable Development of Waste Tires Recycling Technologies – Recent Advances, 2021.
- [31] J. Krmela, Computational Modelling of Tyres Considering Operating and Safety Requirements, 2008, 61-65.
- [32] L. Bockstal, T. Berchem, Q. Schmetz, A. Richel, Devulcanisation and Reclaiming of Tires and Rubber by Physical and Chemical Processes: A Review, 2019.
- [33] B.E. Lindenmuth, The Pneumatic Tire: An Overview of Tire Technology In, 2006.
- [34] R. F. Smith, S. C. Boothroyd, R. L. Thompson, E. Khosravi, A Facile Route for Rubber Breakdown via Cross Metathesis Reaction, 2016, 3448–3455.
- [35] H. Otsuka, T. Muta, M. Sakada, T. Maeda and A. Takahara, Scrambling Reaction Between Polymers Prepared by Step-Growth and Chain-Growth Polymerizations: Macromolecular Cross-Metathesis Between 1,4-Polybutadiene and Olefin-Containing Polyester, 2009, 1073–1075.
- [36] Mudassar Abbas, Maximilian Neubauer, Christian Slugovc, Converting Natural Rubber Waste Into Ring-Opening Metathesis Polymers With Oligo-1,4-Cis-Isoprene Sidechains, 2018, 1763-1766.
- [37] J. Bidange, C. Fischmeister, C. Bruneau, Ethenolysis: A Green Catalytic Tool to Cleave Carbon–Carbon Double Bonds, 2016.
- [38] I. Jermacz, J. Maj, J. W. Morzycki, A. Wojtkielewicz, GC-MS Analysis of β -Carotene Ethenolysis Products and their Synthesis as Potentially Active Vitamin A Analogues, 2008, 469–471.
- [39] Jim Patel, Jomana Elaridi, W. Roy Jackson, Andrea J. Robinson, Algirdas K. Serelis, Chris Such, Cross-Metathesis of Unsaturated Natural Oils with 2-Butene: High Conversion and Productive Catalyst Turnovers, 2005.

[40] Manuel Burelo, Alice Y. Yau, Selena Gutiérrez, Jorge A. Cruz-Morales, Gabriel Luna-Barcenas, Cecilia D., Treviño-Quintanilla, Metathesis of Butadiene Rubber for the Sustainable Production of Polyesters and Polyols, 2024.

