



T.C.  
NECMETTİN ERBAKAN  
ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



NANO h-BN'İN RAFT POLİMERİZASYONU  
ile YAĞLAYICI İÇERİSİNDEKİ  
STABİLİTESİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Ibrahim AKEYSHI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Temmuz-2025  
KONYA  
Her Hakkı Saklıdır

## TEZ KABUL VE ONAYI

İbrahim AKEYSHİ tarafından hazırlanan “**NANO h-BN’NİN RAFT POLİMERİZASYONU ile YAĞLAYICI İÇERİSİNDEKİ STABİLİTESİNİN GELİŞTİRİLMESİ**” adlı tez çalışması 02/07/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### İmza

#### Başkan

Doç. Dr. Sema ALLI

.....

#### Danışman

Doç. Dr. Sema KARSLIOĞLU

.....

#### Üye

Dr. Öğretim Üyesi Ahmet Burak SARIGÜNEY

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun .../.../20.. gün ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Havvanur UÇBEYİAY  
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Birimi tarafından 24YLMER03001 nolu proje ile desteklenmiştir.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## **DECLARATION PAGE**

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Ibrahim AKEYSHI

02/07/2025

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Nano h-BN'nin RAFT polimerizasyonu ile yağlayıcı içerisindeki stabilitesinin geliştirilmesi**

**İbrahim AKEYSHI**

**Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Sema KARSLIOĞLU**

**Yıl, 68 Sayfa**

**Jüri**

**Doç. Dr. Sema KARSLIOĞLU**

**Doç. Dr. Sema ALLI**

**Dr. Öğretim Üyesi Ahmet Burak**

Bu yüksek lisans tezinde, hekzagonal bor nitrür (h-BN) nanoparçacıklarının apolar yağlayıcı ortamlardaki dispersiyon kararlılığını artırmak amacıyla yüzeylerinin polimerik olarak fonksiyonlandırılması hedeflenmiştir. Bu doğrultuda, kontrollü serbest radikal polimerizasyon yöntemlerinden RAFT (Reversible Addition–Fragmentation chain Transfer) polimerizasyonu kullanılarak h-BN yüzeyine yağ uyumlu polimer zincirleri kovalent olarak graft edilmiştir.

Çalışma kapsamında, 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), farklı zincir uzunluklarına sahip yağ asitleri (pentanoik, laurik ve palmitik) ile esterleştirilerek yağ ortamlarıyla uyumlu metakrilat monomerleri (FAMA) sentezlenmiştir. Bu monomerler RAFT polimerizasyonu ile düşük polidispersite indeksine sahip, karboksil uçlu homopolimerlere dönüştürülmüş ve hidroksillenmiş h-BN yüzeyine DCC/DMAP katalizli esterleşme yoluyla bağlanmıştır.

Fonksiyonelleştirilmiş h-BN yapıların karakterizasyonu FTIR, NMR, Raman, XRD analizleriyle yapılmış; polimer zincirlerinin moleküler ağırlıkları GPC ile belirlenmiştir (Mn: 4.073–4.370 g/mol). Analizler, graflama işleminin başarılı olduğunu ve h-BN'nin kristal yapısının korunduğunu göstermiştir. %0.5 oranında castor yağı içindeki süspansiyonlar 21 gün boyunca UV–vis spektroskopisiyle takip edilmiş; kısa zincirli PPEMA polimeriyle modifiye edilen h-BN'nin en yüksek koloidal stabiliteyi sağladığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak, yağ asidi türevli metakrilatların RAFT yöntemiyle sentezlenip h-BN yüzeyine kovalent olarak graft edilmesi, bu 2B nanomalzemenin yağlayıcı sistemlerdeki dispersiyon kararlılığını önemli ölçüde artırmıştır. Bu çalışma, RAFT tabanlı yüzey mühendisliğinin, apolar ortamlarda sınırlı kararlılık gösteren nanomalzemelerin pratik uygulamalarına entegrasyonu için etkili bir yöntem olduğunu ortaya koymaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** h-BN, RAFT polimerizasyonu (Reversible Addition–Fragmentation chain Transfer), yüzey modifikasyonu, polimer graflama, dispersiyon kararlılığı, castor yağı

**ABSTRACT****MS THESIS****Improving the Stability of Nano h-BN in Lubricants via RAFT Polymerization****IBRAHIM AKEYSHI**

**Necmettin Erbakan University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Nanoscience and Nanoengineering**

**Advisor: Assoc. Prof. Dr. Sema KARSLIOĞLU****Year, 68 Pages****Jury****Advisor Assoc. Prof. Dr. Sema KARSLIOĞLU****Assoc. Prof. Dr. Sema ALLI****Dr. Ahmet Burak**

This MSc thesis focuses on enhancing the dispersion stability of hexagonal boron nitride (h-BN) nanoparticles in apolar lubricant media through surface polymer functionalization. For this purpose, RAFT (Reversible Addition–Fragmentation chain Transfer) polymerization, a controlled radical polymerization method, was employed to covalently graft oil-compatible polymer chains onto the h-BN surface.

In the study, 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) was esterified with fatty acids of different chain lengths (pentanoic, lauric, and palmitic) to synthesize lubricant-compatible methacrylate monomers (FAMA). These monomers were polymerized via RAFT polymerization to obtain carboxyl-terminated homopolymers with low polydispersity indices. The resulting polymers were grafted onto hydroxylated h-BN surfaces via DCC/DMAP-catalyzed esterification.

The polymer-functionalized h-BN structures were characterized using FTIR, NMR, Raman spectroscopy, and XRD, while molecular weights of the polymer chains were determined by GPC (Mn: 4,073–4,370 g/mol). The analyses confirmed successful grafting and preservation of the h-BN crystalline structure. Dispersibility was assessed by monitoring 0.5 wt% suspensions in castor oil over 21 days using UV–vis spectroscopy, revealing that h-BN modified with the short-chain PPEMA polymer exhibited the highest colloidal stability.

In conclusion, covalent grafting of fatty acid-derived methacrylate polymers synthesized via RAFT onto h-BN surfaces significantly improved the long-term dispersion stability of this 2D nanomaterial in lubricant systems. This study demonstrates the effectiveness of RAFT-based surface engineering as a strategy for integrating nanomaterials with limited colloidal stability into practical applications.

**Keywords:** h-BN, RAFT polymerization (Reversible Addition–Fragmentation chain Transfer), surface modification, polymer grafting, dispersion stability, castor oil

## ÖNSÖZ

“Nano h-BN'nin RAFT Polimerizasyonu ile Yağlayıcı İçerisindeki Stabilitésinin Geliştirilmesi” başlıklı bu tez çalışmasında, hekzagonal bor nitrür (h-BN) nanoparçacıklarının RAFT (Reversible Addition–Fragmentation chain Transfer) polimerizasyon yöntemiyle yüzey modifikasyonu gerçekleştirilerek, yağlayıcı ortam içerisindeki stabiliteleri artırılmıştır. Elde edilen yapıların karakterizasyonu ve performans değerlendirmeleri yapılmış, çevresel açıdan sürdürülebilir ve etkili bir katkı malzemesi geliştirilmiştir.

Tez sürecim boyunca bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, her zaman destekleyici yaklaşımıyla çalışmalarımda yanımda olan değerli danışmanım Doç. Dr. Sema Karşlıoğlu'na en içten teşekkürlerimi sunarım. Aynı zamanda bilgi ve katkılarıyla bu sürece destek veren Doç. Dr. Yasin Ramazan Eker'e ve Doç. Dr. Ramazan Karşlıoğlu'na da şükranlarımı iletmek isterim.

Bilimsel anlamda her zaman ilham aldığım, desteğini hiç esirgemeyen ve yol göstericiliğiyle bu süreçte bana güç veren doktora öğrencisi ablam Emine Özkan'a gönülden teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarımdaya birlikte yol aldığım, katkılarını ve arkadaşlıklarını her daim hissettiğim BİTAM'daki tüm kıymetli çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca yanımda olan, beni motive eden ve her koşulda desteğini hissettiren değerli arkadaşlarıma ve her zaman yanımda olan, sevgisi ve sabrıyla bana güç veren kıymetli aileme sonsuz teşekkür ederim. Yüksek lisans sürecimde manevi olarak her zaman kalbimde olan, varlığıyla beni daima destekleyen ve bu süreçte kaybettiğim çok kıymetli anneanneme de rahmet ve minnetle teşekkür ederim.

İbrahim AKEYSHI  
KONYA-2025

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET .....</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>2</b>
<b>ÖNSÖZ .....</b>	<b>3</b>
<b>İÇİNDEKİLER .....</b>	<b>4</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR .....</b>	<b>6</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ.....</b>	<b>8</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ .....</b>	<b>9</b>
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>11</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>13</b>
2.1. Yağlayıcılar: Tanım, İşlev ve Sınıflandırma.....	13
2.1.1. Yağlayıcıların sınıflandırılması .....	14
2.1.2. Yağlayıcıların kullanım amaçları.....	16
2.1.3. Yağlayıcıların kullanım alanları .....	18
2.2. h-BN (Hekzagonal Bor Nitrür) Yapısı ve Özellikleri.....	19
2.2.1. Yapısal ve elektronik özellikleri .....	19
2.2.2. Termal özellikler ve kimyasal kararlılık .....	21
2.2.3. Sentez yöntemleri .....	22
2.2.4. h-BN'in yağlayıcı katkı maddesi olarak kullanımı .....	25
2.2.5. h-BN uygulama alanları .....	27
2.3. Kontrollü serbest radikal polimerizasyonu. ....	28
2.3.1. RAFT polimerizasyonu.....	31
2.3.2. RAFT ajanlarının yapısı ve etki mekanizması.....	32
2.3.3. RAFT polimerizasyon mekanizması .....	33
2.3.4. RAFT polimerizasyonunun avantajları.....	34
2.3.5. Uygulama alanları ve güncel gelişmeler.....	34
2.4. Literatür Özeti.....	35
2.5. Problemin Tanımı ve Tezin Amacı.....	41
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>43</b>
3.1. Kullanılan kimyasallar .....	43
3.2. Kullanılan cihazlar .....	43
3.3. h-BN'nin Yüzey Modifikasyonu .....	44
3.4. Yağ Asidi Tabanlı Metakrilat Monomerlerinin (FAMA) Sentezi .....	45
3.5. PHEMA/PFAMA'nın RAFT Polimerizasyonu ile Sentezi.....	46
3.6. Fonksiyonelleştirilmiş h-BN'ye Polimer Graflama (Esterleşme Yoluyla).....	47
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>49</b>

4.1. H-NMR ile PEMA Monomerinin Karakterizasyonu .....	49
4.1.1. <sup>1</sup> H-NMR ile LAMA monomerinin karakterizasyonu .....	50
4.2. FTIR ve GPC ile Polimerlerin Karakterizasyonu .....	51
4.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopi Analizi – Nanoyapılar. ....	53
4.4. Raman Spektroskopisi Analizi.....	55
4.5. X-Işını Difraksiyonu (XRD) Analizi. ....	58
4.6. Castor Yağında h-BN Nanokompozitlerinin Dağılma Kararlılığı .....	59
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>62</b>
5.1 Sonuçlar .....	62
5.2 Öneriler .....	62
<b>6. KAYNAKLAR .....</b>	<b>64</b>



**SİMGELER VE KISALTMALAR****Simgeler**

NaOH	Sodyum hidroksit
°C	Santigrat derece
Å	Angstrom
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> COOH	Yağ asitleri (n = 3–15)
cm <sup>-1</sup>	Dalga sayısı (FTIR, Raman)
Da	Dalton (moleküler ağırlık birimi)
EtOAc	Etil asetat
g, mg	Gram, miligram
I/I <sub>0</sub>	Bağlı absorpsiyon oranı
mL, µL	Mililitre, mikrolitre
M <sub>n</sub>	Sayısal ortalama moleküler ağırlık
M <sub>w</sub>	Ağırlıkça ortalama moleküler ağırlık
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sodyum sülfat
NaHCO <sub>3</sub>	Sodyum bikarbonat
nm	Nanometre
PDI	Polidispersite İndeksi
ppm	Parts per million (NMR için kimyasal kayma)
TMS	Tetrametilsilan (NMR referans maddesi)
λ	Dalga boyu (XRD, UV–Vis, Raman)

## Kısaltmalar

AIBN	Azobisizobütironitril
CDP	4-Siyano-4- ((dodesilsülfaniltiyokarbonsülfonil)sülfanil)pentanoik asit
CTA	Chain Transfer Agent (Zincir Transfer Ajanı)
DCC	Dösikloheksilkarbodiimid
DCM	Diklorometan
DMAP	4-Dimetilaminopiridin
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
h-BN	Hekzagonal Bor Nitür
h-BN-OH	Hidroksillenmiş h-BN
HEMA	2-Hidroksietil Metakrilat
KSRP	Kontrollü Serbest Radikal Polimerizasyonu
LAMA	Laurik Asit Metakrilat
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PAMA	Palmitik Asit Metakrilat
PEMA	Pentanoik Asit Metakrilat
PFAMA	Poli(Yağ Asidi Tabanlı Metakrilat)
PHEMA	Poli(2-hidroksietil metakrilat)
PLAMA	Poli(Laurik Asit Metakrilat)
PPAMA	Poli(Palmitik Asit Metakrilat)
PEMA	Poli(Pentanoik Asit Metakrilat)
RAFT	Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer
THF	Tetrahidrofuran
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Spektroskopisi
UV-Vis-NIR	Ultraviyole-Görünür-Yakın Kızılötesi
XRD	X-Işını Difraksiyonu

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 4.1.</b>	Sentezlenen polimerlere ait GPC sonuçları.....	55
---------------------	--	----



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 2.1.</b>	h-BN'nin katmanlı kristal yapısı	19
<b>Şekil 2.2.</b>	h-BN'nin tipik FTIR spektrumu ve karakteristik bantları	21
<b>Şekil 2.3.</b>	h-BN'nin yüksek sıcaklık ve kimyasal stabilite grafiği	22
<b>Şekil 2.4.</b>	h-BN'nin olası yüzey modifikasyon stratejileri	23
<b>Şekil 2.5.</b>	Seramik reaksiyon yöntemiyle elde edilen h-BN tozlarının SEM görüntüsü	24
<b>Şekil 2.6.</b>	Sıvı faz eksfoliasyonu ile üretilmiş h-BN nanosheet'lerin AFM ve TEM görüntüleri	25
<b>Şekil 2.7.</b>	Polimer fırça graftlaması stratejisi ile modifiye edilen h-BN yüzey şeması	26
<b>Şekil 2.8.</b>	h-BN yüzeyine graft polimer bağlanması için genel esterleşme reaksiyonu	29
<b>Şekil 2.9.</b>	Yağ içinde fonksiyonel h-BN'nin dispersiyon kararlılığını etkileyen parametreler	30
<b>Şekil 2.10.</b>	Tribometre test düzeneği ve karşılık gelen ölçüm parametreleri	31
<b>Şekil 2.11.</b>	Yağlayıcı katkılarla aşınma yüzeylerinin SEM görüntüleri	32
<b>Şekil 2.12.</b>	h-BN nanosheet'leri üzerinde polimer graftlamanın TEM ile doğrulanması	33
<b>Şekil 2.13.</b>	Zamanla çökeltme davranışının UV-vis ile izlenmesi	34
<b>Şekil 2.14.</b>	Fonksiyonel h-BN katkısının yağ viskozitesine etkisi	35
<b>Şekil 2.15.</b>	Graft polimer zincir uzunluğunun dispersiyon stabilitesine etkisi	36
<b>Şekil 2.16.</b>	Yağlayıcı içinde h-BN'nin dispersiyonunun fotoğrafla izlenmesi	37
<b>Şekil 2.17.</b>	Grafen Oksit'in İndirgenmesi ve Yapısal Değişimi	38
<b>Şekil 2.18.</b>	Graft polimer zincirlerinin h-BN yüzeyine bağlanma modeli	39
<b>Şekil 2.19.</b>	Pebax ile fonksiyonel hale getirilmiş h-BN nanosferlerinin tribolojik etkisi	40
<b>Şekil 3.1.</b>	h-BN bor nitrür nanosheet'lerinin hidroksilasyonu	47
<b>Şekil 3.2.</b>	RAFT polimerizasyonu ile karboksil uca sahip polimerlerin sentez rotası	48
<b>Şekil 3.3.</b>	RAFT homopolimerlerin h-BN yüzeyine graftlama işlemi (şematik)	50

<b>Şekil 4.1.</b>	PEMA monomerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	51
<b>Şekil 4.2.</b>	LAMA monomerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	52
<b>Şekil 4.3.</b>	PAMA monomerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	53
<b>Şekil 4.4.</b>	HEMA ve PHEMA'nın FTIR spektrumları	54
<b>Şekil 4.5.</b>	Sentezlenen polimerlerin GPC kromatogramları	55
<b>Şekil 4.6.</b>	Saf h-BN, hBN-OH ve polimer graft edilmiş h-BN örneklerinin FTIR spektrumları	57
<b>Şekil 4.7.</b>	Saf h-BN, hBN-OH ve polimer graft edilmiş h-BN örneklerinin Raman spektrumları	59
<b>Şekil 4.8.</b>	Saf h-BN, hBN-OH ve polimer graft edilmiş h-BN örneklerinin XRD desenleri	60
<b>Şekil 4.9.</b>	Castor yağı içinde 21 günlük UV-vis ile bağlı absorpsiyon değişimi	63
<b>Şekil 4.10.</b>	21 günlük çökelme davranışının fotoğrafla izlenmesi	64

## 1. GİRİŞ

Yağlayıcılar, insanlık tarihinin erken dönemlerinden bu yana mekanik sistemlerde sürtünmeyi azaltmak, aşınmayı önlemek ve yüzeyleri korumak amacıyla kullanılan önemli işlevsel malzemelerdir. İlk çağlarda hayvan yağları, balmumu ve bitkisel özütler gibi doğal maddeler taş ve ahşap yüzeylerin kaydırılmasında yaygın biçimde kullanılmıştır. Antik Mısır'da ağır taş blokların taşınmasında su ve yağ karışımlarının kullanıldığına dair arkeolojik bulgular, yağlayıcıların tarihsel önemini ortaya koymaktadır (Smith ve ark. 2020).

Sanayi Devrimi ile birlikte mekanik sistemlerin karmaşıklığının artması, yağlayıcılardan beklenen özellikleri de çeşitlendirmiştir. Buhar makineleri, dişli sistemler ve rulmanlar gibi teknolojiler, yağlayıcılarda viskozite, ısıl kararlılık, oksidatif direnç ve kimyasal uyumluluk gibi parametrelerin önem kazanmasına neden olmuştur (Zhang ve ark. 2021). 20. yüzyılın ortalarında geliştirilen sentetik yağlayıcılar, yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında dahi güvenilir performans sergileyerek havacılık, savunma, nükleer enerji ve mikroelektronik gibi ileri teknoloji alanlarında vazgeçilmez hale gelmiştir (Lee ve Kim, 2022).

Modern mühendislik sistemlerinde yağlayıcılar yalnızca sürtünmeyi azaltmakla kalmaz; aynı zamanda aşınmayı önleyen film tabakaları oluşturarak yüzey ömrünü uzatır, ısı transferine katkı sağlayarak aşırı ısınmayı engeller, korozyon ve oksidasyon gibi kimyasal bozunumlara karşı koruma sağlar. Ayrıca bazı sistemlerde sızdırmazlık ve gürültü söndürme işlevi de üstlenir (Gao ve ark. 2023). Bu çok yönlü işlevleri sayesinde sistem verimliliğini artırır, bakım maliyetlerini azaltır ve enerji kayıplarını en aza indirir (Huang ve ark. 2021).

Son yıllarda yağlayıcı katkı teknolojilerinde iki boyutlu (2D) malzemelere olan ilgi artmıştır. Yüksek yüzey alanı, düşük kesme direnci ve kimyasal kararlılık gibi özellikleri sayesinde bu malzemeler, özellikle sınır yağlama koşullarında üstün tribolojik performans göstermektedir (Wang ve ark. 2023). Bu bağlamda, grafene benzer yapısıyla dikkat çeken hekzagonal bor nitrid (h-BN), yüksek sıcaklık dayanımı ve kimyasal atalet özellikleri sayesinde yağlayıcılarda katı katkı maddesi olarak öne çıkmaktadır (Li ve ark. 2022). h-BN ile geliştirilen katkılar, sürtünme ve aşınmayı azaltmanın yanı sıra tribofilm

oluşumuna da katkı sağlamaktadır. Ancak bu katkıların yağlayıcı ortam içinde uzun süre homojen şekilde dağılmış halde kalabilmesi hâlâ önemli bir zorluktur (Zhou ve ark. 2023).

Dispersiyon kararsızlığı, partiküllerin çökmesi ve faz ayrımıyla sonuçlanarak sistem performansında ciddi düşüslere yol açmaktadır. Bu sorunun çözümünde, partikül yüzey özelliklerinin yağlayıcının kimyasal yapısına uyarlanması etkili bir stratejidir (Chen ve ark. 2024). Bu amaçla öne çıkan yöntemlerden biri, kontrollü radikal polimerizasyon tekniklerinden RAFT (Reversible Addition–Fragmentation chain Transfer) yöntemidir. RAFT, zincir uzunluğu ve fonksiyonel grupların hassas şekilde kontrol edilebilmesine olanak tanıyarak partikül yüzeylerinin modifikasyonunda yüksek verim ve tekrarlanabilirlik sağlar (Kumar ve Thomas, 2023).

Bu tez çalışması kapsamında, RAFT polimerizasyonu kullanılarak h-BN yüzeylerinin fonksiyonlandırılması ve bu sayede dispersiyon kararlılığının artırılması hedeflenmektedir. Yüzeye kovalent olarak graft edilen polimer zincirleriyle hem yağlayıcı ortamlarla kimyasal uyum artırılabilecek hem de tribolojik performansta iyileşme sağlanacaktır. Bu yeni katkı sistemlerinin kolloidal stabilite, çökme direnci ve tribolojik davranış açısından değerlendirilmesiyle, 2D malzeme tabanlı yağlayıcı katkı teknolojilerine katkı sunulması amaçlanmaktadır.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Yağlayıcılar: Tanım, İşlev ve Sınıflandırma

İki yüzeyin birbiri üzerinde hareket etmesi sırasında ortaya çıkan sürtünme ve aşınmayı azaltmak, temas yüzeylerini korumak ve sistemin genel performansını iyileştirmek amacıyla kullanılan işlevsel kimyasal maddelerdir. Temel görevleri arasında yüzeyler arasında bir film tabakası oluşturarak doğrudan metal-metal temasını engellemek, sürtünmeye bağlı ısıyı dağıtarak aşırı ısınmayı önlemek, korozyon oluşumunu engellemek, titreşim ve ses seviyesini düşürmek ve sızdırmazlık gibi görevleri yerine getirmek yer alır (Mang ve Dresel, 2017; Gao ve ark. 2023).

Endüstriyel sistemlerde sürtünmenin toplam enerji tüketiminin yaklaşık %20'sine kadar varabilen kayıplara neden olabildiği bildirilmektedir (Holmberg ve ark. 2012). Bu bağlamda, doğru yağlayıcı seçimi yalnızca mekanik bileşenlerin ömrünü uzatmakla kalmaz, aynı zamanda enerji verimliliğini artırarak karbon ayak izinin azaltılmasına da katkı sağlar. Örneğin, modern otomotiv motorlarında kullanılan yüksek performanslı yağlayıcılar, yakıt tüketiminde %3'e varan tasarruf sağlayabilir (U.S. Department of Energy, 2021).

Yağlayıcılar sadece otomotiv, enerji ve sanayi sektörleriyle sınırlı kalmayıp, uzay-havacılık, mikroelektronik, biyomedikal implantlar ve nükleer reaktörler gibi ileri teknoloji alanlarında da kritik öneme sahiptir. Bu alanlarda kullanılan özel yağlayıcılar, klasik ürünlerin ötesinde yüksek sıcaklık, radyasyon, kimyasal reaktivite ve vakum koşullarına karşı dayanım göstermelidir (Bhushan, 2013).

Modern yağlayıcı sistemleri genellikle üç temel bileşenden oluşur:

- **Baz yağ (Base Oil):** Yağlayıcının hacimsel olarak en büyük bileşenidir ve viskozite gibi temel fiziksel özelliklerini belirler. Mineral, sentetik veya bitkisel kaynaklı olabilir.
- **Katkı maddeleri (Additives):** Yağlayıcının performansını artırmak amacıyla eklenen bileşenlerdir. Aşınma önleyici, oksidasyon inhibitörü, köpük önleyici, pas önleyici, viskozite düzenleyici, sürtünme azaltıcı gibi birçok farklı katkı içerebilir.

- **Kalınlaştırıcı ajanlar:** Özellikle greslerde kullanılır. Sabunlar (örneğin lityum, kalsiyum veya alüminyum sabunları) veya sentetik kıvamlaştırıcılar baz yağın viskozitesini artırarak yarı katı form kazandırır.

Bu üç temel bileşene ek olarak bazı yağlayıcı formülasyonlarında aşağıdaki yardımcı bileşenler de bulunabilir:

- **Çözücüler:** Düşük sıcaklık viskozitesini artırmak veya uygulama kolaylığı sağlamak amacıyla kullanılır.
- **Emülgatörler:** Su ve yağ fazlarının kararlılığını sağlar; özellikle su bazlı yağlayıcılarda gereklidir.
- **Renklendirici ve UV stabilizatörleri:** Ürünü tanımlamak ve UV ışınlarına karşı korumak amacıyla kullanılır.

Ancak uygulama performansı ve sistem güvenliği açısından değerlendirildiğinde, yağlayıcıların etkinliği büyük oranda baz yağ, katkılar ve kalınlaştırıcı sistemler üzerine kuruludur.

### 2.1.1. Yağlayıcıların sınıflandırılması

Yağlayıcılar çeşitli kriterlere göre sınıflandırılabilir. En yaygın sınıflandırma fiziksel hallerine ve temel kimyasal yapılarına göre yapılır. Bu sınıflandırma, yağlayıcıların kullanım alanlarına uygun şekilde seçilmesini sağlar ve sistemin gereksinimlerine en uygun formülasyonun belirlenmesine olanak tanır. Aşağıda bu sınıflar detaylı olarak açıklanmıştır:

1. **Sıvı Yağlayıcılar:** Sıvı yağlayıcılar, yüzeyler arasında sürekli bir film tabakası oluşturarak sürtünmeyi azaltan en yaygın yağlayıcı türüdür. Akışkanlık özellikleri, sistemdeki parçalar arasında homojen dağılım sağlamalarına imkan verir. Genellikle bir baz yağ ve çeşitli katkı maddeleri içerirler. Sıvı yağlayıcılar kendi içinde üç ana gruba ayrılır:
  - **Mineral Yağlar:** Ham petrolün rafinasyonu ile elde edilir. Ucuz ve yaygın olmaları nedeniyle endüstriyel uygulamalarda sıkça tercih edilir. Ancak oksidasyona karşı dirençleri düşüktür ve yüksek sıcaklık uygulamalarında performansları sınırlıdır.

*Uygulama Alanları:* Otomotiv motor yağları, dişli kutuları, hidrolik sistemler.

- **Sentetik Yağlar:** Kimyasal sentezle özel olarak tasarlanmış bileşiklerdir. Genellikle daha yüksek termal kararlılık, düşük uçuculuk ve geniş sıcaklık aralığında kararlı viskozite sağlarlar.

*Uygulama Alanları:* Jet motorları, uzay araçları, hassas robotik sistemler.

- **Bitkisel Yağlar:** Biyolojik kaynaklardan elde edilen çevre dostu yağlardır. Biyobozunur yapıları sayesinde çevreyle etkileşimli sistemlerde avantaj sağlarlar. Ancak oksidatif stabiliteleri sınırlı olabilir.

*Uygulama Alanları:* Gıda işleme makineleri, tarım makineleri, çevresel hassasiyetin yüksek olduğu sistemler.

2. **Katı Yağlayıcılar:** Katı yağlayıcılar, özellikle yüksek sıcaklık, vakum veya kimyasal reaktivitenin yoğun olduğu ortamlarda tercih edilir. Bu tür yağlayıcılar yüzey üzerinde düşük kesme direncine sahip bir film oluşturarak kuru yağlama sağlar. Yaygın katı yağlayıcı örnekleri:

- **Grafit:** Katmanlı yapısı sayesinde yüzeyler arasında kolay kayma sağlar. Nemli ortamlarda performansı daha yüksektir.

*Uygulama Alanları:* Döküm kalıpları, metal şekillendirme presleri.

- **Molibden Disülfür (MoS<sub>2</sub>):** Yüksek basınç ve aşırı sıcaklıklara dayanıklıdır. Katmanlı yapısı sayesinde sürtünme katsayısı düşüktür.

*Uygulama Alanları:* Havacılık rulmanları, otomotiv diferansiyel sistemleri.

- **Hekzagonal Bor Nitrür (h-BN):** Elektriksel yalıtkanlığı ve kimyasal kararlılığı ile öne çıkar. Reaktif ortamlarda tercih edilir.

*Uygulama Alanları:* Mikroelektronik sistemler, nükleer mühendislik uygulamaları.

3. **Yarı Katı Yağlayıcılar (Gresler):** Gresler, sıvı baz yağın sabun esaslı veya sentetik kalınlaştırıcılarla kıvamlandırılmasıyla elde edilen yarı katı yağlayıcılardır. Yüzeye kolayca tutunur ve sızdırmazlık özelliği sunar. Dönemsel bakım gereksinimi daha azdır.

- **Lityum Gresi:** Termal kararlılığı ve mekanik zorlanmalara karşı direnci yüksektir.

*Uygulama Alanları:* Otomotiv rulmanları, ev tipi cihaz motorları.

- **Kalsiyum Gresi:** Suya dayanıklı yapısıyla dış ortam koşullarında tercih edilir.

*Uygulama Alanları:* Denizcilik ekipmanları, tarım makineleri.

- **Silikon Gresi:** Elektriksel yalıtım sağlar ve kimyasal inertliği yüksektir.

*Uygulama Alanları:* Elektronik bağlantılar, otomasyon sistemleri.

4. **Gaz Yağlayıcılar:** Gaz formundaki yağlayıcılar, çok düşük viskoziteye sahip oldukları için yüksek devirli, düşük yük taşıma kapasitesine sahip uygulamalarda kullanılır. Kirlenmeye duyarlı sistemlerde tercih edilirler.

- **Hava:** Temiz, düşük sürtünmeli ortam sağlar. Kontaminasyon riski taşımaz.

*Uygulama Alanları:* Sert diskler, optik lens sistemleri.

- **Azot ve Helyum:** Kimyasal inert gazlar olarak vakum ortamında kararlılık sağlar.

*Uygulama Alanları:* Uzay teleskopları, füze yönlendirme sistemleri.

Bu sınıflandırmanın dışında, ayrıca **yarı akışkan yağlayıcılar**, **katı-sıvı hibrit yağlayıcılar** veya **nano-yağlayıcı sistemler** gibi özel formülasyonlara sahip modern yağlayıcı türleri de bulunmaktadır. Bununla birlikte, en yaygın ve teknik literatürde kabul görmüş sınıflandırma yukarıdaki dört gruba dayanmaktadır.

### 2.1.2. Yağlayıcıların kullanım amaçları

Yağlayıcıların kullanım amacı yalnızca yüzeyler arasındaki sürtünmeyi azaltmakla sınırlı değildir. Günümüzde gelişmiş mühendislik sistemlerinde çok yönlü görevler üstlenerek sistem performansını ve ömrünü önemli ölçüde artırır. Aşağıda yağlayıcıların temel kullanım amaçları detaylandırılmıştır:

1. **Sürtünmeyi Azaltma:** Yağlayıcılar, hareketli yüzeyler arasındaki doğrudan teması önleyerek metal-metal temasını minimize eder ve sürtünme kuvvetlerini azaltır. Bu, enerji kaybını azaltarak sistem verimliliğini artırır ve mekanik bileşenlerde ısınma, deformasyon ve yüzey hasarının önüne geçer (Gupta ve ark. 2019).

2. **Aşınmayı Önleme:** Yağlayıcılar, kayma yüzeyleri arasında oluşan mikroskobik hasarları önlemek amacıyla ince bir film tabakası oluşturarak, metal yüzeylerdeki çizilme, oyulma, yapışma ve kopma gibi aşınma mekanizmalarını engeller. Bu durum, özellikle dişliler, yataklar ve piston-silindir sistemleri gibi temas yüzeylerinde parça ömrünü önemli ölçüde uzatır (Hassanpour ve Jafari, 2020).
3. **Isı Dağılımı ve Soğutma:** Sürtünmeden kaynaklanan ısı, zamanla sistemde birikerek aşırı sıcaklıklara neden olabilir. Yağlayıcılar, bu ıyı emerek ve yayarak yüzey sıcaklıklarını dengeler, böylece termal genleşme ve hasar riskini azaltır. Örneğin, otomotiv motor yağları hem sürtünmeyi azaltır hem de yanma sonucu ortaya çıkan ıyı motordan uzaklaştırır (Zhao ve ark. 2020).
4. **Korozyon ve Oksidasyona Karşı Koruma:** Yağlayıcılar, metal yüzeyleri dış ortamdan izole ederek nem, oksijen ve kimyasallarla temasını önler. Böylece pas oluşumu, yüzey oksidasyonu ve kimyasal bozulma engellenir. Katkı maddeleri içeren modern yağlayıcılar, özellikle denizcilik ve dış ortam uygulamalarında korozyona karşı aktif koruma sağlar (Wu ve Zhai, 2020).
5. **Titreşim ve Gürültü Azaltma:** Özellikle dişli sistemleri, rulmanlar ve zincirli iletim sistemlerinde, yağlayıcılar darbeleri ve titreşimleri sönümleyerek mekanik ses oluşumunu azaltır. Bu, hem kullanıcı konforunu hem de sistem güvenliğini artırır (Jafari ve Hassanpour, 2021).
6. **Kir ve Partikül Giderme:** Özellikle motor yağları gibi dinamik sistemlerde kullanılan yağlayıcılar, çalışırken oluşan metal parçacıklarını, kirleri ve yanma artıklarını içinde hapseder. Bu maddeler, sistemde dolaşarak hasara yol açmak yerine yağ filtresi tarafından uzaklaştırılır. Bu işlev, yağlayıcının yalnızca bir koruyucu değil, aynı zamanda temizleyici olarak da rol oynamasını sağlar (Yılmaz, 2021).
7. **Sızdırmazlık Sağlama:** Yağlayıcılar, piston-silindir, vana, yatak gibi birleşim yerlerinde sızdırmazlık sağlayarak yağın ya da çalışma akışkanlarının dışarı sızmasını engeller. Bu da sistemde basınç kaybını önler, çalışma verimliliğini artırır ve çevresel kontaminasyonu azaltır (Adetunla ve ark. 2023).

Bu işlevler, yağlayıcıların endüstriyel sistemlerin verimli, güvenilir ve uzun ömürlü çalışmasında vazgeçilmez olduğunu göstermektedir. Yağlayıcı seçimi yapılırken bu işlevlerin her biri dikkate alınmalı ve uygulamaya özel gereksinimler göz önünde bulundurulmalıdır.

### 2.1.3. Yağlayıcıların kullanım alanları

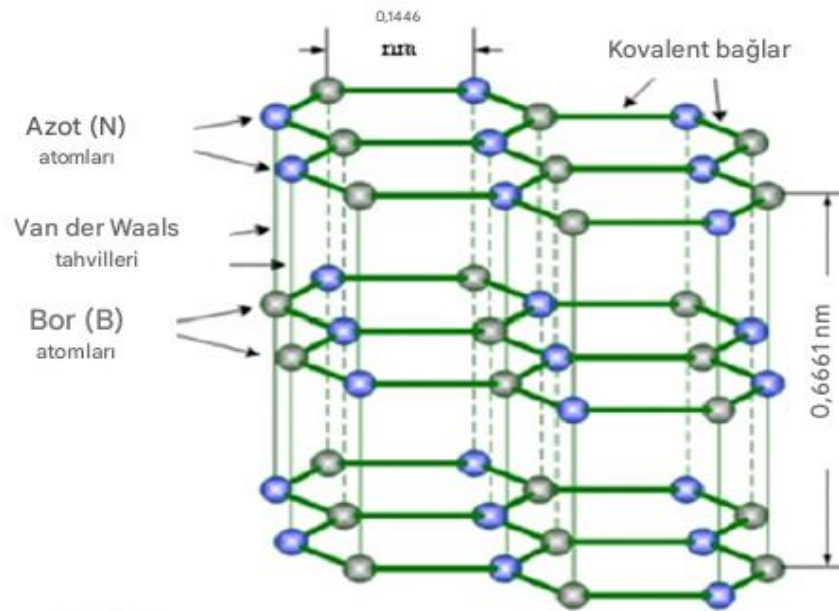
Yağlayıcılar, çok çeşitli endüstriyel ve teknolojik sistemlerde vazgeçilmez bir rol üstlenir. Mekanik hareketin olduğu her alanda, sürtünme ve aşınma gibi sorunları minimize etmek, ısı dağılımını sağlamak, sistem güvenilirliğini ve verimliliğini artırmak için kullanılır. Bu yönüyle yağlayıcılar, hem geleneksel sektörlerde hem de ileri teknoloji uygulamalarında kritik öneme sahiptir (García-Martínez ve ark. 2020).

1. Otomotiv Endüstrisi: Motorlar, şanzıman sistemleri, diferansiyeller, direksiyon sistemleri ve fren mekanizmaları gibi birçok parçada yağlayıcılar kullanılır. Motor yağları, sürtünme kaynaklı enerji kaybını azaltırken, soğutma ve temizleme işlevi de görür. Örneğin, turboşarjlı motorlarda kullanılan sentetik motor yağları, yüksek sıcaklık koşullarında oksidasyona karşı dayanım göstererek motor ömrünü uzatır (Jafari ve Hassanpour, 2021).
2. Makine ve İmalat Endüstrisi: Rulmanlar, dişliler, pistonlar, kaymalı yataklar gibi hareketli parçalarda kullanılan yağlayıcılar, aşınmayı önler, kesintisiz ve verimli çalışmayı destekler. CNC makineleri ve otomatik üretim hatlarında gres ve kesme sıvıları gibi özel yağlayıcı türleri tercih edilir (Wu ve Zhai, 2020).
3. Denizcilik Endüstrisi: Gemilerde ana tahrik sistemleri, yardımcı makineler ve güverte ekipmanları için kullanılan yağlayıcılar, tuzlu suya karşı dayanıklı ve korozyon önleyici özelliklere sahip olmalıdır. Suya dayanıklı kalsiyum veya kompleks lityum gresleri bu amaçla kullanılır. Örneğin, pervane yataklarının yağlanması, yakıt tüketimini azaltarak verimliliği artırır (Korkmaz, 2023).
4. Havacılık ve Uzay Endüstrisi: Uçak motorları, iniş takımları ve kontrol sistemleri gibi kritik bileşenler için kullanılan yağlayıcılar, yüksek sıcaklık, düşük basınç ve aşırı titreşim koşullarına dayanıklı olmalıdır. Sentetik ester bazlı yağlar, jet motorlarında yaygın olarak tercih edilir (Zhao ve ark. 2020).
5. Tarım ve Ormancılık Endüstrisi: Traktörler, biçerdöverler, sulama sistemleri gibi tarım makineleri zorlu dış ortam koşullarında çalıştığı için gresler ve biyolojik olarak parçalanabilen yağlayıcılar kullanılır. Bu yağlar, aynı zamanda çevresel etkileri de minimize eder (Adetunla ve ark. 2023).
6. Enerji Üretimi ve Dağıtımı: Rüzgar türbinleri, gaz türbinleri, hidroelektrik santraller ve trafo merkezleri gibi enerji sistemlerinde yağlayıcılar hem mekanik hem de dielektrik özellikleriyle ön plana çıkar. Yüksek yük taşıma kapasitesine sahip sentetik yağlar, özellikle rüzgar türbinlerinin dişli kutularında kullanılır (García-Martínez ve ark. 2020).

7. Metal İşleme ve Kesme Teknolojileri: Soğutma sıvısı görevi de gören yağlayıcılar, talaşlı imalat sırasında takım ömrünü uzatır ve yüzey kalitesini artırır. Emülsiyon bazlı kesme sıvıları, freze, torna ve taşlama işlemlerinde yaygın olarak kullanılır (Chen ve ark. 2020).
8. İnşaat ve Altyapı Sektörü: Ekskavatörler, vinçler, greyderler gibi ağır iş makinelerinde yağlayıcılar, yüksek yük altında çalışan hidrolik ve mekanik sistemlerin korunmasını sağlar

## 2.2. h-BN (Hekzagonal Bor Nitrür) Yapısı ve Özellikleri

Hekzagonal bor nitrür (h-BN), bor (B) ve azot (N) atomlarının eşit oranlı bir şekilde altıgen düzende dizildiği, grafene yapısal olarak benzeyen ancak elektronik özellikleri bakımından farklılık gösteren iki boyutlu (2D) bir seramik malzemedir. h-BN, doğada nadir olarak bulunan ve genellikle bor nitrit minerali "borazinit" (boron nitride) olarak adlandırılan formda rastlanan bir yapıdır. Yapısal olarak grafit benzeri düzlemsel katmanlar içerir; ancak burada karbon yerine bor ve azot atomları yer alır ve B–N bağları yüksek kovalent karakter gösterir.



Şekil 2.1. h-BN'nin katmanlı kristal yapısı ve atomik düzeni (Dahal R. ve ark. 2012)

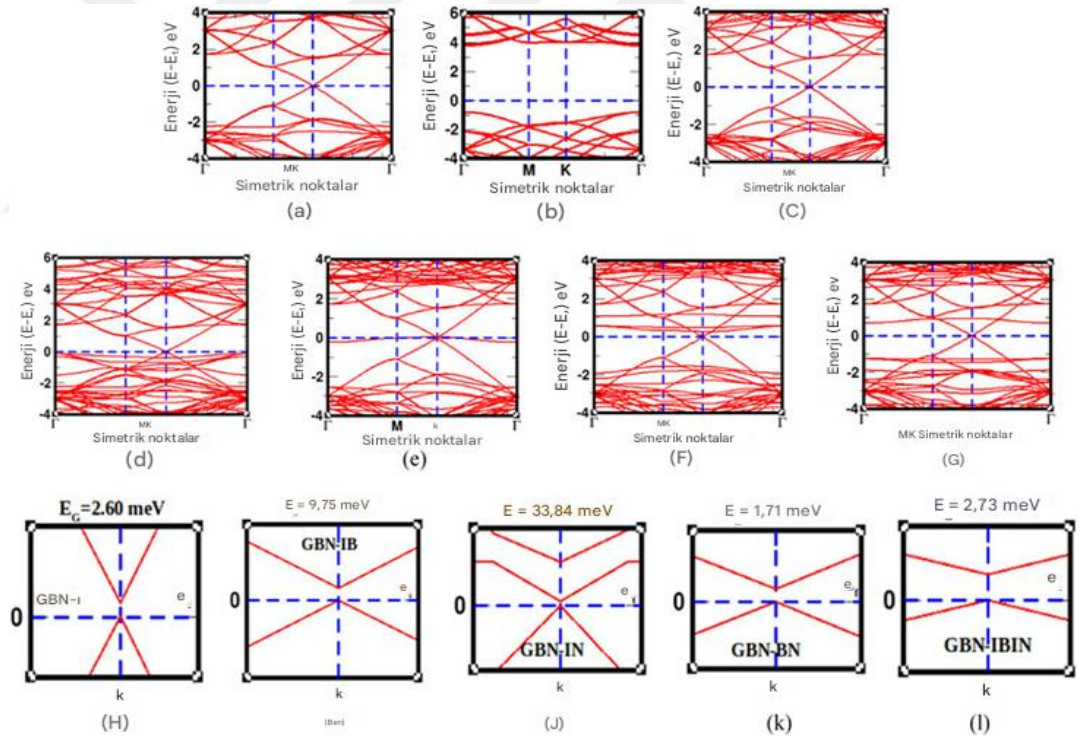
### 2.2.1. Yapısal ve elektronik özellikleri

h-BN kristali, her bir bor atomunun üç azot atomuyla, her bir azot atomunun da üç bor atomuyla bağ yaptığı,  $sp^2$  hibritleşmesi ile oluşmuş planar altıgen kafeslerden meydana gelir. Bu düzlemler, grafit gibi üst üste istiflenmiş şekilde bulunur ve katmanlar

arası mesafe yaklaşık  $3.33 \text{ \AA}$  ( $0.333 \text{ nm}$ ) iken aynı düzlemdeki B–N bağ uzunluğu yaklaşık  $1.44 \text{ \AA}$ 'dır. Bu düzenli yapı, yüksek yapısal kararlılık ve düşük sürtünme katsayısı sağlar.

Katmanlar arasındaki etkileşim van der Waals kuvvetleriyle sınırlıdır, bu da malzemenin eksfoliasyon (soyulma) kabiliyetini artırarak 2D nanosheet üretimini mümkün kılar. Ayrıca bu zayıf bağlar, h-BN'nin kayganlık ve yağlayıcılık özelliklerini artıran temel mekanizmadır.

Elektronik özellikler açısından h-BN, yaklaşık  $5.9 \text{ eV}$ 'lik geniş bir yasak bant aralığına (band gap) sahiptir ve bu özelliği ile mükemmel bir yalıtkan olarak kabul edilir. Grafenin aksine, elektriksel iletkenliği yok denecek kadar düşüktür, bu da onu nanoelektronikte dielektrik katman olarak kullanım için ideal hale getirir.



**Şekil 2.2.** (a) Grafenin bant yapısı, (b) h-BN'nin bant yapısı, (c) GBN-I'nin bant yapısı, (d) GBN-IB'nin bant yapısı, (e) GBN-IN'nin bant yapısı, (f) GBN-BN'nin bant yapısı, (g) GBN-IBIN'nin bant yapısı, (h) GBN-I yapısındaki grafen tarafından K noktasında açılan bant aralığı, (i) GBN-IB yapısındaki grafen tarafından K noktasında açılan bant aralığı, (j) GBN-IN yapısındaki grafen tarafından K noktasında açılan bant aralığı, (k) GBN-BN yapısındaki grafen tarafından K noktasında açılan bant aralığı ve (l) GBN-IBIN yapısındaki grafen tarafından K noktasında açılan bant aralığı. Tüm bant yapısı grafiklerinde, yatay noktalı

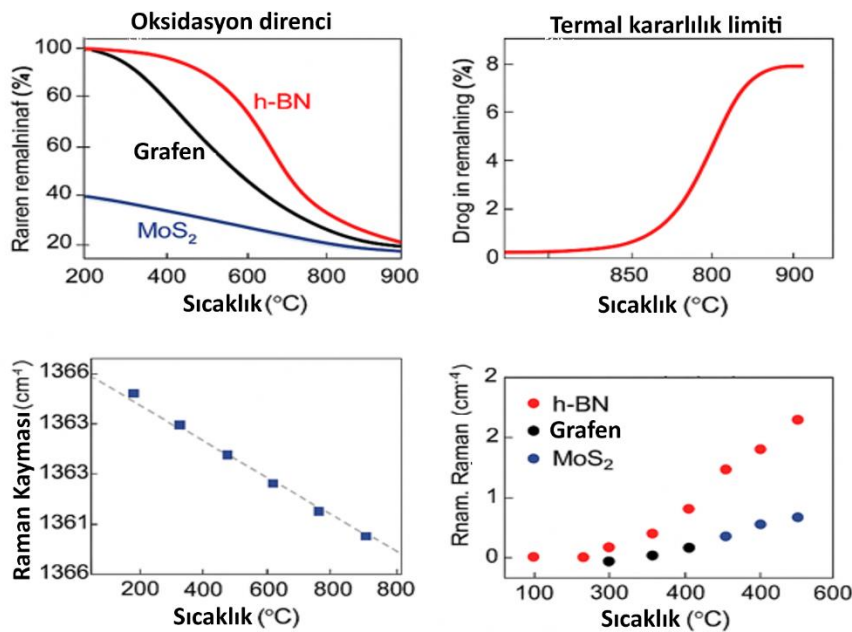
çizgi Fermi enerji seviyesini ( $E_f$ ), dikey noktalı çizgiler ise Brillouin bölgesindeki simetrik noktaları temsil etmektedir (Kumari S. 2015).

### 2.2.2. Termal özellikler ve kimyasal kararlılık

h-BN, yüksek sıcaklık ve kimyasal etkilere karşı üstün dayanıklılığı sayesinde birçok ekstrem ortamda performans gösterebilen bir malzemedir. Oksijenli ortamlarda 850–900°C'ye kadar kararlı kalabilirken, inert atmosferlerde (örneğin argon veya azot) bu sıcaklık 2800°C'nin üzerine çıkabilmektedir.

Yüksek termal iletkenliği (200 W/m·K'ye kadar) sayesinde ısı yönetimi uygulamalarında —örneğin elektronik devrelerin soğutulmasında— ısı yayıcı (thermal spreader) olarak kullanılır. Elektriksel yalıtkanlığı ile birleştiğinde, bu özellikler h-BN'yi hem ısıl hem de elektriksel izolasyon gerektiren uygulamalarda eşsiz kılar.

Kimyasal kararlılığı sayesinde güçlü asit ve bazlara karşı yüksek direnç gösterir. Aynı zamanda UV ışınımına ve plazma ortamlarına karşı da stabildir. Bu nedenle, h-BN kaplamalar korozyif ortamlar, nükleer reaktör bileşenleri ve aşındırıcı gazların kullanıldığı sistemlerde koruyucu bariyer olarak tercih edilmektedir.



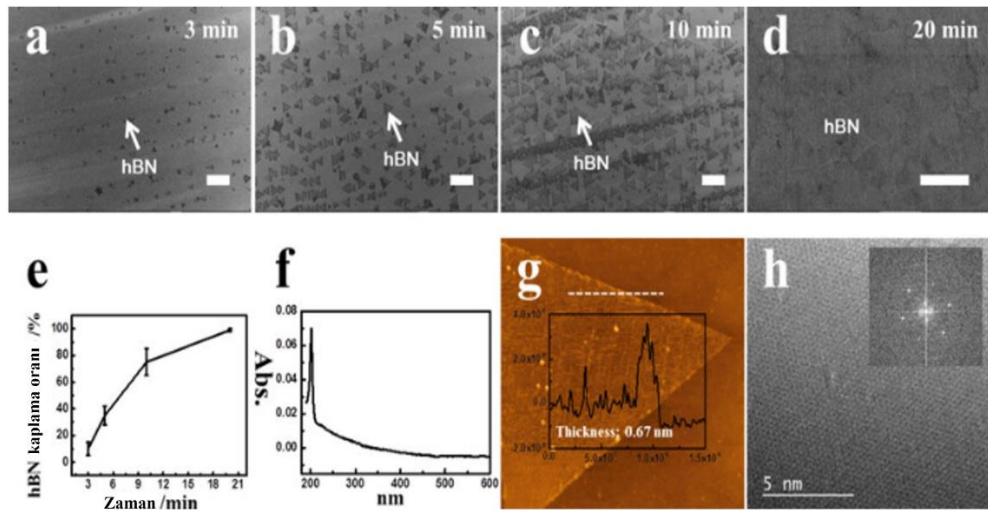
Şekil 2.3. h-BN'nin yüksek sıcaklık ve kimyasal stabilite grafiği (Wei J. 2017).

### 2.2.3. Sentez yöntemleri

Hekzagonal bor nitür (h-BN) malzemesinin üstün yapısal ve kimyasal özelliklerinin uygulamalara entegre edilebilmesi, büyük ölçüde uygun sentez yönteminin seçilmesine bağlıdır. Elde edilmek istenen ürünün saflığı, kristalinite derecesi, tabaka kalınlığı, morfolojisi ve yüzey alanı gibi parametreler, farklı üretim teknikleriyle kontrol altına alınabilir. Bu nedenle, h-BN sentezi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Aşağıda, en yaygın kullanılan sentez yaklaşımları detaylandırılmaktadır.

#### *Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition, CVD)*

CVD yöntemi, özellikle yüksek kristal kalitesine sahip, tek katmanlı veya birkaç katmanlı h-BN filmler üretmek için tercih edilmektedir. Tipik olarak bor kaynakları (örneğin bor triklorür,  $\text{BCl}_3$  veya borazin,  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ ) ile azot kaynaklarının (amonyak,  $\text{NH}_3$ ) yüksek sıcaklıklarda metal bir substrat (genellikle Cu veya Ni) üzerinde reaksiyona sokulmasıyla gerçekleştirilir. Bu yöntemle büyütülen h-BN filmleri, özellikle mikroelektronik uygulamalarda yalıtkan ara tabaka olarak değerlidir.



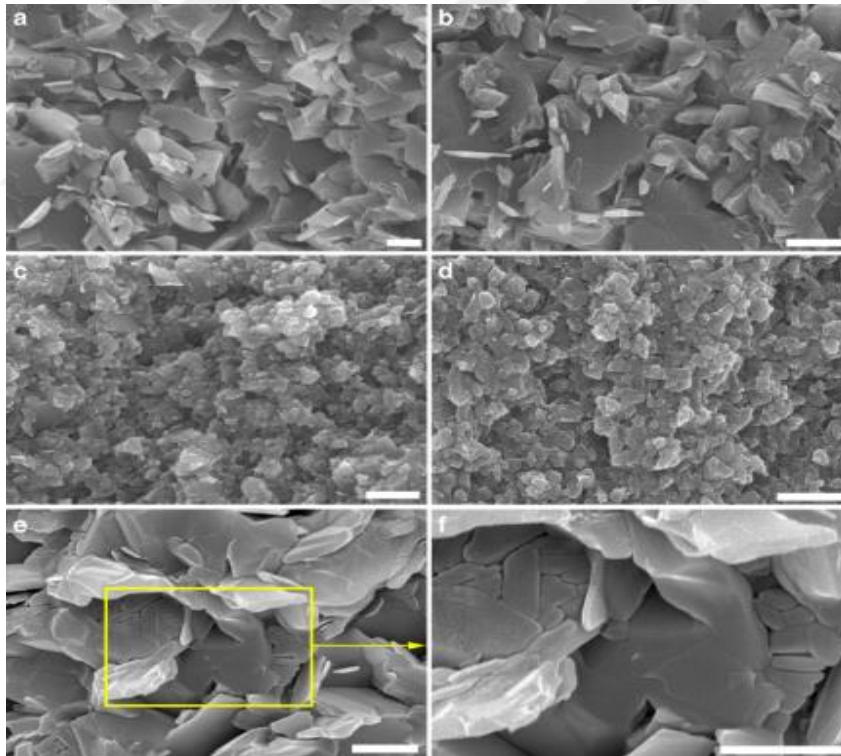
**Şekil 2.4.** CVD yöntemiyle büyütülmüş tek katmanlı h-BN filminin SEM ve TEM görüntüleri. (a)–(d) bakır bir yüzey üzerinde 3 dakika, 5 dakika, 10 dakika ve 20 dakika büyüme sürelerinde sentezlenmiş hBN'in SEM görüntüleridir. (e) Farklı büyüme sürelerine göre hBN kaplama oranı. (f) Kuvars bir yüzeye aktarıldıktan sonra tam büyümüş bir hBN filminin UV–vis spektrumu. (g) hBN parçacığının  $\text{SiO}_2$  yüzeyine aktarıldıktan sonraki AFM görüntüsü; küçük kutuda, beyaz kesikli çizgi boyunca alınan

profil grafiği görülmektedir. (h) hBN parçacığının TEM görüntüsü ve küçük kutuda ilgili FFT (hızlı Fourier dönüşümü) görüntüsü yer almaktadır. (a)–(d) görüntülerindeki ölçek çubuğu 20  $\mu\text{m}$ 'dir (Boukheit A. ve ark. 2022).

CVD'nin avantajları arasında yüksek saflık, homojen film oluşumu ve tabaka kalınlığının kontrollü şekilde ayarlanabilirliği yer alırken, sınırlayıcı faktörleri arasında karmaşık donanım gereksinimi ve maliyetli gazlar bulunmaktadır.

#### *Seramik Reaksiyon Yöntemleri (Toplu Seramik Yöntem)*

Bu geleneksel yöntem, toz halinde h-BN üretimi için oldukça yaygındır. Genellikle borik asit ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) ve üre ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ) gibi öncül maddeler, kontrollü atmosfer altında 900–1400  $^\circ\text{C}$  sıcaklıkta sinterlenerek h-BN elde edilir. Bu yöntem düşük maliyetli ve ölçeklenebilir olması nedeniyle yaygın şekilde kullanılır. Ancak elde edilen ürünler genellikle çok katmanlı ve düzensiz morfolojidedir.

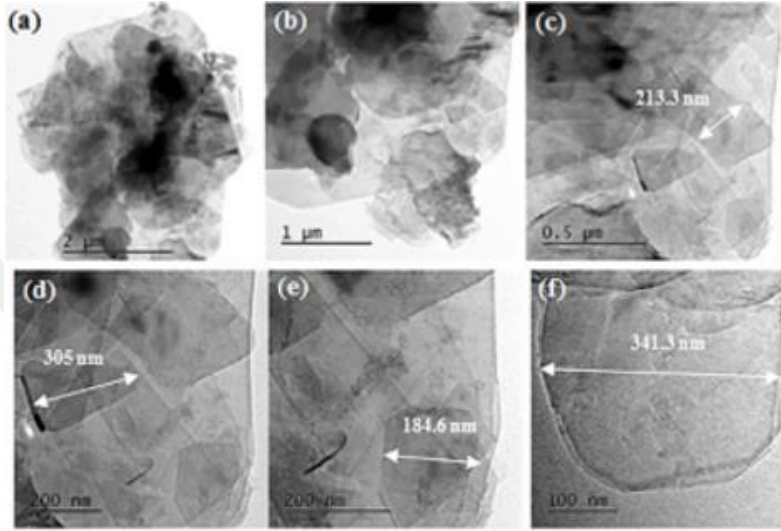


**Şekil 2.5.** Seramik reaksiyon yöntemiyle elde edilen h-BN tozlarının SEM görüntüsü (Yang H. ve ark. 2019).

Bu tür tozlar, termal iletkenlik ve korozyon dayanım gerektiren uygulamalarda dolgu malzemesi veya kaplama katkısı olarak kullanılabilir.

### *Sıvı Faz Eksfoliasyon*

h-BN'nin katmanlı yapısından yararlanarak çok katmanlı kristallerin uygun çözücüler içinde ultrasonik enerji ile eksfoliye edilmesiyle 2D nanosheet'ler elde edilir. Bu yöntem, özellikle laboratuvar ölçeğinde ve yüzey modifikasyonu öncesinde ince yapılı h-BN tabakaları üretmek için kullanılır. Sıvı faz eksfoliasyonunun başarısı, kullanılan çözücünün yüzey gerilimi ve sonikasyon süresi gibi faktörlere bağlıdır.

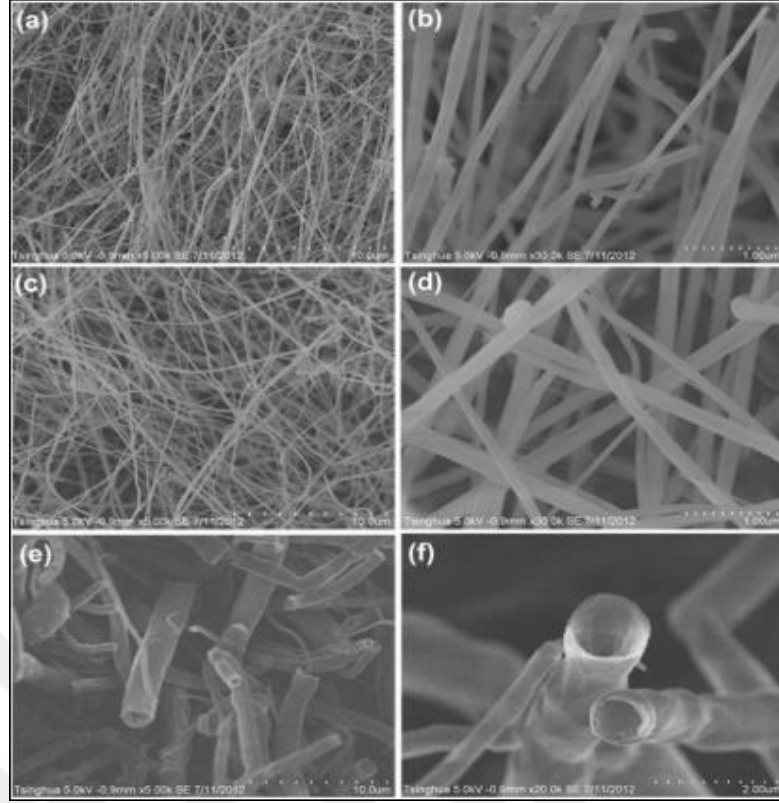


**Şekil 2.6.** Sıvı faz eksfoliasyonu ile üretilmiş h-BN nanosheet'lerin AFM ve TEM görüntüleri. (a–b) SEM görüntüleri, eksfoliasyon öncesi ve sonrası morfolojik yapıları; (c–d) TEM/HRTEM görüntüleri ile nanosheet'lerin kristallliği ve ince yapısı; (e–f) AFM ile yüzey topoğrafyası ve nanosheet kalınlık ölçümü (Gonzalez D. ve ark. 2018).

Bu yöntem, özellikle yağlayıcı katkı maddesi olarak kullanılacak h-BN için uygundur; çünkü yüzey aktif maddelerle işlenerek dispersiyon kararlılığı artırılabilir.

### *Termal Piroliz ve Şablon Tabanlı Yöntemler*

Polimerik öncüller (örneğin poli(borazin)) termal piroliz yoluyla kontrollü atmosferde parçalanarak belirli morfolojilere sahip h-BN yapıları elde edilebilir. Ayrıca, gözenekli seramik şablonların kullanılmasıyla nanotüp, nanolif veya mikro-küre gibi özel formlar üretmek mümkündür.



**Şekil 2.7.** Şablon yönlendirmeli sentezle elde edilmiş bor nitrür nanoyapılarının SEM/TEM görüntüleri. **(a, b):** Düşük büyütmede dikey hizalanmış BNNT'lerin yoğun ve düzenli yapısı. **(c):** Yakın plan BNNT demeti; hizalanma net görülüyor. **(d):** Üst yüzey görünümü; nanotüplerin yoğun tepeleri. **(e):** Bireysel nanotüplerin düzgün silindirik yapısı. **(f):** TEM görüntüsü; içi boş yapı ve kristal duvarlar (Ahmad P. ve ark. 2015).

Bu yöntem, özellikle hedeflenen geometrik yapılarda yüksek yüzey alanı isteyen uygulamalar —örneğin sensörler, katalizör taşıyıcıları veya adsorbanlar— için elverişlidir.

Sonuç olarak, h-BN'nin sentez yöntemi, kullanım amacına göre dikkatle seçilmelidir. Örneğin, elektronik uygulamalarda CVD yöntemiyle elde edilen tek katmanlı yapılar tercih edilirken, tribolojik katkı maddesi olarak kullanılacak h-BN için eksfoliasyon veya seramik reaksiyon yöntemiyle üretilmiş toz formları daha uygundur. Tez kapsamında kullanılacak h-BN'nin morfolojisi, partikül boyutu ve yüzey alanı gibi parametreler 'Materyal ve Metot' kısmında detaylandırılacaktır.

#### 2.2.4. h-BN'in yağlayıcı katkı maddesi olarak kullanımı

Hekzagonal bor nitrür (h-BN), katmanlı kristal yapısı ve olağanüstü termal ile kimyasal kararlılığı sayesinde, modern yağlayıcı sistemlerde katkı maddesi olarak dikkat

çeken malzemelerden biridir. Yağlayıcılık işlevi, esasen kristal yapısındaki altıgen tabakaların birbirine göre kolayca kayabilmesi ile ilişkilidir. Bu yapı, yüzeyler arasında düşük sürtünme katsayısı sağlar ve temas bölgelerinde oluşabilecek aşınmayı önemli ölçüde azaltır. Dolayısıyla h-BN, hem sıvı yağlar hem de gres sistemleri içerisinde katkı maddesi olarak kullanılabilir.

Bu bağlamda, h-BN'in yağlayıcı sistemlerdeki katkı rolü aşağıda detaylı olarak açıklanmaktadır:

### **Yüksek Isı Dayanımı**

h-BN, oksitleyici atmosferlerde yaklaşık 870°C'ye, inert gaz ortamlarında ise 2700°C'yi aşan sıcaklıklarda bile yapısal bütünlüğünü ve yağlayıcılık özelliğini koruyabilmektedir (Liu ve ark. 2020). Bu termal direnç, onu özellikle yüksek sıcaklık altında çalışan sanayi makineleri, türbin yatakları ve otomotiv bileşenlerinde vazgeçilmez bir katkı maddesi haline getirir. Yüksek sıcaklıklarda viskozite kaybına uğrayabilen sıvı yağlayıcıların aksine, h-BN katkısı yağ filminin stabilitesini artırarak koruyucu etkisini sürdürür.

### **Düşük Sürtünme Katsayısı**

h-BN'nin katmanlı yapısı, yüzeyler arası kayma direncini minimize ederek tribolojik açıdan önemli avantajlar sunar. Yapılan çalışmalarda, h-BN katkılı yağlayıcıların sürtünme katsayısını %40'a kadar azaltabildiği ve bu sayede sistemin toplam enerji tüketiminde belirgin azalma sağladığı rapor edilmiştir (Zhang ve ark. 2020). Ayrıca, daha düşük ısı üretimi, daha az termal gerilme ve yağın raf ömrünün uzaması gibi dolaylı faydalar da elde edilmektedir.

### **Kimyasal Kararlılık ve Oksidasyon Direnci**

h-BN, hem asidik hem de bazik ortamlara karşı yüksek direnç gösteren bir seramik yapıya sahiptir. Oksidatif degradasyona karşı dayanıklılığı sayesinde, katkı maddesi olarak kullanıldığında yağın oksidasyon kararlılığını artırmakta, böylece yağ değişim sıklığı azaltılarak bakım maliyetleri düşürülmektedir (Xiao ve ark. 2021). Bu özellik, özellikle ağır hizmet motorları ve zorlu çevre koşullarına maruz kalan uygulamalarda kritik öneme sahiptir.

### **Dispersibilite Sorunu ve Fonksiyonelleştirme Yöntemleri**

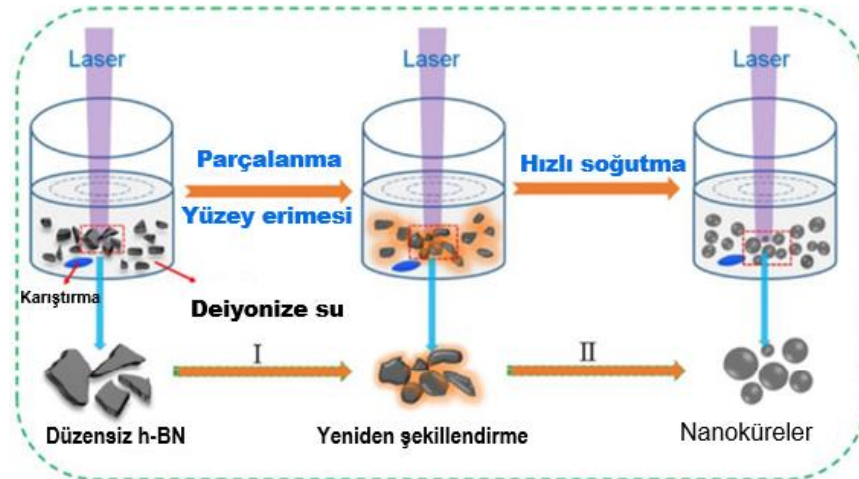
Bununla birlikte, h-BN'nin apolar baz yağlar içinde homojen olarak dağılması (dispersibilitesi) genellikle düşüktür. Bu nedenle, yüzey modifikasyonu yoluyla dispersiyon kararlılığı artırılmakta, böylece uzun süreli performans sağlanmaktadır. En yaygın yüzey fonksiyonelleştirme yöntemleri şunlardır:

- Hidroksilasyon (h-BN–OH): Yüzeyle hidroksil (-OH) grupları eklenerek hidrofilik karakter kazandırılır. Bu, özellikle ester veya alkol bazlı sıvılarda dispersiyon için etkilidir.
- Amin Fonksiyonelleştirme (h-BN–NH<sub>2</sub>): Amin gruplar, polimerik katkılarla reaksiyona girerek stabil hibrit yapılar oluşturabilir.
- Polimer Grafting: RAFT, ATRP veya SET-LRP gibi kontrollü polimerizasyon teknikleri kullanılarak h-BN yüzeyine fonksiyonel polimerler kovalent bağlarla graft edilebilir. Bu sayede hem dispersiyon hem de tribolojik performans eş zamanlı olarak geliştirilebilir (Song ve ark. 2022).

### 2.2.5. h-BN uygulama alanları

Bu özellikler h-BN'yi aşağıdaki yağlayıcı sistemlerde katkı maddesi olarak cazip hale getirmektedir:

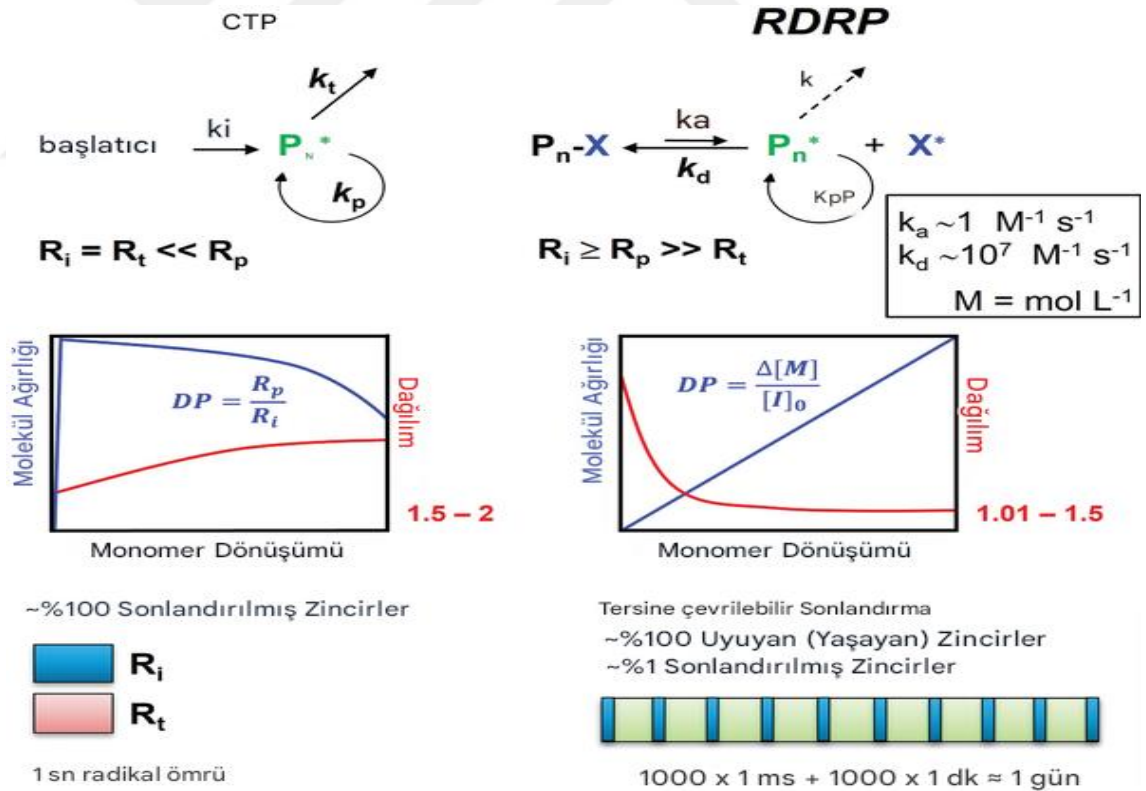
- Motor Yağları: Termal kararlılık ve düşük sürtünme sayesinde motor verimini artırır, yakıt tüketimini azaltır.
- Gresler: Kalın film etkisiyle yüksek basınç altında bile koruyuculuk sağlar.
- Hidrolik Sıvılar: Aşınmayı azaltarak pompa ve valf ömrünü uzatır.
- Kompresör Yağları: Düşük volatilite ve kimyasal kararlılık sayesinde yüksek verim sunar.



Şekil 2.8. h-BN katkıli yağlayıcı sistemlerde tribolojik avantajların şematik gösterimi.

### 2.3. Kontrollü serbest radikal polimerizasyonu.

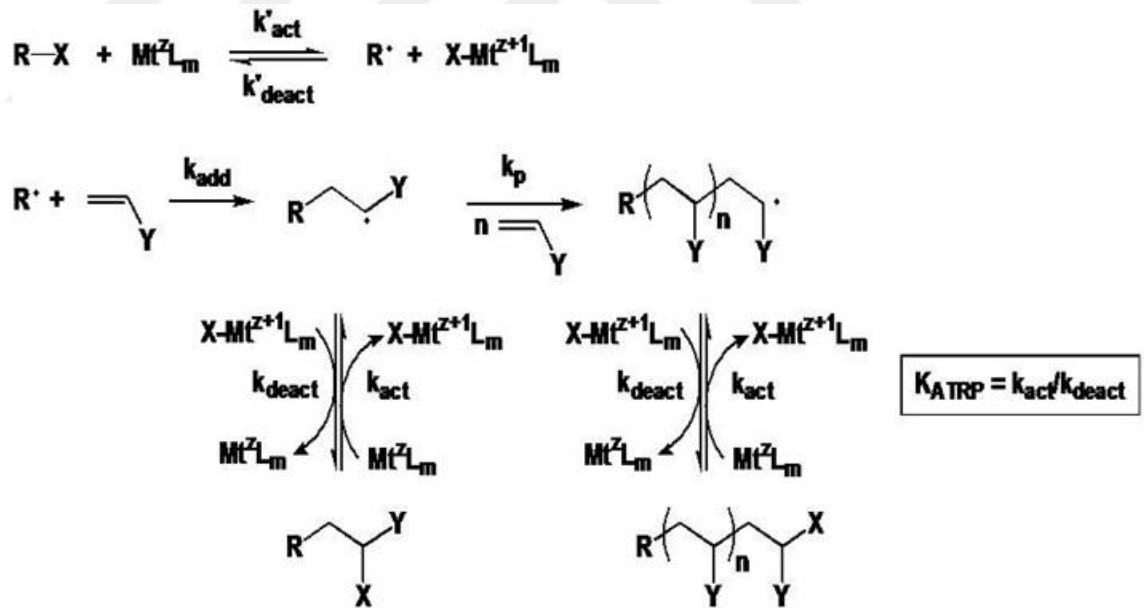
Kontrollü Serbest Radikal Polimerizasyonu (CFRP), polimer sentezinde yüksek düzeyde yapı kontrolü ve fonksiyonellik sağlayan modern bir polimerizasyon tekniğidir. Geleneksel serbest radikal polimerizasyona kıyasla, zincir büyümesini geçici olarak duraklatıp yeniden başlatarak moleküler ağırlığın, dağılımın ve uç grup fonksiyonlarının hassas biçimde kontrol edilmesine olanak tanır. Bu sayede, önceden belirlenmiş özelliklere sahip, iyi tanımlanmış homopolimerler, blok kopolimerler, yıldız yapılar ve yüzey modifikasyonuna uygun fonksiyonel polimerler üretmek mümkün olur. CFRP, vinil monomerlerin geniş bir aralığıyla uyumlu çalışabilir ve düşük sıcaklıklardan yüksek sıcaklıklara (yaklaşık  $-20^{\circ}\text{C}$  ila  $200^{\circ}\text{C}$ ) kadar çeşitli koşullarda uygulanabilir. Ayrıca, suya ve oksijene karşı tolerans göstermesi, hem laboratuvar ölçeğinde hem de endüstriyel üretim süreçlerinde tercih edilmesini sağlamaktadır.



**Şekil 2.9.** CFRP'nin geleneksel serbest radikal polimerizasyona kıyasla zincir kontrol mekanizması. Solda CTP olarak geleneksel radikal polimerizasyonu, sağda RDRP olarak CFRP gösterilmiştir.

CFRP teknikleri üç ana başlık altında incelenir: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP), Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu (SFRP) ve Tersinir Katılma–Ayrılma Zincir Transferi Polimerizasyonu (RAFT). Bu yöntemler, zincir büyümesini kontrol altına alabilmek amacıyla farklı kimyasal stratejiler kullanır ve her biri polimer mimarisi, monomer uyumluluğu ve ortam koşulları açısından belirli avantajlar sunar. Seçilecek yöntem, istenen polimer özelliklerine, kullanılacak monomerin yapısına ve nihai uygulama hedeflerine göre belirlenmelidir.

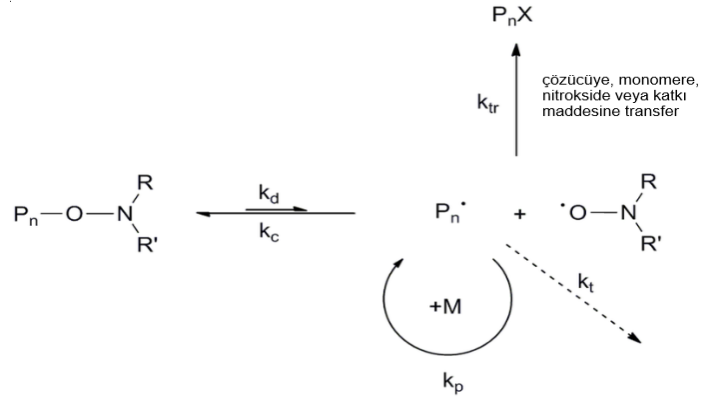
ATRP (Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu), genellikle bir geçiş metali kompleksi (örneğin CuBr/ligand sistemi) yardımıyla polimer zincirinin aktif ucunun oksidatif olarak aktive edilip indirgenerek yeniden pasifleştirildiği, dinamik bir dengeye dayalı polimerizasyon tekniğidir. Bu sistemde, polimer zincirinin büyümesi ve durması arasında hızlı ve tersinir bir geçiş sağlanır. Bu yöntemle düşük polidispersiteye sahip, uç grubu fonksiyonelleştirilebilen ve çeşitli mimarilerde polimerler üretmek mümkündür. ATRP, özellikle yüzey kaplama, nanokompozit üretimi ve akıllı malzeme tasarımı gibi alanlarda yoğun olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.10. ATRP mekanizması ve Cu(I)/Cu(II) redoks döngüsü ile kontrol edilen zincir büyümesi (Matyjaszewski K. 2001).

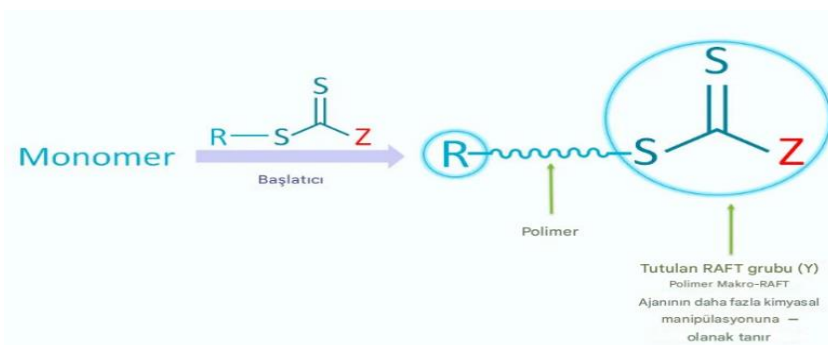
SFRP (Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu), radikal zincir büyümesini kararlı bir serbest radikalın (genellikle bir nitroksit türevi) yardımıyla geçici olarak durdurarak kontrol altına alır. Bu yöntem, özellikle stiren ve benzeri monomerler için uygundur ve yüksek sıcaklıklarda çalışabilir. SFRP'nin en yaygın uygulaması NMP

(Nitroxide-Mediated Polymerization) adı verilen alt yöntemdir. Endüstriyel uygulamalarda sınırlı olmakla birlikte, termal stabilitesi yüksek sistemlerde ve özellikle termoplastik elastomer üretiminde tercih edilmektedir.



**Şekil 2.11.** NMP (Nitroxide-Mediated Polymerization) ile SFRP zincir dengeleme mekanizması (Guégain, E. ve ark. 2015).

RAFT (Tersinir Katılma–Ayrılma Zincir Transferi Polimerizasyonu), tiyokarbamil disülfid veya ditiyoester türevleri gibi transfer ajanları kullanarak, aktif zincir uçlarının sürekli olarak bir denge içerisinde transfer edilmesini sağlar. RAFT mekanizması, radikalın bir polimer zincirinden diğerine geçişini kontrollü biçimde yöneterek, zincirlerin eşzamanlı büyümesini mümkün kılar. RAFT yöntemi, farklı ortamlarda (organik çözücü, su, emülsiyon) çalışabilmesi, geniş monomer uyumluluğu ve düşük sıcaklıkta dahi verimli sonuçlar verebilmesi nedeniyle en esnek CFRP yöntemlerinden biridir. Ayrıca, son ürünün uç gruplarının fonksiyonelleştirilebilir olması, yüzey modifikasyonu ve biyomedikal uygulamalarda bu yöntemi cazip hale getirmektedir.



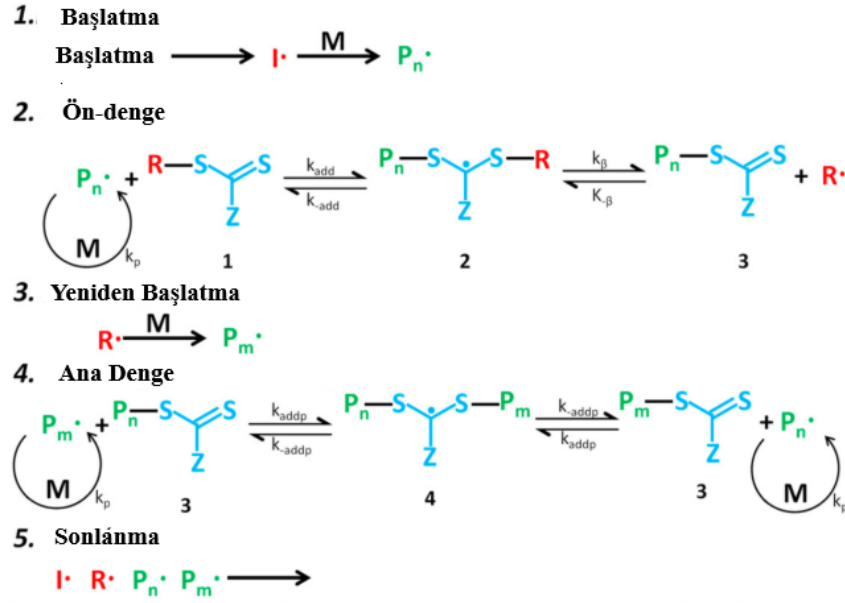
**Şekil 2.12.** RAFT polimerizasyonunun genel mekanizması ve transfer ajanlarıyla denge durumu.

Günümüzde, bu tekniklerin her biri yalnızca geleneksel polimer sentezi değil, aynı zamanda yüzeye özel fonksiyonel kaplamalar, ilaç taşıma sistemleri, fotonik malzemeler, enerji depolama bileşenleri ve tribolojik katkı sistemleri gibi ileri teknoloji uygulamalarda da etkin şekilde kullanılmaktadır. Özellikle RAFT polimerizasyonunun yüzey modifikasyonu ve 2D nanomalzemelerle hibrid yapı üretimi konularında sağladığı kontrol, CFRP tekniklerinin modern malzeme bilimi içindeki önemini daha da artırmaktadır.

### **2.3.1. RAFT polimerizasyonu**

Tersinir Katılma–Ayrılma Zincir Transferi Polimerizasyonu (Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer, RAFT), 1998 yılında Avustralya'daki CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation) tarafından geliştirilmiş olup, kontrollü serbest radikal polimerizasyon (CFRP) teknikleri arasında öne çıkan ve en geniş uygulama alanına sahip yöntemlerden biridir. RAFT, klasik serbest radikal polimerizasyonun basitliğini korurken, zincir uzunluğu, moleküler ağırlık dağılımı, uç grup fonksiyonelliği ve blok kopolimerizasyon gibi parametreler üzerinde yüksek düzeyde kontrol sağlamaktadır.

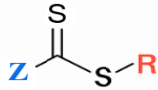
RAFT yöntemiyle elde edilen polimerler, uçlarında reaktif gruplar taşıdıkları için çok bloklü kopolimerler, yıldız polimerler, dallı yapılar ve yüzey fonksiyonelleştirilmiş mimariler üretmeye elverişlidir. Bu da yöntemi; biyomedikal taşıyıcılar, fonksiyonel yüzey kaplamalar, nanokompozitler ve enerji uygulamaları gibi ileri teknoloji alanlarında cazip kılmaktadır.



Şekil 2.13. RAFT polimerizasyonunun genel mekanizması.

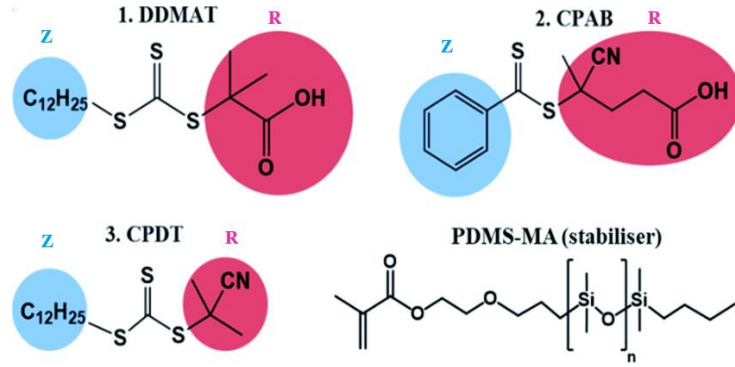
### 2.3.2. RAFT ajanlarının yapısı ve etki mekanizması

RAFT polimerizasyonunun temelinde, RAFT ajanı olarak bilinen ve zincir transfer reaksiyonunu yöneten özel bileşikler yer alır. Bu ajanlar, tipik olarak şu genel yapıya sahiptir:



- Z grubu: RAFT ajanının stabilitesini ve reaktivitesini belirler. Elektron çekici veya verici özellikteki gruplarla değiştirilerek farklı monomerlerle uyum sağlanabilir.
- R grubu: Ayrılabilir bir gruptur ve polimerizasyonun erken safhalarında yeni bir aktif zincir başlatarak zincir büyümesini tetikler.

RAFT ajanları, zincir transfer ajanı (CTA) olarak görev yapar ve aktif zincir uçlarının geçici olarak duraklatılmasını, ardından yeniden aktive edilmesini sağlayan bir denge mekanizması oluşturur. Bu dinamik denge sayesinde tüm zincirler senkronize bir şekilde büyür ve dar polidispersiteye sahip polimerler elde edilir.

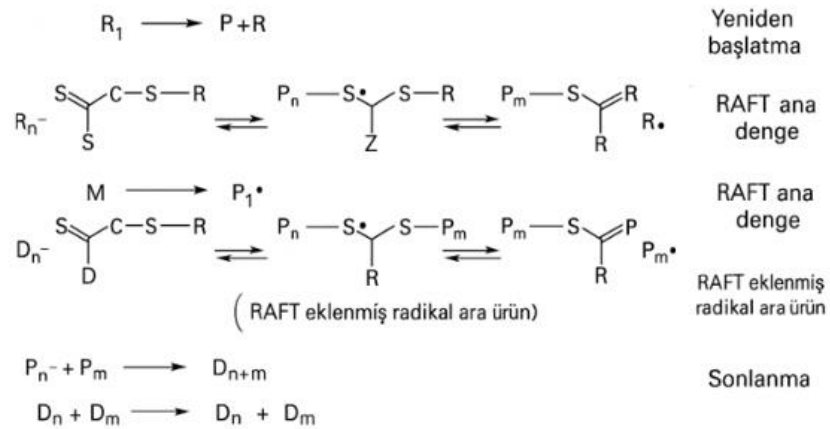


Şekil 2.14. RAFT ajanlarının yapısı ve CTA'nın zincir transfer mekanizmasındaki rolü (Chen L. 2024).

### 2.3.3. RAFT polimerizasyon mekanizması

RAFT mekanizması beş temel aşamadan oluşur (Zhang ve ark. 2015):

1. Başlatma: Geleneksel serbest radikal başlatıcılar (örneğin AIBN), çözültideki monomerleri başlatır ve serbest radikaller üretir ( $P_n^\bullet$ ).
2. Ön Denge: Aktif zincir ucu, RAFT ajanı ile tepkimeye girerek kararlı bir ara ürün oluşturur ve bu ara ürün, ayrılarak yeni bir radikal ( $R^\bullet$ ) açığa çıkarır.
3. Yeniden Başlatma:  $R^\bullet$  radikali yeni bir polimer zinciri başlatır ( $P_m^\bullet$ ).
4. Ana Denge: Mevcut aktif zincir uçları ve RAFT ajanları arasında hızlı ve tersinir bir denge kurulur. Bu denge, zincirlerin eşit hızda büyümesini sağlar.
5. Sonlanma: Polimer zincirleri, RAFT uç gruplarını taşıyarak son ürün haline gelir. Bu zincirler daha sonra reaktif edilerek farklı bloklarla uzatılabilir.

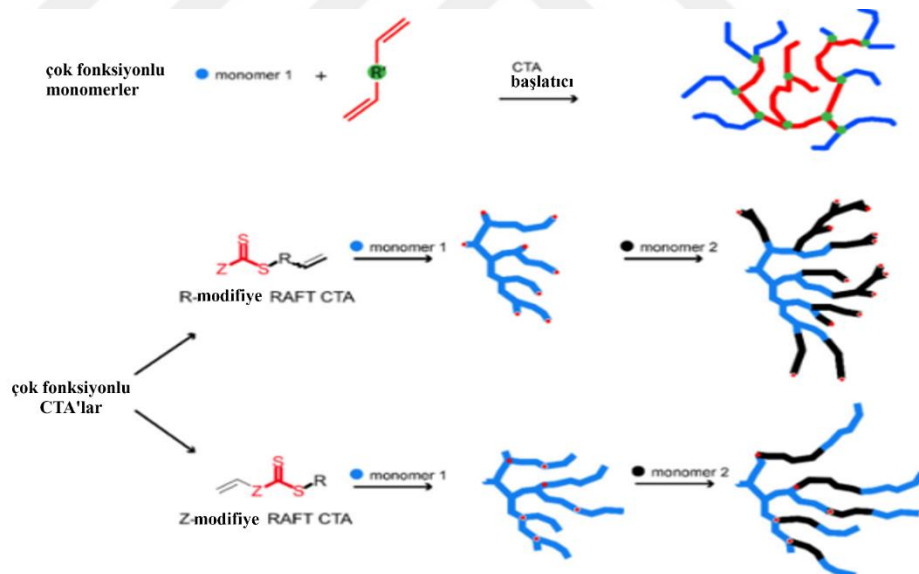


Şekil 2.15. RAFT polimerizasyonunun aşamalı mekanizması.

### 2.3.4. RAFT polimerizasyonunun avantajları

RAFT polimerizasyonu, kontrollü zincir büyümesine dayalı diğer CFRP yöntemlerine kıyasla birçok önemli avantaj sunar:

- Geniş Monomer Uyumluluğu: RAFT yöntemi, akrilat, metakrilat, vinil ester, stiren ve akrilonitril gibi çok çeşitli vinil monomerlerle uyumlu şekilde çalışabilir.
- Çevresel Tolerans: Yöntem, düşük oksijen seviyelerine toleranslıdır ve hem organik çözücülerde hem de sulu sistemlerde etkili sonuçlar verir.
- Fonksiyonel Uç Gruplar: RAFT ajanı sayesinde, polimer zincirlerinin uçlarında fonksiyonel gruplar bulunur ve bu gruplar, çapraz bağlama, yüzey kaplama ya da yeni bloklarla reaksiyon gibi ileri modifikasyonlar için kullanılabilir.
- Ortam Esnekliği: Çözeltide, emülsiyonda, bulk ortamda ve hatta katı yüzeylerde RAFT polimerizasyonu uygulanabilir.
- Blok Kopolimer Üretimi: Mevcut polimer zincirleri üzerine yeni bloklar eklenerek A–B, A–B–A, yıldız, tarak tipi gibi mimariler oluşturmak mümkündür.



Şekil 2.16. RAFT ile çok bloklü kopolimer, yıldız ve tarak tipi polimer mimarilerinin sentezi (Moad G. ve ark. 2012).

### 2.3.5. Uygulama alanları ve güncel gelişmeler

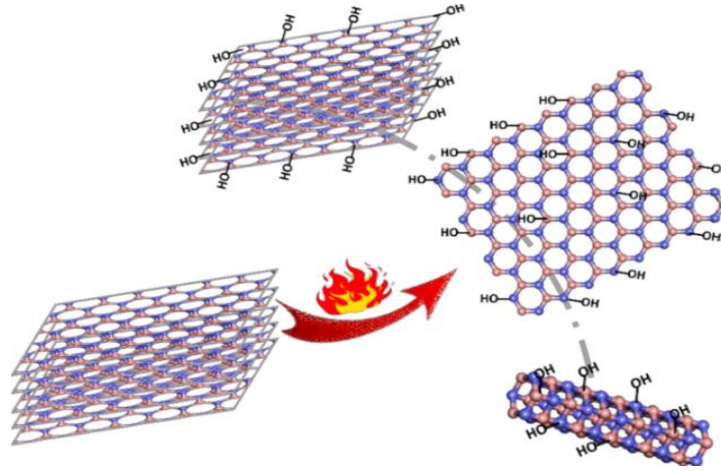
Günümüzde RAFT polimerizasyonu, aşağıdaki alanlarda yoğun şekilde kullanılmaktadır:

- Biyomedikal Taşıyıcı Sistemler: İlaç taşıyıcıları, protein bağlayıcılar ve hedefe yönelik terapi sistemleri.
- Fonksiyonel Kaplamalar: Özellikle yüzey modifikasyonunda, metal ve seramik yüzeylerin uyumluluğunu artırmak için kullanılır.
- 2D Nanomalzemelerle Yüzey Fonksiyonelleştirme: Grafen, h-BN ve MoS<sub>2</sub> gibi nanoyapıların yüzeylerine kovalent olarak bağlanan RAFT polimer zincirleri ile dispersiyon, termal kararlılık ve işlevsellik artırılır.
- Enerji ve Elektronik Uygulamalar: Elektrot malzemeleri, batarya bağlayıcıları ve iletken kopolimerler üretiminde kullanılmaktadır.
- Tribolojik Katkı Maddeleri: Fonksiyonel polimerlerle kaplanmış nanopartiküller, motor yağlarına eklenerek sürtünme azaltıcı ve aşınma önleyici özellikler kazandırır.

Son yıllarda yapılan çalışmalar, RAFT polimerizasyonunun foto-aktive edilebilir varyantları (PET-RAFT), oksijene toleranslı sistemler ve canlı polimerizasyon özelliklerinin mikroakışkan sistemlere entegrasyonu gibi yeni yaklaşımlarla daha da geliştirildiğini göstermektedir. Bu gelişmeler, CFRP'nin gelecekteki potansiyelini daha da artırmaktadır.

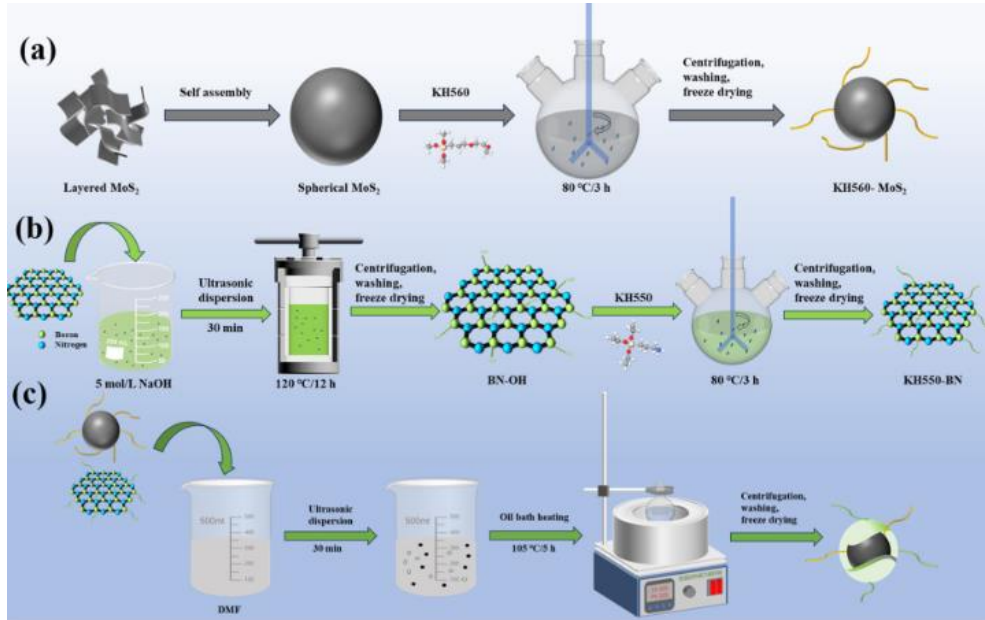
#### 2.4. Literatür Özeti

Hekzagonal bor nitrür (h-BN), özellikle yağlayıcı katkı maddesi olarak gösterdiği üstün ısı kararlılık, kimyasal inertlik ve iki boyutlu tabakalı yapısıyla son yıllarda birçok araştırmanın odak noktasında yer almaktadır. Ancak, h-BN'nin düşük yüzey enerjisi ve hidrofilik karakteri, özellikle apolar ortamlardaki dispersiyon kararlılığını olumsuz etkileyerek pratik uygulamalarını sınırlamaktadır. Bu nedenle, yüzey fonksiyonlandırma ve dispersiyon kararlılığı üzerine yapılan güncel çalışmalar, h-BN'nin fonksiyonel kullanımını artırmaya yönelik önemli stratejiler sunmaktadır.



Şekil 2.17. Grafen Oksit'in İndirgenmesi ve Yapısal Değişimi (Sun ve ark. 2020).

Sun ve ark. (2020), indirgeme temelli bir aktivasyon yöntemiyle h-BN nanosheet'lerin kovalent fonksiyonlandırılmasını başarıyla gerçekleştirmiştir. Bu yöntem sayesinde h-BN yüzeyine organik fonksiyonel grupların doğrudan bağlanması sağlanmış ve yüzey enerjisi modifiye edilerek dispersiyon kararlılığı artırılmıştır. Çalışma, kimyasal olarak inert olan h-BN yüzeyinin kontrollü biçimde reaktif hale getirilebileceğini göstererek, fonksiyonel nanomalzeme tasarımı için yeni bir yol haritası sunmuştur.

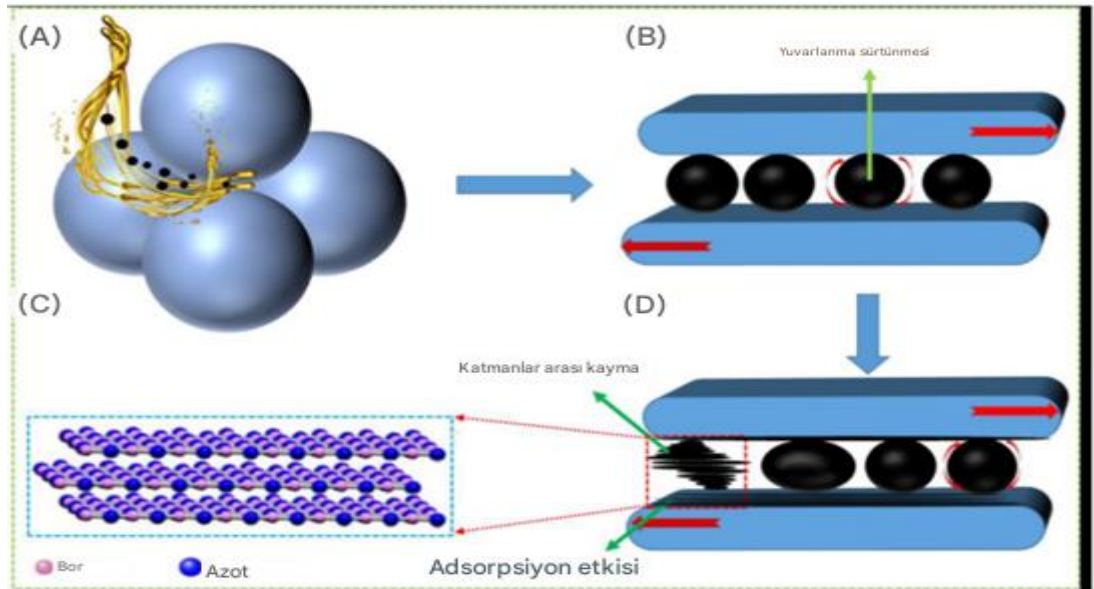


Şekil 2.18. h-BN ve MoS<sub>2</sub> nanoparçacıklarının silan ajanları ile yüzey modifikasyonu ve hibrit yapı oluşturma süreci (Zhao ve ark. 2021).

Wang ve ark. (2021) ise, silan bağlayıcı ajanlar ile modifiye edilen h-BN'nin tribolojik performansını değerlendirmiştir. Silanizasyon işlemiyle birlikte, h-BN nanosheet'lerinin baz yağ ortamlarında daha iyi dağıldığı ve yüzeylerle daha etkin etkileşim kurduğu görülmüştür. Bu sayede sürtünme katsayısında ve aşınma oranında kayda değer azalmalar sağlanmıştır. Çalışma, yüzey modifikasyonu ile h-BN'nin ağır hizmet yağlayıcılarında etkin bir katkı maddesi olarak işlevselleştirilebileceğini ortaya koymaktadır.

Ashraf ve ark. (2022), nano-katkıların yağlayıcılardaki dispersiyon kararlılığını etkileyen temel mekanizmaları kapsamlı şekilde analiz etmiş ve van der Waals kuvvetleri, elektrostatik itmeler ve sterik engellemelerin bu süreçteki rolünü açıklamıştır. Ayrıca, flokülasyon ve çökelmenin önlenmesi amacıyla geliştirilen yüzey mühendisliği stratejilerinin, özellikle 2D malzemeler için büyük önem taşıdığı vurgulanmıştır. Bu çalışma, katkı maddesi stabilitesine dair teorik arka planı güçlendirmektedir.

Liu ve ark. (2021), fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiş h-BN katkılı PAO bazlı yağların MoN kaplamalarla olan tribolojik etkileşimini değerlendirmiştir. Fonksiyonlandırılmış h-BN'nin,  $Si_3N_4$  bilyelerle yapılan testlerde düşük sürtünme ve aşınma değerleri sergilediği belirtilmiştir. Bu sonuçlar, katkının dispersiyon kararlılığının ve yüzey etkileşiminin artırılmasıyla daha yüksek tribolojik performans elde edilebileceğini doğrulamaktadır.



**Şekil 2.19.** Pebax ile fonksiyonel hale getirilmiş h-BN nanosferlerinin sürtünme katsayısı (COF) ve aşınma derinliği üzerindeki etkisi (Wei Li ve ark. 2023).

Joni ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada, bead milling yöntemiyle h-BN nanoparçacıklarının yüzey fonksiyonlandırılması gerçekleştirilmiş, kullanılan dispersiyon ajanlarının ve mekanik öğütme parametrelerinin partikül boyutunu azaltarak yüzey aktivitesini artırdığı gösterilmiştir. Bu yöntem, büyük ölçekli üretimlerde düşük maliyetli ve etkili bir yüzey modifikasyon stratejisi olarak dikkat çekmektedir.

Sheng ve ark. (2019), h-BN yüzeyine kontrollü polimer fırçalarının graflanması yoluyla elde edilen nanokompozitlerin özelliklerini incelemiştir. Bu yapılar, biyomedikal taşıyıcı sistemler ve optoelektronik cihazlar gibi alanlarda yüzey-hacim etkileşimlerini optimize edebilmekte; ayrıca, kimyasal işlevsellik açısından büyük avantajlar sağlamaktadır. Bu yaklaşım, polimer-tabanlı yüzey modifikasyonunun h-BN'nin yeni uygulama alanlarına entegrasyonunu mümkün kıldığını göstermiştir.

Weng ve ark. (2016), fonksiyonlandırılmış h-BN nanomalzemelerin elektronik, kataliz, biyomedikal ve enerji gibi çok çeşitli alanlardaki performanslarını kapsamlı şekilde değerlendirmiştir. Yüzey modifikasyonunun, bu nanomalzemelerin kimyasal, mekanik ve elektriksel özelliklerini nasıl etkilediği üzerine yapılan derinlemesine analiz, disiplinler arası uygulamalara zemin hazırlamaktadır.

A. Nugroho ve arkadaşları (2024), biyolubrikantların sürdürülebilirlik açısından taşıdığı önemi bibliyometrik bir yaklaşımla incelemiş ve bitkisel yağ kökenli sistemlerin modifikasyon potansiyeline dikkat çekmiştir. Bu çalışma, yenilenebilir kaynaklara dayalı yağlayıcı sistemlerin, fonksiyonel katkılarla daha performanslı hale getirilebileceğini öne sürmüştür.

Lugt (2016), modern gres teknolojisindeki gelişmeleri değerlendirerek, yeni nesil katkı maddelerinin ve kalınlaştırıcı ajanların düşük sıcaklık dayanımı ve su toleransı gibi performans kriterlerine etkilerini açıklamıştır. Bu değerlendirme, yağlayıcı sistemlerin fonksiyonel yapı taşlarını anlamak açısından önemlidir.

Stefan-Henningsen ve arkadaşları (2025), grafen katkılı gres sistemlerinde tribolojik performans iyileştirmelerine odaklanarak, iki boyutlu malzemelerin sürtünme azaltıcı potansiyelini detaylı biçimde incelemiştir. Bu bağlamda, h-BN benzeri yapıların da benzer etkiler sunabileceği sonucuna varılabilir.

Li ve ark. (2022), aşırı basınç ve aşınma önleyici katkı sistemlerinin yüzeyde koruyucu film oluşturma ve tribokimyasal reaksiyonları yönlendirme mekanizmalarını derleyerek, yenilikçi katkı stratejilerine yön vermektedir.

Holmberg ve Erdemir (2017), tribolojinin enerji verimliliği ve çevresel etkiler üzerindeki rolünü vurgulayarak, doğru yağlayıcı sistem seçiminin ekonomik ve ekolojik faydalarını ön plana çıkarmıştır.

Kumari ve arkadaşları (2015), alkil zincirlerle modifiye edilmiş h-BN nanoparçacıklarının, yağ içinde daha iyi dispersiyon gösterdiğini ve böylece sürtünme ile aşınmayı belirgin şekilde azalttığını ortaya koymuştur. Bu tür yüzey modifikasyonları, h-BN'nin yağlayıcı katkı maddesi olarak işlevselliğini önemli ölçüde artırmaktadır.

Roy ve arkadaşları (2021), iki boyutlu h-BN'nin malzeme mühendisliğindeki çok yönlü uygulamalarını özetleyerek, yapısal modifikasyonun bu malzemeyi tribolojik, elektronik ve termal sistemlerde nasıl daha etkin hale getirebileceğini açıklamıştır.

Berman, Erdemir ve Sumant (2018), süperyağlayıcılık konseptini değerlendirerek, h-BN'nin atomik düzeyde düzgün yüzeyleri sayesinde ultra düşük sürtünme potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir. Bu yönüyle, h-BN geleceğin nanotribolojik sistemleri için stratejik bir malzeme olarak öne çıkmaktadır.

Kostoglou ve ark. (2015) ve Murray ve ark. (2018) gibi çalışmalar, h-BN'nin termal ve kimyasal stabilitesini deneysel olarak ortaya koyarak, bu malzemenin zorlu çevre koşullarına dayanıklılığını desteklemiştir.

Gautam ve Chelliah (2021), eksfoliasyon ve yüzey fonksiyonlandırma yöntemlerini karşılaştırmalı olarak inceleyerek, h-BN'nin fonksiyonel özelliklerinin artırılmasında hangi stratejilerin etkili olduğunu ortaya koymuştur.

Mi ve arkadaşları (2019), plazma ile yüzey modifiye edilmiş h-BN nanosheet'lerinin nanokompozitlerde ısı iletkenliğini artırmada etkili olduğunu göstermiştir. Bu yönüyle h-BN, yalnızca tribolojik değil, termal yönetim uygulamalarında da kritik rol oynamaktadır.

Wang ve arkadaşları (2019), kovalent fonksiyonlandırılmış h-BN'nin baz yağ ortamında dağılımını ve tribolojik performansını deneysel olarak değerlendirerek, yüzey modifikasyonunun katkı etkinliği üzerindeki doğrudan etkisini gözler önüne sermiştir.

Yukarıda özetlenen literatür çalışmaları, h-BN'nin yüzey modifikasyonu yoluyla dispersiyon kabiliyeti ve tribolojik performansının artırılabilirliğini ortaya koymaktadır. Ancak mevcut çalışmaların birçoğu ya yalnızca tribolojik testlere odaklanmış ya da yüzey modifikasyonunu sınırlı kimyasal yöntemlerle ele almıştır. Bu tez çalışmasında ise Bölüm 2.5'te detaylandırıldığı gibi h-BN yüzeylerinin kontrollü serbest radikal polimerizasyonu (CFRP) ile polimerik olarak fonksiyonlandırılması hedeflenmektedir. Bu yaklaşım, yüzey özelliklerinin moleküler düzeyde özelleştirilmesine ve uzun süreli dispersiyon

kararlılığına olanak tanımaktadır. Tez çalışması, özellikle yağlayıcı ortamda dispersiyon davranışının yapısal ve kimyasal parametrelerle nasıl ilişkilendirilebileceğini anlamayı amaçlamakta; böylece fonksiyonel h-BN katkılarının daha öngörülebilir ve optimize edilebilir şekilde tasarlanmasına katkı sunmaktadır.



## 2.5. Problemin Tanımı ve Tezin Amacı

Hekzagonal bor nitrür (h-BN), katmanlı yapısı, yüksek ısı kararlılığı ve kimyasal inertliği nedeniyle yağlayıcı katkı maddesi olarak büyük potansiyele sahip iki boyutlu (2D) bir malzemedir. Ancak bu potansiyele rağmen, h-BN'nin pratik uygulamalardaki kullanımı, özellikle apolar yağ ortamlarında düşük dispersiyon kararlılığı ve sınırlı yüzey etkileşimi nedeniyle kısıtlıdır. h-BN partikülleri, yağ ortamında zamanla çökme eğilimi gösterir ve bu durum yağlayıcının performansını düşürürken, homojen dağılım gerektiren sistemlerde arızalara neden olabilmektedir.

Bu sorunun üstesinden gelmek için h-BN yüzeyinin kimyasal olarak işlevselleştirilmesi ve uygun polimerik yapılarla modifiye edilmesi gereklidir. Ancak geleneksel modifikasyon yöntemleri, yeterli fonksiyonellik, kontrollü polimer zincir uzunluğu veya homojen yüzey kaplama sağlayamayabilir. Bu noktada, kontrollü serbest radikal polimerizasyon (CFRP) teknikleri, özellikle RAFT (Tersinir Katılma–Ayrılma Zincir Transferi) polimerizasyonu, h-BN gibi yüzeylerin moleküler düzeyde işlevselleştirilmesinde güçlü bir araç olarak öne çıkmaktadır.

Bu tezin temel amacı, RAFT (Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer) polimerizasyon tekniği ile sentezlenen fonksiyonel homopolimerler kullanılarak hekzagonal bor nitrür (h-BN) yüzeylerinin kovalent olarak modifiye edilmesi ve bu yüzey modifikasyonunun, h-BN'in yağlayıcı ortamlar içerisindeki dispersiyon kararlılığı üzerindeki etkilerinin sistematik olarak araştırılmasıdır. Literatürde 2D malzemelerin yağlayıcı katkı maddesi olarak kullanımı giderek artmakla birlikte, bu tür malzemelerin dispersibilite problemleri hâlâ temel bir sınırlayıcı unsur olarak öne çıkmaktadır. Özellikle apolar yağlarda düşük yüzey enerjisi farkı nedeniyle ortaya çıkan çökme eğilimi, h-BN gibi katkıların pratik uygulamalarda etkinliğini azaltmaktadır.

Bu çalışma kapsamında:

- **Fonksiyonel gruplarla sonlandırılmış metakrilat türevlerinin** sentetik olarak hazırlanması ve RAFT polimerizasyonu yoluyla monomer düzeyinde kontrol sağlanarak homopolimerlerin elde edilmesi,
- Bu homopolimerlerin uçlarında yer alan karboksil grupları üzerinden, **hidroksillenmiş h-BN yüzeylerine esterleşme reaksiyonlarıyla kovalent bağlanması,**

- Yüzey modifikasyonunun h-BN'in morfolojisi, kimyasal bileşimi ve termal özellikleri üzerindeki etkilerinin **FTIR, NMR, TGA, UV-vis ve GPC** gibi gelişmiş karakterizasyon teknikleri ile belirlenmesi,
- Fonksiyonel polimer kaplı h-BN nanoyapılarının **yağlayıcı ortamda (örneğin castor yağı gibi viskoz baz yağlarda)** dispersiyon kararlılığının zamana bağlı olarak UV-vis absorban ölçümleriyle değerlendirilmesi,

amaçlanmaktadır.

Bu yaklaşım sayesinde, hem h-BN gibi fonksiyonel 2D malzemelerin yüzey kimyasına yönelik yeni bir modifikasyon stratejisi geliştirilecek hem de bu yüzey mühendisliği yönteminin, tribolojik katkı sistemlerinde kullanım potansiyeli ortaya konacaktır. Ayrıca, kontrollü polimerizasyon tekniklerinin yüzey modifikasyonundaki avantajlarının ortaya konulması ile birlikte, dispersiyon stabilitesini iyileştirme konusunda **moleküler tasarım düzeyinde çözümler** sunulması hedeflenmektedir.

Sonuç olarak bu tez, hem polimer kimyası hem de yüzey mühendisliği disiplinlerinin kesişiminde yer alarak, **yüksek sıcaklık ve zorlu koşullarda çalışabilecek, dispersiyon kararlılığı yüksek nanomalzeme katkılarının** geliştirilmesine katkı sağlamayı amaçlamaktadır. Elde edilen bulguların, hem bilimsel literatüre katkı sağlaması hem de endüstriyel yağlayıcı formülasyonlarının iyileştirilmesine yönelik potansiyel sunması beklenmektedir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan kimyasallar

h-BN nanoparçacığı (%99,85 saflık, NG04CO0302) Nanografi firmasından temin edilmiştir. Sodyum hidroksit (NaOH,  $\geq$ %98), 2-hidroksietil metakrilat (HEMA, %99,0), pentanoik asit (%99,0), laurik asit (%99,0), palmitik asit (%98,0), 4-dimetilaminopiridin (DMAP, %99,0), dösikloheksilkarbodiimid (DCC, %99,0), 4-siyano-4-((dodesilsülfaniltiyokarbonylsülfonil)sülfanil)pentanoik asit (CDP, %97,0), azobisisobütironitril (AIBN, %98,0), tetrahidrofuran (THF, %99,0), aseton (%99,5), diklorometan (DCM, %99,9), etil asetat (%99,5) ve susuz sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, %99,0) Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Doymuş sodyum bikarbonat çözeltisi (NaHCO<sub>3</sub>, %99,7) Emirkimya tarafından tedarik edilmiştir. Yıkama ve ayırma işlemleri için deiyonize ve distile su ile tuzlu su çözeltileri kullanılmıştır. Tüm kimyasallar ilave saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

#### 3.2. Kullanılan cihazlar

*Raman Spektroskopisi:* Raman titreşim spektrumları, 532 nm uyarma lazerine sahip Renishaw inVia konfokal Raman mikroskobu ile elde edilmiştir. Lazer gücü örnek üzerinde 2,5 mW olarak ayarlanmış, böylece ısıl bozunma engellenmiştir. Yaklaşık 1 µm uzaysal çözünürlük sağlayan 100x objektif mercek kullanılmıştır. Termoelektrik soğutmalı CCD dedektör ve 1200 çizgi/mm'lik kırınım ızgarasıyla spektral çözünürlük  $\sim 1-2 \text{ cm}^{-1}$  olarak sağlanmıştır. Ölçümler ortam koşullarında geriye saçılma geometrisinde yapılmış, her spektrum 10 saniyelik süreyle ve 2 tarama ortalaması alınarak elde edilmiştir.

*X-Işını Difraksiyonu (XRD):* XRD desenleri, Cu K $\alpha$  radyasyon kaynağı ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) ile donatılmış PANalytical EMPYREAN difraktometre kullanılarak elde edilmiştir. Cihaz 45 kV ve 40 mA'de çalıştırılmıştır. Ölçümler  $\theta-2\theta$  geometrisinde,  $2\theta$  aralığı  $3-90^\circ$  olacak şekilde,  $0.01^\circ$  adım büyüklüğü ve  $0.5^\circ/\text{dak}$  tarama hızıyla yapılmıştır. Faz tanımlamaları ICDD PDF-4+ veri tabanı ile karşılaştırılarak yapılmıştır.

*Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR):* FTIR spektrumları, elmas ATR aksesuarı ve DTGS dedektörle donatılmış Thermo Scientific Nicolet iS20 spektrometresi ile kaydedilmiştir. Spektrumlar  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  aralığında,  $4 \text{ cm}^{-1}$

çözünürlükle ve örnek başına 32 tarama ortalaması ile elde edilmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında, ek bir örnek hazırlığı yapılmaksızın gerçekleştirilmiştir.

*Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC):* Moleküler ağırlık dağılımları, diferansiyel kırılma indeksi (RI) dedektörü ve üç ViscoGEL SEC kolon (G2000H HR, G3000H HR, G4000H HR) içeren Viscotek GPCmax Auto Sampler sistemi ile belirlenmiştir. Taşıyıcı faz olarak THF kullanılmış, akış hızı 1,0 mL/dk, sıcaklık ise 30 °C olarak ayarlanmıştır. Kalibrasyon; 2.500 Da, 5.870 Da, 13.100 Da, 29.100 Da, 63.700 Da, 102.000 Da, 164.000 Da ve 395.000 Da moleküler ağırlıklara sahip polistiren standartları kullanılarak yapılmıştır. Polimer örnekleri THF içinde çözülüp 0,2 µm PTFE membran filtreden süzülüş ve otomatik olarak sisteme enjekte edilmiştir. Veriler Viscotek Omni SEC Omni 01 yazılımı ile işlenmiştir.

*Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi:* <sup>1</sup>H NMR spektrumları, CDCl<sub>3</sub> çözücüsü ve iç standart olarak TMS kullanılarak, Bruker Avance III 400 MHz NMR spektrometresi ile kaydedilmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır. Kimyasal kaymalar (δ) ppm cinsinden, bağlanma sabitleri (J) Hz cinsinden raporlanmıştır. Verilerin edinimi ve işlenmesi Bruker TopSpin yazılımı ile gerçekleştirilmiştir.

*UV-Vis-NIR Spektroskopisi:* UV-Vis-NIR absorpsiyon spektrumları, UV-Vis bölgesi için PMT dedektör ve NIR bölgesi için InGaAs ile PbS dedektörleri içeren Shimadzu UV-3600 Plus spektrofotometre ile alınmıştır. Ölçümler 200–800 nm dalga boyu aralığında, hızlı tarama modunda ve 1 nm spektral bant genişliğinde yapılmıştır. Tüm örnekler 1 cm yol uzunluğuna sahip kuvars küvetler kullanılarak oda sıcaklığında ölçülmüştür.

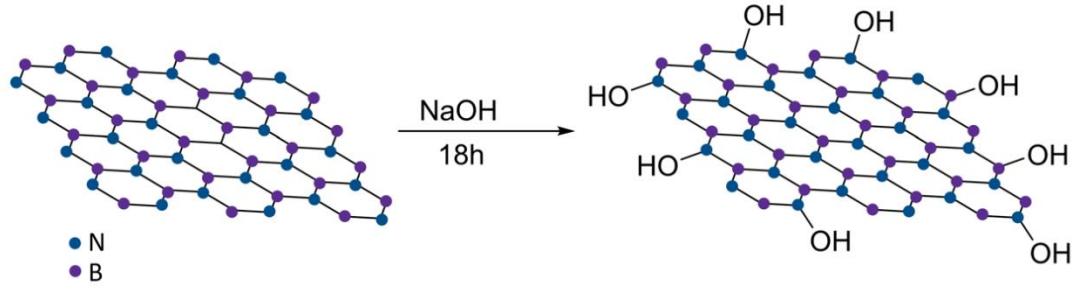
*Veri İşleme:* Tüm spektroskopik, kromatografik ve difraksiyon verileri OriginPro 2019b yazılımı ile işlenmiş, analiz edilmiş ve çizilmiştir.

### 3.3. h-BN'nin yüzey modifikasyonu

h-BN bor nitrür parçacıkları, yüzeylerine hidroksil grupları kazandırmak ve böylece reaktivitesini artırmak amacıyla 5 M sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi içinde 130 °C'de 18 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu yüzey işlemi, saf h-BN'nin doğası gereği fonksiyonel grup sayısının düşük olması nedeniyle gereklidir; çünkü bu durum sonraki kimyasal modifikasyonları sınırlandırmaktadır.

Alkali işlem sonrasında, parçacıklar nötr pH elde edilene kadar deiyonize su ile iyice yıkanmış, ardından filtrelenerek toplanmış ve 40 °C'de vakum etüvünde

kurutulmuştur. Yüzey modifikasyonu prosedürünün genel şematik gösterimi Şekil 20’de verilmiştir.



**Şekil 3.1.** h-BN bor nitür nanosheet'lerinin hidroksilasyonu.

Saf h-BN, yüzeye hidroksil (-OH) fonksiyonel gruplarını kazandırmak için 18 saat boyunca sulu NaOH çözeltisiyle işlenmiştir. Elde edilen hidroksillenmiş h-BN (h-BN-OH), sonraki kovalent grafting reaksiyonları için reaktif bölgeler sağlar.

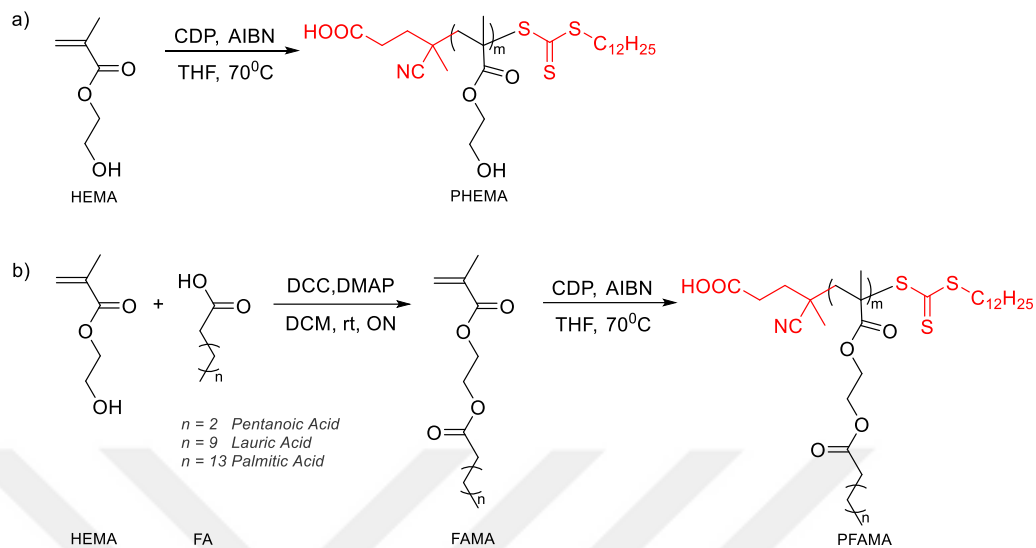
### 3.4. Yağ Asidi Tabanlı Metakrilat Monomerlerinin (FAMA) Sentezi

Pentanoik asit metakrilat (PEMA), laurik asit metakrilat (LAMA) ve palmitik asit metakrilat (PAMA) dahil olmak üzere yağ asidi türevli metakrilat monomerleri esterleşme reaksiyonu yoluyla sentezlenmiştir. Temsili bir prosedürde, pentanoik asit (19 mmol, 1.94 g) ve 4-dimetilaminopiridin (DMAP, 3.8 mmol, 0.46 g), manyetik karıştırıcıyla 250 mL’lik çift boyunlu yuvarlak tabanlı bir balonda, 50 mL susuz diklorometan (DCM) içinde çözülmüştür.

Ayrı bir kapta, disikloheksilkarbodiimit (DCC, 41.8 mmol, 8.62 g) az miktarda DCM içinde çözülmüş, ardından 2-hidroksietil metakrilat (HEMA, 38 mmol, 4.95 g) ilave edilmiştir. Bu çözeltisi, buz-su banyosunda sıcaklık kontrolü sağlanarak 30 dakika boyunca damla damla ilk karışıma eklenmiştir. Ekleme tamamlandıktan sonra soğutma banyosu kaldırılmış ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında gece boyunca karıştırılmıştır.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım filtre edilerek disikloheksilüre (DCU) uzaklaştırılmıştır. Filtrat sırasıyla distile su (80 mL), doymuş sodyum bikarbonat çözeltisi (4 × 120 mL) ve tuzlu su (2 × 100 mL) ile yıkanmıştır. Organik faz susuz sodyum sülfatla kurutulmuş ve rotary evaporatör ile vakum altında deriştirilmiştir. Ham ürün 40 °C’de vakum altında 24 saat daha kurutulmuştur. Nihai verim %75 (14.25 mmol, 3.05 g) olarak

elde edilmiştir. Aynı prosedür, karşılık gelen yağ asitleri kullanılarak LAMA ve PAMA sentezleri için de uygulanmıştır. Genel sentez rotası Şekil 3.2’de gösterilmektedir.



**Şekil 3.2.** RAFT polimerizasyonu ile karboksil uca sahip polimerlerin sentez rotası. (a) CDP zincir transfer ajanı kullanılarak HEMA'nın doğrudan RAFT polimerizasyonu sonucunda karboksil uca sahip PHEMA elde edilir. (b) HEMA'nın pentanoik (n = 2), laurik (n = 9) veya palmitik asit (n = 13) ile esterleşmesiyle yağ asidi tabanlı metakrilat monomerlerinin (FAMA) sentezi gerçekleştirilir. Ardından RAFT polimerizasyonu ile karboksil uçlu PFAMA tipi polimerler elde edilir.

### 3.5. PHEMA/PFAMA'nın RAFT Polimerizasyonu ile Sentezi.

Temsili bir uygulamada, pentanoik asit metakrilatın (PEMA) RAFT polimerizasyonu şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Bir 25 mL'lik yuvarlak tabanlı balon içerisine PEMA (15 mmol, 3.395 g), 4-siyano-4-((dodesilsülfaniltiyokarbonylsülfonil)sülfanil)pentanoik asit (CDP, 1 mmol, 270.4 mg), azobisisobütironitril (AIBN, 0.2 mmol, 32.84 mg) ve 10 mL tetrahidrofuran (THF) eklenmiştir. Karışım üç kez dondurma–vakum–erime (freeze–pump–thaw) döngüsünden geçirilerek gazdan arındırılmış ve ardından inert atmosfer sağlamak amacıyla nitrojen gazı ile doldurulmuştur.

Balon, önceden ısıtılmış 70 °C'lik yağ banyosuna yerleştirilmiş ve reaksiyon gece boyunca karıştırılarak sürdürülmüştür. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım buz-su banyosunda soğutulmuş ve elde edilen ham polimer, asetonla çözülüp 1:1 (v/v) hekzan ve etil asetat karışımı içine en az üç kez çökeltme işlemi ile saflaştırılmıştır. Nihai ürün,

40 °C’de vakum altında kurutulmuş ve sarımsı, yapışkan bir polimer olarak elde edilmiştir.

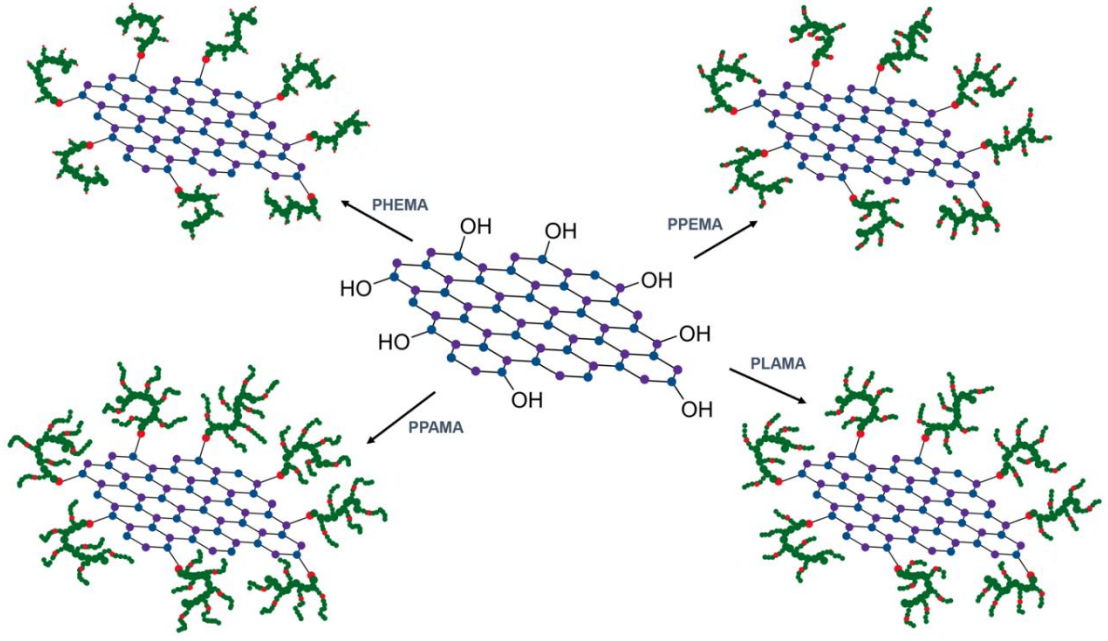
Laurik asit metakrilat (LAMA), palmitik asit metakrilat (PAMA) ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) gibi diğer metakrilat monomerleri de benzer koşullar altında polimerize edilmiştir. Şekil 3.2’de polimerizasyon yöntemi gösterilmiştir

### 3.6. Fonksiyonelleştirilmiş h-BN’ye Polimer Graftlama (Esterleşme Yoluyla)

RAFT polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerin hidroksillenmiş h-BN yüzeyine kovalent bağlanması esterleşme reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. RAFT polimerizasyonunda zincir transfer ajanı olarak 4-siyano-4-((dodesilsülfaniltiyokarbonsülfonil)sülfanil)pentanoik asit (CDP) kullanıldığından, elde edilen polimerler terminal karboksilik asit (-COOH) gruplarına sahiptir. Bu -COOH grupları, alkali işleme h-BN yüzeyine kazandırılan hidroksil gruplarıyla kolayca reaksiyona girerek kovalent ester bağları oluşturur.

Bu bağlama reaksiyonu, yağ asidi tabanlı metakrilat monomerlerinin sentezinde kullanılan esterleşme koşulları altında gerçekleştirilmiştir (bkz. Bölüm 2.4). Kısaca, hidroksillenmiş h-BN parçacıkları, polimer ve katalitik miktarda DMAP içeren susuz DCM içinde disperse edilmiştir. Karboksil gruplarını aktive etmek için DCC ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı, inert atmosferde 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra ürün filtrelenmiş, reaktif kalıntılarının uzaklaştırılması için DCM ve etanol ile iyice yıkanmış ve ardından 40 °C’de vakum etüvünde kurutulmuştur. Genel grafting stratejisi Şekil 3.3’de şematik olarak sunulmuştur.

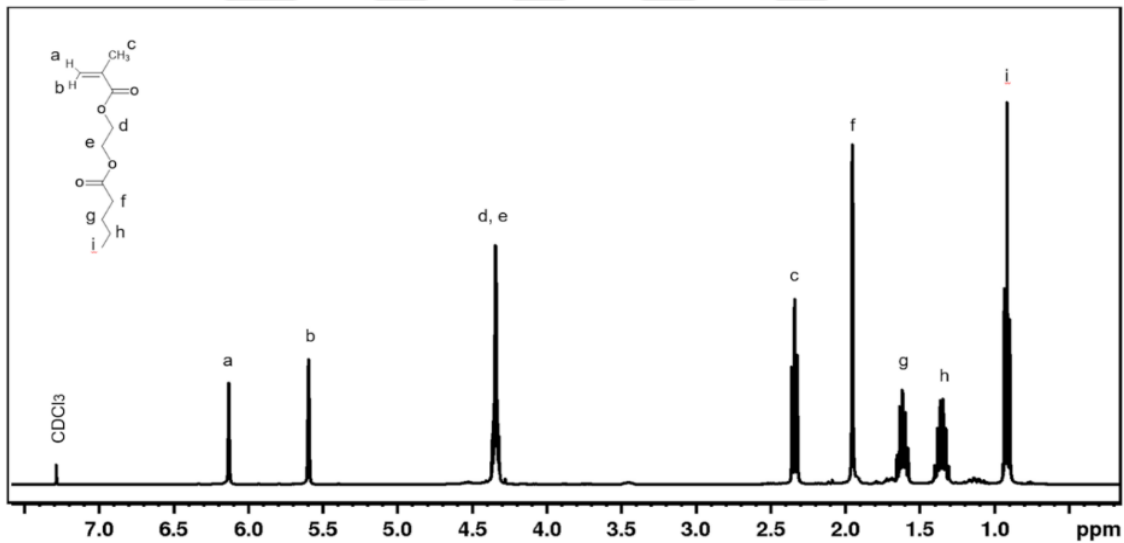


Şekil 3.4 RAFT türevi homopolimerlerin (PHEMA, PPEMA, PLAMA, PPAMA) esterleşme yoluyla hidroksillenmiş h-BN nanosheet'lerine kovalent grafting işleminin şematik gösterimi.

## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. <sup>1</sup>H-NMR ile PEMA Monomerinin Karakterizasyonu

Pentanoik asidin 2-hidroksietil metakrilat ile esterleşmesi yoluyla sentezlenen PEMA monomerinin kimyasal yapısı, Şekil 4.1’de gösterildiği üzere <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ile doğrulanmıştır. Spektrumda, terminal metakrilat grubunun varlığını doğrulayan, her biri 1H’a karşılık gelen δ 6.10 ve 5.60 ppm’de iki karakteristik vinil proton sinyali (a, b) gözlemlenmiştir. δ 2.35 ppm’deki singlet sinyali (c, 3H), karbonile bitişik metil grubuna karşılık gelmektedir. Ester metilen protonları (d, e), toplamda 4H olacak şekilde δ 4.45–4.30 ppm aralığında yer almıştır. Alifatik pentanoat yan zincirine ait sinyaller ise sırasıyla δ 2.05 (f, 2H), 1.55 (g, 2H), 1.25 (h, 2H) ve 0.90 ppm (i, 3H) değerlerinde gözlemlenmiştir. Kimyasal kaymalar ve integral değerleri önerilen yapıyla tamamen uyumludur ve PEMA’nın başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve yüksek saflıkta olduğunu doğrulamaktadır.

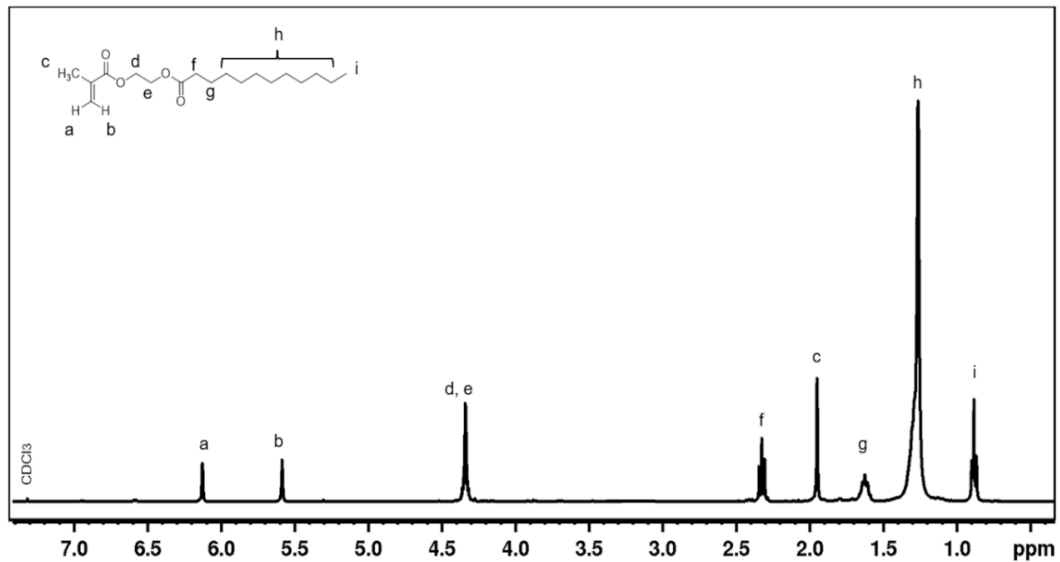


**Şekil 4.1.** PEMA monomerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (400 MHz). Vinil protonları (a, b) δ 6.10 ve 5.60 ppm’de (her biri 1H) görülür; karbonile komşu metil grubu (c) δ 2.35 ppm’de (3H) yer alır. Ester metilen sinyalleri (d, e) δ 4.45–4.30 ppm’de 4H entegrasyon gösterir. Alifatik zincire ait protonlar (f–i) δ 2.05–0.90 ppm arasında izlenmiş ve yapı ile uyumludur.

#### 4.1.1. <sup>1</sup>H-NMR ile LAMA monomerinin karakterizasyonu

Laurik asidin 2-hidroksietil metakrilat ile esterleşmesiyle elde edilen LAMA monomerinin yapısı, <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ile belirlenmiştir (Şekil 4.2). Terminal metakrilat grubuna ait vinil protonlar δ 6.10 ve 5.60 ppm'de (a, b) 1H olarak görülmüştür. Karbonile komşu metil grubu δ 2.05 ppm'de (c, 3H) tekli sinyal vermiştir.

Ester metilen protonları (d, e) δ 4.45–4.30 ppm arasında toplam 4H entegrasyonu ile gözlenmiştir. Ester karbonil grubuna komşu α-metilen protonları δ 2.35 ppm'de (f, 2H) tanımlanmıştır. Uzun alifatik zincire ait diğer protonlar δ 1.55 (g, 2H), 1.25 (h, 16H) ve 0.90 ppm (i, 3H) bölgelerinde yer almaktadır. Elde edilen entegrasyon değerleri teorik yapı ile uyuşmakta ve LAMA'nın başarılı şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

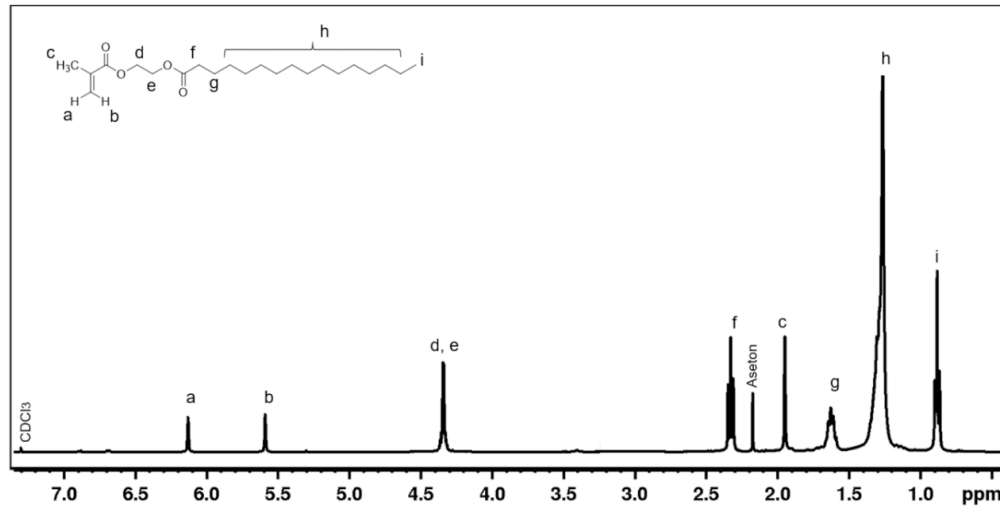


**Şekil 4.2.** LAMA monomerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (400 MHz). Vinil protonları (a, b) δ 6.10 ve 5.60 ppm'de; ester ile ilişkili metilen protonları (d, e, f) δ 4.45–2.35 ppm aralığında; karbonil yanındaki metil grubu (c) δ 2.05 ppm'de ve uzun alifatik zincire ait protonlar (g–i) δ 1.55–0.90 ppm aralığında izlenmiştir. Tüm sinyaller önerilen yapıyla uyumludur.

##### 4.1.1.1. <sup>1</sup>H-NMR ile PAMA Monomerinin Karakterizasyonu

Palmitik asidin 2-hidroksietil metakrilat ile esterleşmesiyle elde edilen PAMA monomerinin kimyasal yapısı, <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ile analiz edilmiştir (Şekil 4.3). Metakrilat grubunun vinil protonları δ 6.10 ve 5.60 ppm'de (a, b) 1H olarak gözlenmiştir.

Karbonile bitişik metil grubu  $\delta$  2.05 ppm'de (c, 3H), esterle bağlantılı metilen protonları (d, e)  $\delta$  4.45–4.30 ppm aralığında toplam 4H olarak gözlemlenmiştir. Ester karboniline yakın  $\alpha$ -metilen grubu  $\delta$  2.35 ppm'de (f, 2H) bulunmuştur. Uzun alifatik zincire ait protonlar ise  $\delta$  1.55 (g, 2H), 1.25 (h, 28H) ve 0.90 ppm (i, 3H) olarak tayin edilmiştir.  $\delta$  2.15 ppm civarında küçük bir asetona ait sinyal de gözlenmiştir. Bu sinyaller, yüksek saflıkta PAMA sentezini doğrular niteliktedir.



**Şekil 4.3.** PAMA monomerinin CDCl<sub>3</sub> içindeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (400 MHz). Vinil protonları (a, b)  $\delta$  6.10 ve 5.60 ppm'de (her biri 1H), ester metilen sinyalleri (d, e)  $\delta$  4.45–4.30 ppm'de (toplam 4H), karbonil yanındaki metil grubu (c)  $\delta$  2.05 ppm'de (3H) ve uzun alifatik zincir protonları (f–i)  $\delta$  2.35–0.90 ppm aralığında yer alır.  $\delta$  2.15 ppm'de küçük bir asetona ait sinyal de görülmüştür.

#### 4.2. FTIR ve GPC ile Polimerlerin Karakterizasyonu

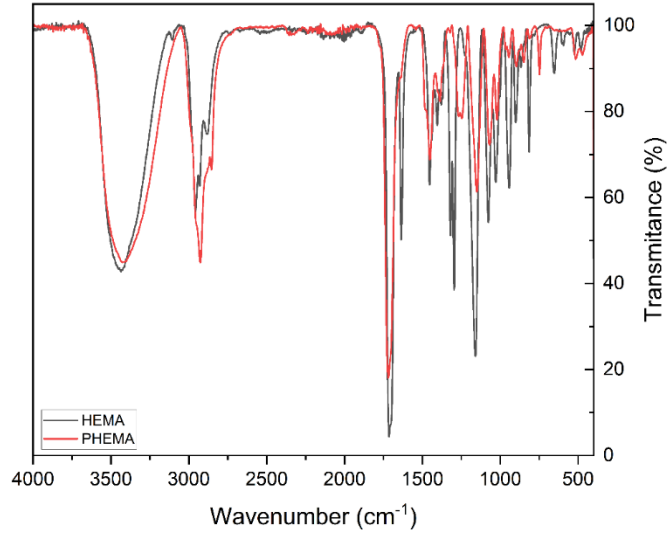
HEMA'nın PHEMA'ya dönüşümü FTIR spektroskopisi ile doğrulanmıştır (Şekil 4.4). Karakteristik vinil C=C gerilme bandının ( $\sim$ 1635 cm<sup>-1</sup>) tamamen ortadan kalkması başarılı polimerizasyonun doğrudan kanıtıdır.

Ester C=O gerilme bandı  $\sim$ 1720 cm<sup>-1</sup>'de polimer spektrumunda korunmuş ancak kimyasal çevrenin değişimine bağlı olarak hafifçe genişlemiştir. PHEMA spektrumunda belirgin bir şekilde artan 3400 cm<sup>-1</sup> civarındaki geniş O–H gerilme bandı, HEMA polimerizasyonu ile artan hidroksil gruplarına atfedilir. Ayrıca 2950–2850 cm<sup>-1</sup> aralığındaki alifatik C–H gerilme titreşimleri ve 1450–1380 cm<sup>-1</sup> civarındaki CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> bükülme modları her iki spektrumda da gözlenmiştir.

1317–1297 cm<sup>-1</sup> aralığındaki bantlar CH<sub>3</sub> simetrik bükülmeleri ve CH<sub>2</sub> dalgalanmaları ile ilişkilidir. 1156 cm<sup>-1</sup>'deki asimetric C–O–C gerilme bandı ve 1080 cm<sup>-1</sup> civarındaki C–O gerilmesi ester bağları ve hidroksil fonksiyonlarını doğrular. RAFT

uç grupları FTIR ile net şekilde tespit edilememiş olsa da, spektroskopik ve kromatografik veriler polimerlerin iyi tanımlanmış yapılarla oluştuğunu desteklemektedir.

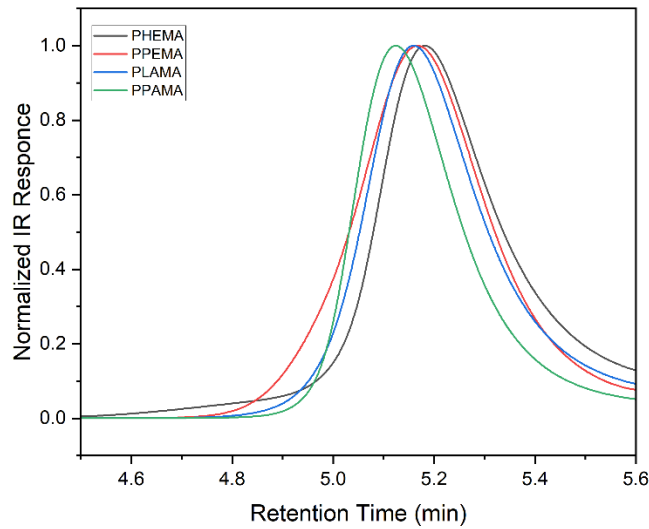
PPEMA, PLAMA ve PPAMA polimerleri ile ilgili FTIR verileri, HEMA–PHEMA çifti ile büyük ölçüde benzer olduğu için ana metne dahil edilmemiştir.



**Şekil 4.4.** HEMA ve PHEMA'nın FTIR spektrumları. C=C bandının ( $\sim 1635 \text{ cm}^{-1}$ ) kaybolması polimerizasyonun gerçekleştiğini doğrular. O-H ( $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ ) ve C-O-C ( $\sim 1000\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$ ) bantlarının genişlemesi, hidroksil açısından zengin polimer oluşumunu ve RAFT'tan türeyen grupların katkılarını yansıtır.

### GPC Analizi.

GPC analizine göre tüm polimerler dar ve simetrik elüsyon eğrileri sergilemiş, dağılım indeksleri (PDI) 1.17–1.23 arasında belirlenmiştir. Sayıca ortalama moleküler ağırlıklar ( $M_n$ ) 4000–4700 Da aralığında olup, yan zincir uzunluğuna göre hafif değişiklik göstermiştir. Bu sonuçlar, düşük dağılım oranlarına sahip, kontrollü RAFT polimerizasyonu ile elde edilen homojen polimerleri doğrulamaktadır.



**Şekil 4.5.** Sentezlenen polimerlerin GPC kromatogramları. Retansiyon süresi moleküler ağırlık arttıkça azalır. Eğriler: PHEMA (siyah), PPEMA (kırmızı), PLAMA (mavi), PPAMA (yeşil). Tüm polimerler dar ve simetrik dağılımlar sergileyerek kontrollü RAFT polimerizasyonunu doğrular.

**Çizelge 4.1.** Sentezlenen polimerlere ait GPC sonuçları: Sayısal ortalama moleküler ağırlık ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama moleküler ağırlık ( $M_w$ ) ve dağılım indeksi (PDI). Ölçümler, 30 °C’de, taşıyıcı faz olarak THF kullanılarak ve polistiren standartlarıyla kalibre edilerek yapılmıştır.

	<b><math>M_n</math> (Da)</b>	<b><math>M_w</math>(Da)</b>	<b>PDI</b> <b>(<math>M_w/M_n</math>)</b>
<b>PHEMA</b>	<b>4000</b>	<b>4700</b>	<b>1.17</b>
<b>PPEMA</b>	<b>4600</b>	<b>5600</b>	<b>1.23</b>
<b>PLAMA</b>	<b>4400</b>	<b>5200</b>	<b>1.19</b>
<b>PPAMA</b>	<b>4700</b>	<b>5600</b>	<b>1.18</b>

### 4.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopi Analizi – Nanoyapılar.

Saf h-BN, hidroksillenmiş h-BN (hBN–OH) ve polimer graft edilmiş h-BN nanoyapılarının FTIR spektrumları Şekil 4.6’da sunulmuştur.

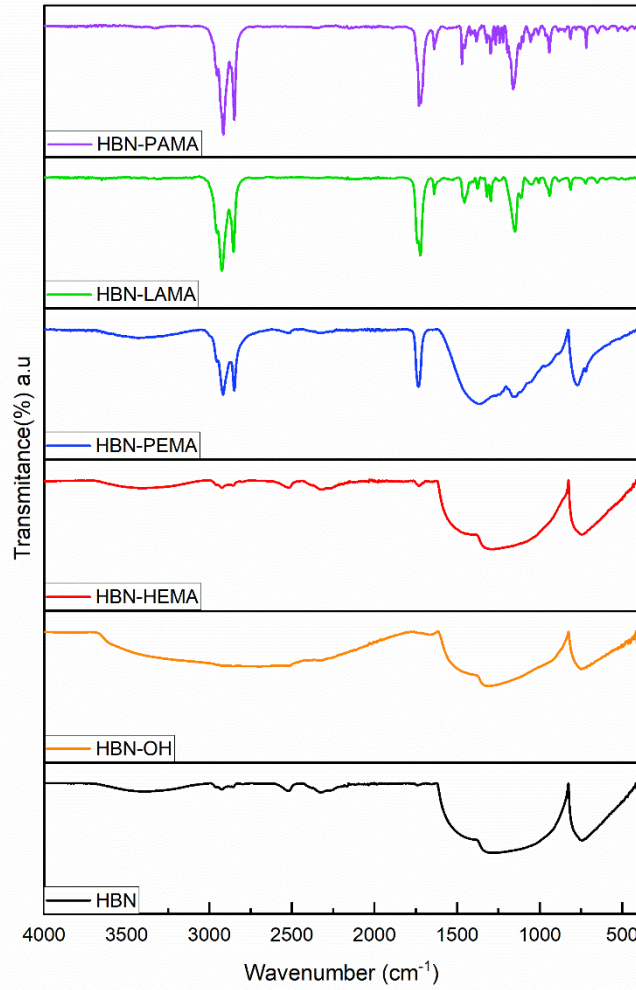
Hidroksillenmiş h-BN’nin spektrumunda (hBN–OH), 3200–3600  $\text{cm}^{-1}$  aralığında geniş bir O–H gerilme bandı gözlenmiş ve bu da baz işlemiyle yüzeye hidroksil gruplarının başarılı bir şekilde eklendiğini göstermiştir. Hem saf hem de hidroksillenmiş h-BN örneklerinde, yaklaşık 1360  $\text{cm}^{-1}$  ve 810  $\text{cm}^{-1}$ ’de karakteristik B–N gerilme ve bükülme titreşimleri izlenmiştir. Bu, grafting sonrasında bile h-BN’nin katmanlı yapısının korunduğunu göstermektedir. Ayrıca, hBN–OH spektrumundaki 1200–1000

$\text{cm}^{-1}$  aralığındaki bantlar B–O veya B–OH titreşimlerine atfedilmiş ve yüzeydeki hidroksilasyonun doğruluğunu desteklemiştir (Kumari S. ve ark., 2015).

HEMA ve FAMA (PEMA, LAMA, PAMA) bazlı polimerlerin graft edilmesinden sonra (hBN–PHEMA, hBN–PEMA, hBN–PLAMA, hBN–PPAMA), FTIR spektrumlarında yeni absorpsiyon bantları ortaya çıkmıştır. Özellikle  $1720\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$  civarındaki güçlü C=O gerilme titreşimleri ester karbonil gruplarını göstermektedir. Ayrıca  $2850\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki C–H gerilme bantları, graft edilen polimerlerin alifatik yan zincirlerinin varlığını doğrulamaktadır (Joy J. 2020; Kumari S. ve ark. 2016)

Özellikle PLAMA ve PPAMA ile modifiye edilen örneklerde,  $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki parmak izi bölgesinin belirgin şekilde yoğunlaştığı ve karmaşıklaştığı görülmüştür. Bu durum, uzun ve hidrofobik alkil zincirlerinin başarılı şekilde graft edildiğini göstermektedir.

Ayrıca bu iki örnekte, B–N'ye ait karakteristik  $1360\text{ cm}^{-1}$  ve  $810\text{ cm}^{-1}$  bantlarının zayıfladığı veya neredeyse kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bu, uzun zincirli polimerlerin yüzeyi kaplayarak altta kalan h-BN titreşimlerini maskeleymesinden kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak FTIR verileri, esterleşme reaksiyonunun etkin bir şekilde gerçekleştiğini ve polimerlerin h-BN yüzeyine başarılı şekilde kovalent bağlandığını göstermektedir.



**Şekil 4.6.** Saf h-BN, hidroksillenmiş h-BN (hBN-OH) ve polimer graft edilmiş h-BN örneklerinin FTIR spektrumları (hBN-HEMA, hBN-PEMA, hBN-LAMA, hBN-PAMA). O-H, C=O ve C-H bantlarının ortaya çıkışı, yüzey hidroksilasyonunu ve esterleşme ile yapılan başarılı polimer graflamasını doğrular.

#### 4.4. Raman Spektroskopisi Analizi.

Saf h-BN, hidroksillenmiş h-BN (hBN-OH) ve polimer graft edilmiş h-BN nanoyapıların Raman spektrumları Şekil 4.7’de verilmiştir. Saf h-BN, yaklaşık  $1365 \text{ cm}^{-1}$ ’de keskin ve yoğun bir Raman tepe noktası göstermektedir; bu tepe noktası, h-BN kafesinin düzlemsel  $E_{2g}$  titreşim moduna karşılık gelir (Cai Q. ve ark. 2017; Tang H. ve ark. 2024) Bu mod, bor ve azot atomlarının tabaka düzleminde zıt yönlü kolektif hareketinden kaynaklanır ve kristallik, kusurlar ve yüzey kaplaması gibi değişikliklere oldukça duyarlıdır.

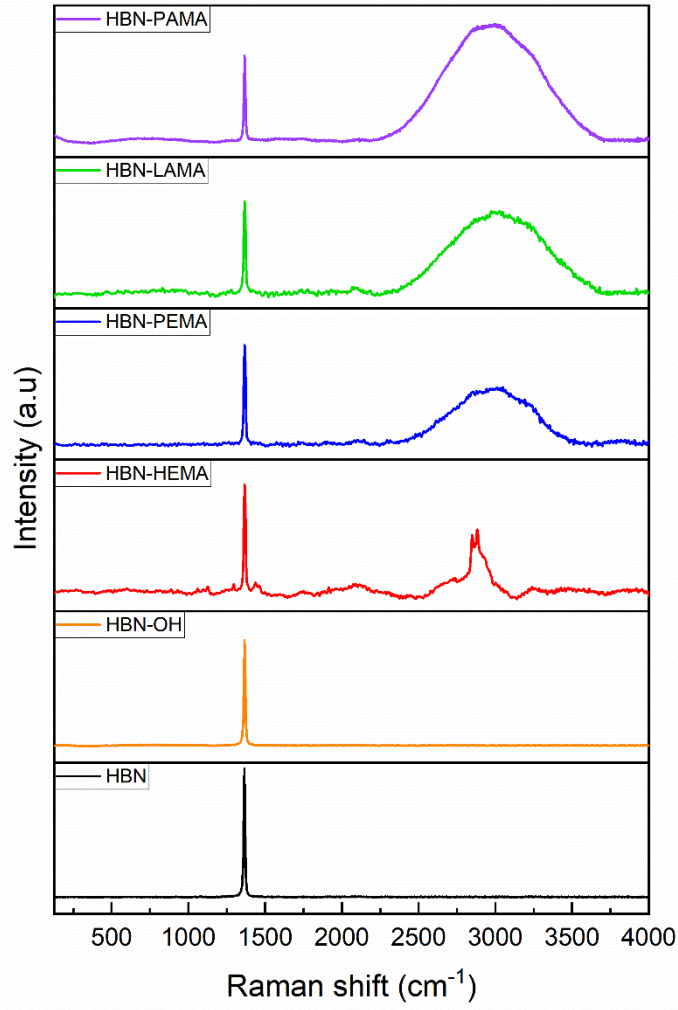
E<sub>2g</sub> tepesi tüm modifiye edilmiş örneklerde de gözlemlenmiş ve bu, hem hidroksilasyon hem de polimer grafting işlemlerinin h-BN'nin katmanlı yapısını bozmadığını kanıtlamıştır. Tepe pozisyonlarında belirgin bir kayma veya genişleme olmaması, kristal yapının korunduğunu göstermektedir.

Hidroksillenmiş örnekte (hBN–OH), E<sub>2g</sub> tepe noktasının konumu ve yoğunluğu büyük ölçüde korunmuş, ancak baz çizgisi hafifçe yükselmiştir; bu da yüzeyde lokal bozulma veya –OH gruplarına işaret eder.

Polimer graft edilmiş örneklerde (hBN–PHEMA, hBN–PPEMA, hBN–PLAMA, hBN–PPAMA), E<sub>2g</sub> bandı kısmen zayıflamıştır. Bu durum graft edilen organik katmanların h-BN yapısını fiziksel olarak kaplayarak Raman sinyalini engellemesinden kaynaklanır.

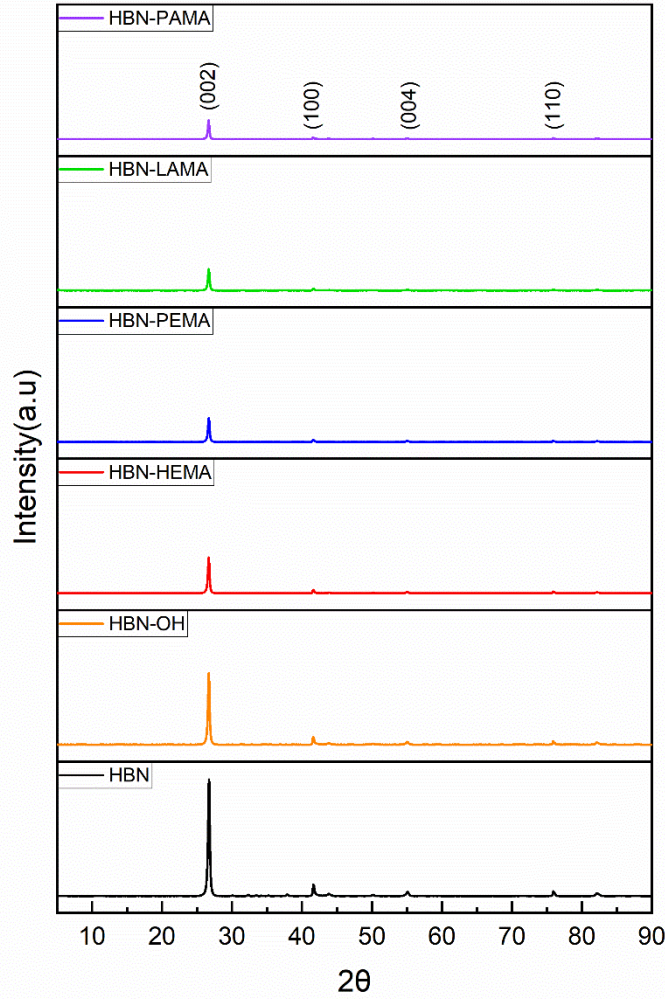
Ayrıca graft edilmiş tüm örneklerde 2800–3000 cm<sup>-1</sup> aralığında yeni, geniş bantlar ortaya çıkmıştır. Bu bantlar, graft edilen polimerlerin alkil zincirlerine ait simetrik ve asimetrik C–H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu bantların şiddeti PHEMA < PPEMA < PLAMA ≈ PPAMA sırasına göre artmaktadır; bu da yan zincirlerin uzunluğuna ve hidrofobikliğe paralel bir trend göstermektedir (Wiley 2025)

Spektrumlar, ~1 µm uzaysal çözünürlükle 532 nm lazerli konfokal Raman mikroskobu kullanılarak arka saçılma geometrisinde elde edilmiştir. E<sub>2g</sub> modunun polarizasyon bağımlılığı göz önünde bulundurulduğunda, tüm örneklerde tepe pozisyonlarının sabit kalması, yüzey modifikasyonlarının kristal kafes oryantasyonunu bozmadığını kanıtlamaktadır.



**Şekil 4.7.** Saf h-BN, hidroksillenmiş h-BN (hBN-OH) ve polimer graft edilmiş h-BN örneklerinin Raman spektrumları (hBN-PHEMA, hBN-PEMA, hBN-PLAMA, hBN-PPAMA). Yaklaşık  $1365 \text{ cm}^{-1}$ 'deki karakteristik  $E_{2g}$  titreşim modu, yüzey modifikasyonu sonrasında h-BN yapısının korunduğunu göstermektedir.  $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$  aralığındaki geniş bantlar graft edilen polimer zincirlerinin C-H gerilme titreşimlerine karşılık gelir.

#### 4.5. X-Işını Difraksiyonu (XRD) Analizi.



**Şekil 4.8.** Saf h-BN, hidroksillenmiş h-BN (hBN–OH) ve polimer graft edilmiş h-BN örneklerinin XRD desenleri.  $\sim 26.7^\circ$ 'deki karakteristik (002) yansıması ve diğer tipik düzlemler (100), (004), (110) korunmuştur. Hafif pik kaymaları, yüzey modifikasyonuna bağlı tabakalar arası mesafe artışına işaret eder. Yeni piklerin olmaması, graft edilen polimerlerin amorf yapısını doğrular.

Şekil 4.8'de, saf h-BN, hidroksillenmiş h-BN (hBN–OH) ve polimer graft edilmiş h-BN örneklerinin XRD desenleri sunulmuştur. h-BN'e ait karakteristik kırınım çizgileri, özellikle  $\sim 26.7^\circ$ 'deki (002) düzlemi, tüm örneklerde korunmuştur. Bu durum, hem hidroksilasyon hem de kovalent polimer grafting işlemlerinin h-BN'nin kristal yapısını önemli ölçüde bozmadığını göstermektedir (Boukheit A. ve ark. 2022).

Özellikle (002), (100), (004) ve (110) yansımalarının konumlarını koruması, tabakalar arası düzenin ve bazal düzlem bütünlüğünün modifikasyon süreci boyunca korunduğunu ortaya koymaktadır (JCPDS No: 34-0421) (Kostoglou N. ve ark. 2015;

Weng Q. ve ark. 2016). Bu da reaksiyonların tabaka aralarına değil, daha çok yüzey ve kenarlara yönelik gerçekleştiğini göstermektedir.

Graft edilmiş örneklerde yeni bir kristal faza ait ek pikler gözlenmemiştir. Bu durum, graft edilen polimerlerin amorf doğasını ve kristal bir yapı oluşturmadığını doğrulamaktadır.

Ayrıca h-BN'ye ait tepe yoğunluklarında hafif bir azalma gözlenmiştir. Bu zayıflama, yüzeydeki amorf polimerlerin neden olduğu saçılmanın artmasına ve kristalin fazın görelî katkısının azalmasına bağlanmaktadır. Ayrıca, polimer miktarındaki artış, toplam kristal içeriği seyreltmekte ve sinyal yoğunluğunu düşürmektedir.

(002) pikinin konumu tüm örneklerde büyük ölçüde sabit kalmış, yalnızca çok küçük ( $\sim 0.2^\circ$ den az) açısal kaymalar gözlenmiştir. Bu durum, grafting işleminin tabakalar arası mesafeyi çok az artırdığını ve yapının önemli ölçüde delaminasyona uğramadığını göstermektedir.

#### 4.6. Castor Yağında h-BN Nanokompozitlerinin Dağılım Kararlılığı.

Şekil 4.9'da, saf h-BN ve polimerle fonksiyonelleştirilmiş h-BN nanokompozitlerinin (hBN-PHEMA, hBN-PPEMA, hBN-PLAMA ve hBN-PPAMA), %0.5 oranında castor (hint) yağı içinde 21 gün boyunca gösterdiği uzun vadeli dağılım kararlılığını UV-vis spektroskopisi ile izlemiştir. Zamanla gerçekleşen çökeltme ve agregasyon davranışı, bağıl absorpsiyon değerleri ( $I/I_0$ ) ile değerlendirilmiştir; burada  $I_0$  başlangıçtaki,  $I$  ise zaman içindeki absorpsiyon değeridir. Absorpsiyondaki düşüş, parçacıkların çökeltmesini ve kolloidal kararlılığın azalmasını ifade eder.

Test edilen nanokompozitler arasında hBN-PPEMA, 21 gün sonunda başlangıç absorpsiyonununun %90'ından fazlasını koruyarak en yüksek stabiliteyi göstermiş ve apolar castor yağı ortamı ile mükemmel uyumluluk sergilemiştir. hBN-PHEMA, saf h-BN'ye göre daha iyi performans göstermiş olsa da, zamanla daha belirgin bir absorpsiyon düşüşü yaşamıştır. Öte yandan, hBN-PLAMA ve hBN-PPAMA, ilk 10 gün içinde belirgin sinyal kaybı yaşayarak hızlı çökeltme göstermiştir.

Bu sonuçlar, önceki çalışmalarda da belirtildiği gibi, alkil zincir graflamasının yüzey uyumunu artırarak h-BN'nin yağlardaki dağılımını ve tribolojik performansını geliştirdiğini desteklemektedir (Kumari S. ve ark. 2015; Weng Q. ve ark. 2016; Boukheit A. ve ark., 2022).

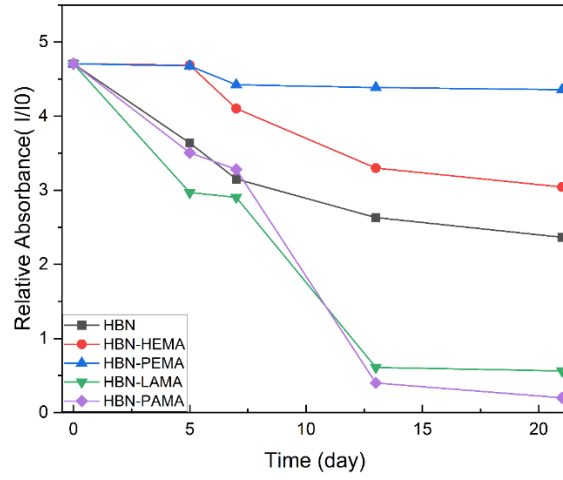
hBN-PPEMA'nın gösterdiği gelişmiş dağılım davranışı, sadece kısa yan zincir uzunluğu ile değil, aynı zamanda artan yüzey uyumluluğu ile açıklanabilir. Benzer

şekilde kısa zincirli olmasına rağmen, hBN–PHEMA'nın daha düşük kararlılık göstermesi, terminal hidroksil gruplarının hidrojen bağları oluşturarak lokal flokülasyonlara neden olmasından kaynaklanabilir. Daha önce yapılan çalışmalarda da, hidroksillenmiş bor nitrür türevlerinin viskoz yağ ortamlarında dağılım kararlılığının azaldığı bildirilmiştir (Sahu J. ve ark. 2018; Mi Y. ve ark. 2019).

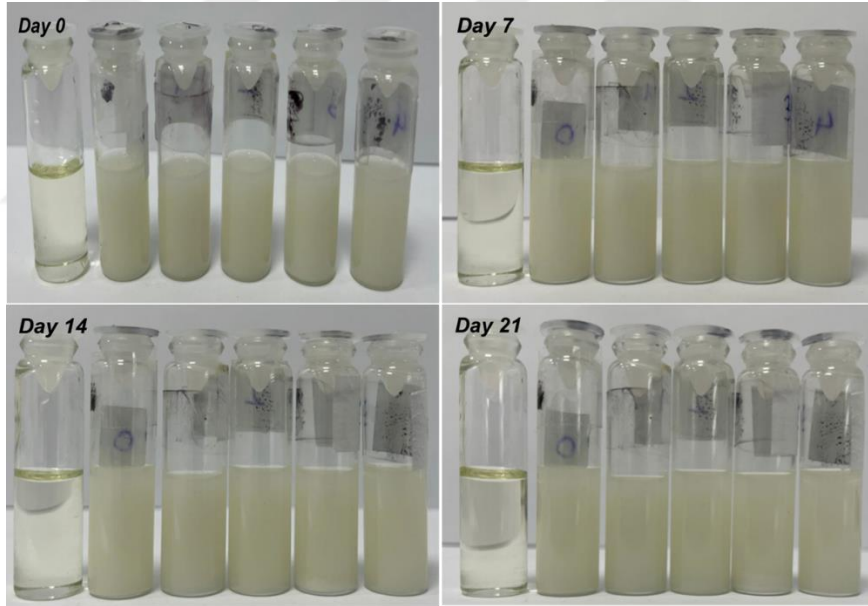
Buna karşın, hBN–PLAMA ve hBN–PPAMA'nın düşük kararlılığı, büyük olasılıkla uzun ve esnek alkil zincirlerinin viskoz ortamda hidrofobik agregasyon ve köprüleme etkileşimlerini kolaylaştırmasından kaynaklanmaktadır. Bu eğilim, uzun zincirli h-BN sistemlerinde daha önce de gözlenmiştir (Kumari S. ve ark. 2015; Wang L. ve ark. 2019).

Bu bulgular, polimer tasarımında gerekli olan hassas dengeyi gözler önüne sermektedir: Yüzey graflama işlemleri, sterik ve yüzeysel stabiliteyi artırabilir; ancak aşırı zincir uzunluğu veya yoğunluğu, parçacık kütesini artırarak veya ikincil etkileşimleri teşvik ederek stabiliteyi azaltabilir. Bu nedenle, nanokompozitlerin dağılım kararlılığını optimize etmek, graft mimarisi, yüzey kimyası ve kolloidal kuvvetlerin eş zamanlı kontrolünü gerektirir (Gautam C. ve Chelliah S. 2021; Boukheit A. ve ark. 2022).

UV–vis analizinde gözlenen eğilimler, görsel çökme gözlemleriyle (Şekil 4.9) büyük oranda tutarlıdır; ancak numune tüplerinin yuvarlak yapısı nedeniyle farklar daha az belirgin görünmektedir. Bu tüplerin eğimli geometrisi, köşe tabanlı çökelmeleri ve ışık yolundaki kırılmaları en aza indirerek, erken çökme aşamalarını fotoğraflarda maskeleyebilir. Buna karşın, dikdörtgen kuvvetlerde yapılan UV–vis ölçümleri, bulanıklık ve konsantrasyon kaybı gibi çökme göstergelerini daha hassas ve kantitatif olarak değerlendirebilmektedir (Wang Y. ve ark. 2018).



**Şekil 4.9.** Castor yağı (%0.5 wt) içinde 21 gün boyunca UV-vis spektroskopisi ile izlenen saf h-BN ve polimerle fonksiyonelleştirilmiş h-BN nanokompozitlerinin (hBN-PHEMA, hBN-PPEMA, hBN-PLAMA, hBN-PPAMA) bağıl absorpsiyon ( $I/I_0$ ) değerleri.



**Şekil 4.10.** 21 günlük çökeltme davranışının fotoğrafla izlenmesi. Her görselde soldan sağa: Castor yağı, saf h-BN, PHEMA ile fonksiyonelleştirilmiş h-BN, PPEMA, PLAMA ve PPAMA. Polimerle fonksiyonelleştirilmiş h-BN süspansiyonları, saf h-BN'ye kıyasla daha iyi koloidal kararlılık göstermiştir. Test süresi boyunca en kararlı dağılım, hBN-PPEMA'da gözlenmiştir.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada, hegzagonal bor nitrür (h-BN) nanoparçacıklarının apolar yağlayıcı ortamlar içerisindeki dispersiyon kararlılığını artırmak amacıyla RAFT (Reversible Addition–Fragmentation chain Transfer) polimerizasyonu temelli bir yüzey fonksiyonlandırma stratejisi geliştirilmiştir. Farklı zincir uzunluklarına sahip yağ asidi türevli metakrilat monomerleri sentezlenmiş, bu monomerler RAFT yöntemiyle homopolimerlere dönüştürülmüş ve elde edilen karboksil uçlu polimer zincirleri h-BN yüzeyine DCC/DMAP katalizli esterleşme ile kovalent olarak graft edilmiştir.

Yapısal karakterizasyon analizleri (FTIR, NMR, XRD, Raman ve GPC), graflama işleminin başarılı olduğunu ve h-BN'nin kristal yapısının korunduğunu göstermiştir. Dispersiyon testleri sonucunda, özellikle kısa zincirli PPMA ile modifiye edilen h-BN'nin %0.5 oranında castor yağı içindeki süspansiyonlarda 21 gün boyunca yüksek koloidal stabilite sağladığı belirlenmiştir. Bu durum, graft edilen polimer zincirlerinin, partiküller arasındaki van der Waals etkileşimlerini baskılayarak yeniden agregasyon eğilimini azalttığını ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, RAFT polimerizasyonuna dayalı bu yüzey modifikasyonu yaklaşımı, h-BN gibi 2D nanomalzemelerin yağlayıcı sistemlerde kullanımını mümkün kılacak şekilde dispersiyon kararlılığını önemli ölçüde artırmıştır.

### 5.2 Öneriler

Bu tez çalışmasında, *Nano h-BN'nin RAFT Polimerizasyonu ile Yağlayıcı İçerisindeki Stabilesinin Geliştirilmesi* konusu ele alınmıştır. Çalışmada geliştirilen yöntem ve elde edilen bulguların, yağlayıcı katkı maddesi olarak kullanılabilecek yeni nesil yüzey fonksiyonelleştirilmiş 2B nanomalzemelerin tasarımı için ilham kaynağı olduğu düşünülmektedir.

Bununla birlikte, aşağıda maddeler halinde verilen başlıklarda fonksiyonelleştirilmiş h-BN yapılarının tribolojik performansı, yüksek sıcaklık dayanımı, oksidatif stabilitesi ve endüstriyel ortamlardaki davranışı üzerine daha detaylı çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca, farklı polimer yapıları, baz yağ türleri ve uygulama koşulları altında sistemin kapsamlı olarak değerlendirilmesi, bu alandaki bilimsel ve teknolojik gelişmeleri hızlandıracaktır:

1. Bu çalışmada kullanılan metakrilat bazlı polimer zincirlerinin yanı sıra, farklı fonksiyonel gruplar içeren monomerlerle benzer graflama çalışmaları yapılmalı ve bu yapıların tribolojik performansları karşılaştırılmalıdır.
2. Fonksiyonelleştirilmiş h-BN yapılarının sürtünme katsayısı, aşınma direnci ve termal kararlılığı gibi tribolojik özellikleri detaylı testlerle değerlendirilmelidir.
3. Modifiye h-BN katkılarının farklı baz yağlarla (örneğin PAO, ester bazlı yağlar, biyolojik kökenli yağlar) olan etkileşimleri incelenmeli ve dispersiyon kararlılıkları ortam bağımlı olarak analiz edilmelidir.
4. Esterleşme veriminin artırılması ve graflanan polimer zincirlerinin kontrollü olarak düzenlenebilmesi için alternatif bağlama kimyaları veya aktivasyon yöntemleri araştırılmalıdır.
5. Geliştirilen katkı sistemlerinin laboratuvar ölçeğinden pilot ve endüstriyel ölçeğe taşınabilirliği test edilmeli; uzun vadeli stabilite ve uygulama performansı gerçek sistem koşullarında incelenmelidir.

## 6. KAYNAKLAR

- A. Ashraf, Shafi, Wani Khalid, Ul Haq, Mir Irfan, A. and Raina, Dispersion stability of nano additives in lubricating oils – an overview of mechanisms, theories and methodologies, *Tribol. - Mater. Surf. Interfaces* 16 (2022) 34–56. <https://doi.org/10.1080/17515831.2021.1981720>.
- A. Boukheit, F. Chabert, B. Otazaghine, A. Taguet, h-BN Modification Using Several Hydroxylation and Grafting Methods and Their Incorporation into a PMMA/PA6 Polymer Blend, *Nanomaterials* 12 (2022) 2735. <https://doi.org/10.3390/nano12162735>.
- A. Boukheit, F. Chabert, B. Otazaghine, A. Taguet, h-BN Modification Using Several Hydroxylation and Grafting Methods and Their Incorporation into a PMMA/PA6 Polymer Blend, *Nanomaterials* 12 (2022) 2735. <https://doi.org/10.3390/nano12162735>.
- Adetunla, A., vd., 2023, The role of lubricants in industrial applications, *Journal of Industrial Applications*, 45(2), 101-114.
- Ahmad, P., Khandaker, M. U., & Amin, Y. M. (2015). *Effective synthesis of vertically aligned boron nitride nanotubes via a simple CCVD*. *Materials and Manufacturing Processes*, 30(7), 706–710.
- Boukheit, A., Chabert, F., Otazaghine, B., & Taguet, A. (2022). *h-BN Modification Using Several Hydroxylation and Grafting Methods and Their Incorporation into a PMMA/PA6 Polymer Blend*. *Nanomaterials*, 12(16), 2735.
- C. Gautam, S. Chelliah, Methods of hexagonal boron nitride exfoliation and its functionalization: covalent and non-covalent approaches, *RSC Adv.* 11 (2021) 31284–31327. <https://doi.org/10.1039/D1RA05727H>.
- C. Gautam, S. Chelliah, Methods of hexagonal boron nitride exfoliation and its functionalization: covalent and non-covalent approaches, *RSC Adv.* 11 (2021) 31284–31327. <https://doi.org/10.1039/D1RA05727H>.
- C. Liu, G. Tang, F. Su, X. Xu, Z. Li, Functionalised h-BN as an effective lubricant additive in PAO oil for MoN coating sliding against SiN ball, *Lubr. Sci.* 33 (2021) 33–42. <https://doi.org/10.1002/ls.1524>.
- C. Sun, J. Zhao, D. Zhang, H. Guo, X. Wang, H. Hu, Covalent functionalization of boron nitride nanosheets via reductive activation, *Nanoscale* 12 (2020) 18379–18389. <https://doi.org/10.1039/D0NR02850A>.
- Chen, L., Xu, K. ve Zhao, F. (2024). *Surface engineering of nanoparticles for improved lubricant compatibility*, *Surface & Coatings Technology*, 470, 129092.
- Chen, L., Xu, K. ve Zhao, F., 2024, Surface engineering of nanoparticles for improved lubricant compatibility, *Surface & Coatings Technology*, 470, 129092.
- Chen, X., vd., 2020, Lubricants and their application in high-performance machinery, *Tribology International*, 148, 106309.
- Chen, Z., Sun, J., Zhang, R. ve Liu, B., 2023, Dielectric and thermal transport properties of hexagonal boron nitride for electronic applications, *Journal of Materials Science & Technology*, 148, 127–138.
- D. Berman, A. Erdemir, A.V. Sumant, Approaches for Achieving Superlubricity in Two-Dimensional Materials, *ACS Nano* 12 (2018) 2122–2137. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b09046>.
- Dahal, R., Li, J., Majety, S., Lin, J. Y., & Jiang, H. X. (2012). *Semiconducting hexagonal boron nitride for deep ultraviolet photonics*. In **MRS Proceedings** (Vol. 1407). Cambridge University Press.

- G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, Living Radical Polymerization by the RAFT Process – A Third Update, *Aust. J. Chem.* 65 (2012) 985–1076. <https://doi.org/10.1071/CH12295>.
- Gao, L., Zhang, M. ve Zhou, Y., 2023, Multifunctional lubricants for enhanced mechanical performance, *Tribology Letters*, 71(3), 48.
- García-Martínez, E., vd., 2020, Lubricant properties and their effect on industrial systems: A review, *Journal of Industrial Lubrication*, 37(4), 245-267.
- Gonzalez Ortiz, D., Pochat-Bohatier, C., Cambedouzou, J., Bechelany, M., & Miele, P. (2018). Exfoliation of hexagonal boron nitride (h-BN) in liquid phase by ion intercalation. *Nanomaterials*, 8(9), 716. <https://doi.org/10.3390/nano8090716>
- H. Tang, Y. Wang, X. Ni, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, S. Fan, E. Mazur, A. Yacoby, Y. Cao, On-chip multi-degree-of-freedom control of two-dimensional materials, *Nature* 632 (2024) 1038–1044. <https://doi.org/10.1038/s41586-024-07826-x>.
- H. Tang, Y. Wang, X. Ni, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, S. Fan, E. Mazur, A. Yacoby, Y. Cao, On-chip multi-degree-of-freedom control of two-dimensional materials, *Nature* 632 (2024) 1038–1044. <https://doi.org/10.1038/s41586-024-07826-x>.
- Hassanpour, M. ve Jafari, A., 2020, The role of hexagonal boron nitride in lubricant applications, *Materials Science and Engineering*, 70, 214-225.
- Huang, Q., Feng, Z. ve Wang, S., 2021, Lubrication mechanisms in advanced engineering systems, *Wear*, 478, 203924.
- Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd Edition | Wiley, Wiley.Com (n.d.). <https://www.wiley.com/en-us/Infrared+and+Raman+Characteristic+Group+Frequencies%3A+Tables+and+Charts%2C+3rd+Edition-p-9780470093078> (accessed April 17, 2025).
- Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd Edition | Wiley, Wiley.Com (n.d.). <https://www.wiley.com/en-us/Infrared+and+Raman+Characteristic+Group+Frequencies%3A+Tables+and+Charts%2C+3rd+Edition-p-9780470093078> (accessed April 17, 2025).
- J. Joy, E. George, P. Haritha, S. Thomas, S. Anas, An overview of boron nitride based polymer nanocomposites, *J. Polym. Sci.* 58 (2020) 3115–3141. <https://doi.org/10.1002/pol.20200507>.
- J. Joy, E. George, P. Haritha, S. Thomas, S. Anas, An overview of boron nitride based polymer nanocomposites, *J. Polym. Sci.* 58 (2020) 3115–3141. <https://doi.org/10.1002/pol.20200507>.
- J. Sahu, K. Panda, B. Gupta, N. Kumar, P.A. Manojkumar, M. Kamruddin, Enhanced tribo-chemical properties of oxygen functionalized mechanically exfoliated hexagonal boron nitride nanolubricant additives, *Mater. Chem. Phys.* 207 (2018) 412–422. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.12.050>.
- J. Sahu, K. Panda, B. Gupta, N. Kumar, P.A. Manojkumar, M. Kamruddin, Enhanced tribo-chemical properties of oxygen functionalized mechanically exfoliated hexagonal boron nitride nanolubricant additives, *Mater. Chem. Phys.* 207 (2018) 412–422. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.12.050>.
- J.O. Zoppe, N.C. Ataman, P. Mocny, J. Wang, J. Moraes, H.-A. Klok, Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: State-of-the-Art, Opportunities, and Challenges in Surface and Interface Engineering with Polymer Brushes, *Chem. Rev.* 117 (2017) 1105–1318. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00314>.
- Kumar, R. ve Thomas, S., 2023, RAFT polymerization in nanomaterial surface modification, *Progress in Polymer Science*, 142, 101429.

- Kumari, S., Choudhary, N., &(2015). *Functionalization of hexagonal boron nitride nanoparticles for improved dispersion in polymer matrix.*
- L. Wang, W. Han, C. Ge, R. Zhang, Y. Bai, X. Zhang, Covalent Functionalized Boron Nitride Nanosheets as Efficient Lubricant Oil Additives, *Adv. Mater. Interfaces* 6 (2019) 1901172. <https://doi.org/10.1002/admi.201901172>.
- L. Wang, W. Han, C. Ge, R. Zhang, Y. Bai, X. Zhang, Covalent Functionalized Boron Nitride Nanosheets as Efficient Lubricant Oil Additives, *Adv. Mater. Interfaces* 6 (2019) 1901172. <https://doi.org/10.1002/admi.201901172>.
- L. Wang, Y. Bai, Z. Ma, C. Ge, H. Guan, X. Zhang, Tribological performances of hexagonal boron nitride nanosheets via surface modification with silane coupling agent, *SN Appl. Sci.* 3 (2021) 368. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04390-1>.
- L. Xiaowei, R. Jean-Charles, Y. Suyuan, Effect of temperature on graphite oxidation behavior, *Nucl. Eng. Des.* 227 (2004) 273–280. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2003.11.004>.
- Lee, D. ve Kim, S., 2022, Synthetic lubricants for extreme environments, *Advanced Materials Interfaces*, 9(12), 2200123.
- Li, C., Guo, W., Chen, H., Liu, X., Zhang, J., & Yang, B. (2015). Effective synthesis of vertically aligned boron nitride nanotubes via a simple CCVD method. *Materials and Manufacturing Processes*, 30(7), 905–910. <https://doi.org/10.1080/10426914.2014.984203>
- Li, X., Shen, C. ve Zhou, H., 2022, Hexagonal boron nitride in lubrication systems: A review, *Journal of Materials Science & Technology*, 123, 223–235.
- Liu, Y., Xu, Z., Li, J. ve He, Y., 2020, High-temperature stability and tribological behavior of h-BN nanosheets as lubricant additives, *Tribology International*, 149, 105639.
- Moad, G., Rizzardo, E. ve Thang, S. H., 2021, Living radical polymerization by the RAFT process – A second update, *Australian Journal of Chemistry*, 74(6), 387–423.
- Moad, G., Rizzardo, E., & Thang, S. H. (2012). Living Radical Polymerization by the RAFT Process – A Third Update. *Australian Journal of Chemistry*, 65, 985–1076. <https://doi.org/10.1071/CH12295>
- N. Kostoglou, K. Polychronopoulou, C. Rebholz, Thermal and chemical stability of hexagonal boron nitride (h-BN) nanoplatelets, *Vacuum* 112 (2015) 42–45. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.11.009>.
- Pan, X., Fantin, M., Yuan, F., Wang, Z. ve Matyjaszewski, K., 2019, Electrochemically mediated ATRP, *Progress in Polymer Science*, 91, 1–31.
- Perrier, S., 2020, 50th anniversary perspective: RAFT polymerization—A user guide, *Macromolecules*, 53(12), 4417–4439.
- Q. Cai, D. Scullion, A. Falin, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y. Chen, E.J.G. Santos, L.H. Li, Raman signature and phonon dispersion of atomically thin boron nitride, *Nanoscale* 9 (2017) 3059–3067. <https://doi.org/10.1039/C6NR09312D>.
- Q. Weng, X. Wang, X. Wang, Y. Bando, D. Golberg, Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 3989–4012. <https://doi.org/10.1039/C5CS00869G>.
- S. Kumari, O.P. Sharma, O.P. Khatri, Alkylamine-functionalized hexagonal boron nitride nanoplatelets as a novel material for the reduction of friction and wear, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 22879–22888. <https://doi.org/10.1039/C6CP04741F>.
- S. Kumari, O.P. Sharma, R. Gusain, H.P. Mungse, A. Kukrety, N. Kumar, H. Sugimura, O.P. Khatri, Alkyl-Chain-Grafted Hexagonal Boron Nitride Nanoplatelets as Oil-Dispersible Additives for Friction and Wear Reduction, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 3708–3716. <https://doi.org/10.1021/am5083232>.

- S. Roy, X. Zhang, A.B. Puthirath, A. Meiyazhagan, S. Bhattacharyya, M.M. Rahman, G. Babu, S. Susarla, S.K. Saju, M.K. Tran, L.M. Sassi, M. a. S.R. Saadi, J. Lai, O. Sahin, S.M. Sajadi, B. Dharmarajan, D. Salpekar, N. Chakingal, A. Baburaj, X. Shuai, A. Adumbukulath, K.A. Miller, J.M. Gayle, A. Ajnsztajn, T. Prasankumar, V.V.J. Harikrishnan, V. Ojha, H. Kannan, A.Z. Khater, Z. Zhu, S.A. Iyengar, P.A. da S. Autreto, E.F. Oliveira, G. Gao, A.G. Birdwell, M.R. Neupane, T.G. Ivanov, J. Taha-Tijerina, R.M. Yadav, S. Arepalli, R. Vajtai, P.M. Ajayan, Structure, Properties and Applications of Two-Dimensional Hexagonal Boron Nitride, *Adv. Mater.* Deerfield Beach Fla 33 (2021) e2101589. <https://doi.org/10.1002/adma.202101589>.
- Sadeghi, J., vd., 2021, Review on the tribological performance of lubricants in various applications, *Tribology Letters*, 69, 16.
- Shen, W., Zhang, Y., Xu, Y. ve Zhang, G., 2020, RAFT polymerization: An enabling technique for novel functional materials, *Chemical Society Reviews*, 49, 8111–8154.
- Smith, A., Brown, J. ve Liu, H., 2020, Historical evolution of lubricants: From natural extracts to synthetic formulations, *Tribology International*, 144, 106109.
- Song, H., Zhang, W. ve Jiang, J., 2022, Surface functionalization of hexagonal boron nitride for enhanced dispersion in lubrication systems, *Applied Surface Science*, 592, 153314.
- Sun, H., Hong, C. Y. ve Pan, C. Y., 2020, Recent advances in RAFT polymerization: From basic principles to selected applications, *Polymer Journal*, 52, 731–750.
- V.J. Murray, E.J.Jr. Smoll, T.K. Minton, Dynamics of Graphite Oxidation at High Temperature, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 6602–6617. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11772>.
- W. Peng, Y. Cai, L. Fanslau, P. Vana, Nanoengineering with RAFT polymers: from nanocomposite design to applications, *Polym. Chem.* 12 (2021) 6198–6229. <https://doi.org/10.1039/D1PY01172C>.
- W. Sheng, I. Amin, C. Neumann, R. Dong, T. Zhang, E. Wegener, W. Chen, P. Förster, H.Q. Tran, M. Löffler, A. Winter, R.D. Rodriguez, E. Zschech, C.K. Ober, X. Feng, A. Turchanin, R. Jordan, Polymer Brushes on Hexagonal Boron Nitride, *Small* 15 (2019) 1805228. <https://doi.org/10.1002/sml.201805228>.
- Wang, J., Liu, P. ve Tang, Y., 2023, 2D materials as lubricant additives: Current status and future perspectives, *Materials Today Chemistry*, 29, 101351.
- Wang, S., Liu, M. ve Li, X., 2022, Enhanced tribological properties of lubricants with modified h-BN nanoparticle additives, *Tribology Transactions*, 65(3), 439–450.
- Wang, X., Zhou, H. ve Zhang, Q., 2021, Structural and tribological characteristics of functionalized h-BN nanosheets, *Ceramics International*, 47(14), 20635–20642.
- Wei, J., Zhang, Y., Chen, Y., Ma, T., Xu, H., & Li, J. (2017). Thermal conductance of the 2D MoS<sub>2</sub>/h-BN and graphene/h-BN interfaces. *Scientific Reports*, 7, 41261. <https://doi.org/10.1038/srep41261>
- Wei, L., Zhang, W., Zhao, Y., Liu, Y., & Wang, J. (2023). Enhancement of tribological performance of h-BN nanosheets functionalized with Pebax in lubricating systems. *Tribology International*, 188, 108831. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2023.108831>
- Wu, Y. ve Zhai, L., 2020, Lubrication strategies in mechanical systems: Recent developments and future directions, *Engineering Tribology Journal*, 55(7), 910–925.

- Xiao, L., Jiang, L. ve Wang, T., 2021, Chemical stability and thermal behavior of hexagonal boron nitride under various conditions, *Materials Chemistry and Physics*, 259, 123985.
- Y. Mi, J. Gou, L. Liu, X. Ge, H. Wan, Q. Liu, Enhanced Breakdown Strength and Thermal Conductivity of BN/EP Nanocomposites with Bipolar Nanosecond Pulse DBD Plasma Modified BNNSs, *Nanomaterials* 9 (2019) 1396. <https://doi.org/10.3390/nano9101396>.
- Y. Wang, Z. Wan, L. Lu, Z. Zhang, Y. Tang, Friction and wear mechanisms of castor oil with addition of hexagonal boron nitride nanoparticles, *Tribol. Int.* 124 (2018) 10–22. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.03.035>.
- Yang, H., Fang, H., Yu, H., Chen, Y., Wang, L., Jiang, W., ... & Li, J. (2019). Low temperature self-densification of high strength bulk hexagonal boron nitride. *Nature Communications*, 10(1), 854. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08791-5>
- Yilmaz, T., 2021, Tribological performance of environmentally friendly lubricants, *Environmental Tribology Journal*, 20(3), 54-65.
- Zhang, M., He, W. ve Chen, Y., 2020, Comparative analysis of graphene and hexagonal boron nitride in lubrication, *Tribology International*, 147, 106297.
- Zhang, Y., Zhao, X. ve Chen, W., 2021, Advancements in lubrication technologies for industrial machinery, *Lubricants*, 9(2), 18.
- Zhou, X., Yang, J. ve Sun, Z., 2023, Dispersion stability of nanoparticles in lubricants: Challenges and strategies, *Nano Today*, 48, 101698.
- 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization—A User Guide | *Macromolecules*, (n.d.). <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.7b00767> (accessed April 16, 2025).