

Merve Özkutlu Demirel\* 

Türk Havacılık ve Uzay Sanayii A.Ş.  
Ankara

# Çözücü Değişirme Yöntemi ile Poli(eter eter keton) (PEEK) Kompozitlerinin Üretilmesi

*Termoplastik malzemeler, hızlı proses edilebilir ve geri dönüştürülebilir olmalarının sağladığı avantajları nedeniyle havacılık sektöründe termoset reçinelerin son zamanlarda muadili olmaya başlamışlardır. Grafen yüksek mukavemeti nedeniyle kompozit malzemelerde kullanılan nano ölçekli katkı malzemeleri arasında önemli bir yer tutmaktadır. Bu çalışma kapsamında grafen nanolevhalar (GNP) ile termoplastik malzeme sınıfından poli(eter eter keton) (PEEK) kullanılarak nanokatlı termoplastik malzeme üretilmiştir. Üretim yöntemi olarak çözücü değişirme yöntemi seçilmiş ve bu yöntemle PEEK zincir yapısına bisülfid grupları eklenerek elde edilen çözünebilir sülfonlanmış PEEK yapı elde edilmeden, ilk olarak bu yöntemle saf PEEK malzemenin kompozitleri üretilmiştir. Elde edilen kompozitlerin tanecikli toprak yapıda olduğu gözlemlenmiş ve bu yapının malzemenin termal bozunma sıcaklığı ve camı geçiş sıcaklığında küçük bir düşüşe neden olduğu bulunmuştur. Yapıya grafen eklenmesi ile malzemenin termal özellikleri iyileşmiştir. Elde edilen kompozit malzeme ile yüksek sıcaklık isteri olan eriyik harmanlama cihazlarına gerek duyulmadan enjeksiyonlu kalıplama, baskılı kalıplama gibi üretim tezgahlarına kolay bir yöntemle hammadde sağlanabilecektir.*

## Makale Bilgisi:

Araştırma Makalesi

Gönderilme: 29 Haziran 2022

Kabul: 15 Mayıs 2023

\*Sorumlu Yazar: Merve Özkutlu Demirel

Email: merve.ozkutludemirel@tai.com.tr

DOI:

<https://doi.org/10.56193/matim.1137838>

*Anahtar Kelimeler: PEEK, grafen nanolevha, çözücü değişirme yöntemi*

*Atıf şekli/How to cite: Demirel M. Ö., Çözücü Değişirme Yöntemi ile Poli(eter eter keton) (PEEK) Kompozitlerinin Üretilmesi. Makina Tasarım ve İmalat Dergisi, 2023; 21(1): 43-50.*

## GİRİŞ

Havacılık ve uzay sanayinde kullanılan malzemelerin, hafifliğin artırılması, mukavemet değerlerinin iyileştirilmesi ve fiyatlarının rekabetçi olabilmesi için sürekli bir yenileme sürecinden geçmesi gerekmektedir. Uçak yapılarında kullanılan metal malzemeler, yerini hızla düşük yoğunluklu, karbon fiber takviyeli termoset kompozitlere bırakmaktadır. Termoset kompozitlerin kullanılması, ağırlıkta, dolayısıyla yakıt tüketiminde önemli bir tasarruf sağlamaktadır [1]. Ancak termosetlerin uzun işlem süreleri, çapraz bağ yapısından dolayı geri dönüştürülememeleri, ısı ile iletkenliklerinin yüksek olması, sertlikleri nedeniyle titreşime maruz kalan bölgelerde tercih edilmemeleri ve kullanım ömürlerinin sınırlı olması gibi dezavantajları vardır. Bu endişeler, endüstriyi yeni malzeme türlerinin geliştirilmesine yönelmektedir.

Termoplastikler, termosetlere göre çeşitli avantajlar sunabilir. Termosetler yerine termoplastiklerin tercih edilmesinin ana nedeni hızlı

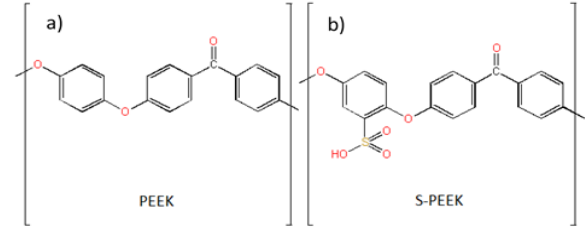
işlenebilirlikleridir. Termoplastik parçalar için üretim yöntemleri, termosetlerin klasik otoklav yöntemine göre işlem süresini azaltabilir. Diğer bir sebep ise tekrarlanabilirlikleridir. Hasarlı termoplastik parçalar, basit bir ısı ile iyileştirilebilir ve kullanım ömürlerinin sonunda, geri dönüştürülebilirler. Diğer bir avantajı ise termoplastiklerin raf ömrünü uzatan herhangi bir gereklilik olmaksızın oda sıcaklığında saklanabilmeleridir [2]. Uçaklar için termoplastik kompozit parçaların üretimine yönelik çalışmalar, sıcak presle şekillendirme ve kaynaklama gibi yeni, hızlı işleme yöntemlerinin geliştirilmesine odaklanmaktadır.

Termoplastikler arasında PEEK yüksek performanslı, yarı kristal bir malzemedir. PEEK'in göze çarpan özellikleri arasında etkili mekanik dayanımı, yüksek sıcaklık performansı ve kimyasal madde bozunumlarına karşı kararlı direnci sıralanabilir. Ayrıca, aşınma, yorulma ve sürünme özellikleri PEEK'i havacılık sektöründe polimerik malzemeler arasında önemli kılmaktadır [3].

PEEK, ekstrüzyon, baskılı kalıplama ve enjeksiyon kalıplama gibi geleneksel yöntemlerle işlenebilir. Sahip olduğu üstün özelliklerin yardımıyla, PEEK ve kompozitleri havacılık, otomotiv, yapısal parçalar ve yüksek sıcaklık elektrik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek fiyatına rağmen PEEK malzemelerinin getirdiği katma değer ile imalat parçaları hafif, tokluğu yüksek ve daha uzun süre dayanım gücüne sahiptir.

Karbon bazlı malzemeler arasında son zamanlarda sıklıkla araştırmalara konu olan grafen nanolevhalar (GNP) PEEK polimerine katkılanarak PEEK'in fiziksel özelliklerine etkisi değerlendirilmektedir [4]. Bu çalışmalar arasında kuru ve ıslak metotlarda aynı ölçülerde katkılandırma yapılarak iki metottan elde edilen GNP katkılı PEEK'ler karşılaştırılmıştır [5]. Islak metotta PEEK ve GNP tozu etanol içerisinde dağıtılarak, kuru metotta ise bu tozlar kuru haldeyken karıştırılmış ve lazer sinterleme yöntemi ile kompozitler elde edilmiştir. Yapılan çekme testlerinin sonucunda ıslak metot ile elde edilen kompozitlerde GNP'nin daha iyi dağılım gösterdiği ve daha düşük oranda topaklanma yaptığı görülmüştür. Buna ek olarak, ıslak metot ile elde edilen numunelerden ağırlıkça %0.5 GNP/PEEK kompozisyonunun en yüksek çekme dayanımına sahip olduğu bulunmuştur. Ekstrüzyon yöntemi kullanılarak hazırlanan ağırlıkça % 2-15 GNP/PEEK karışımlarında ise çekme modülünün PEEK malzemeye GNP eklenmesi ile arttığı gözlemlenmiştir [6]. Bir diğer çalışmada ağırlıkça % 1,3,5,10 GNP/PEEK kompozitler yine ekstrüzyon yöntemi ile hazırlanmış ve GNP konsantrasyonunun arttıkça çekme ve eğme modüllerinde artış gözlemlenmiştir [7]. Sertlik testlerinde ise PEEK'e GNP eklenmesi ile sertliğin doğru orantılı olarak arttığı bulunmuştur. Islak metot ile elde edilen grafen oksit (GO) katkılı nanokompozitlere daha sonra yüksek basınçla kalıplama yapılmıştır [8]. Yapılan tribolojik testlerde sürtünme katsayısının GO eklenmesiyle düştüğü gözlemlenmiştir. PEEK kompozit üretimine bir alternatif de, grafen ve PEEK malzemenin kuru yöntemle karıştırıldıktan sonra, enjeksiyonlu kalıplama cihazında kalıplı kompozit olarak elde edilmesidir [9]. % 2 ve % 5 oranlarında hazırlanan kompozitlerin saf malzemeye göre daha yüksek eğme dayanımına sahip olduğu bulunmuştur. Buna ek olarak, PEEK grafen kompozitleri önce ıslak karıştırma metodu daha sonrasında ise sıcak kalıplama yöntemi ile de üretilmiş ve grafenin PEEK'in mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir [10]. Çekme testi sonucunda grafen katkılı malzemenin saf malzemeye oranla daha yüksek çekme dayanımı ve modülüne sahip olduğu bulunmuştur.

Yapılan çalışmalar PEEK polimerin grafen ile katkılanılmasının hem mekanik, hem termal hem de elektriksel özelliklerde iyileşmelere yol açtığını göstermiştir [11 – 13]. Ancak PEEK kompozitlerinin üretilmesi bir çok açıdan zordur. Örneğin PEEK kompozitlerinin eriyik harmanlama yöntemi ile üretilmesi, PEEK'in yaklaşık 340 °C olan erime sıcaklığında çalışabilen ekstruder gibi cihazların bulunurluğu açısından güçtür. Kompozitlerin çözücü yöntemi ile hazırlanması ise PEEK'in organik çözücülere karşı inert olması nedeniyle zordur. PEEK ancak zincir yapısına sülfürik asit ortamında eklenebilen bisülfite (HSO<sub>3</sub>) iyonlarıyla sülfonlanmış PEEK (S-PEEK)'e dönüştükten sonra organik çözücülerle çözülebilir. PEEK ve S-PEEK'in molekül yapıları Şekil 1'de verilmiştir. Saf halde PEEK malzemenin çözülmesi ise bu zamana kadar yalnızca Venkatraman vd.'nin [14] çalışmasında çözücü değiştirme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. a) PEEK ve b) S-PEEK malzemelerinin molekül yapıları

Bu çalışmada Venkatraman vd.'nin [14] yönteminden yararlanarak, nano ajanların PEEK malzemeye karıştırılması ile ilk olarak çözücü değiştirme yöntemiyle PEEK kompozitleri elde edilmiştir. Bu amaçla grafen nanolevhalarından yararlanılmıştır.

## MALZEME VE YÖNTEM

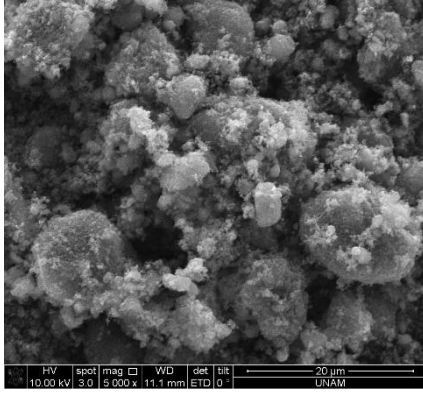
### Malzeme

Kullanılan malzemelerin listesi Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. PEEK-grafen kompozit üretimi çalışmasında kullanılan malzemeler

Malzemeler	Marka
4-klorofenol	Sigma-Aldrich, ≥99%
Poli(eter eter keton)	Victrex PEEK 450G
Grafen nanolevha	Nanografi
Etanol	Sigma Aldrich, 96%
Distile su	-

Toz haldeki grafen nanolevhalarla ait SEM görüntüsü Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Grafen nanolevhaya ait SEM görüntüsü

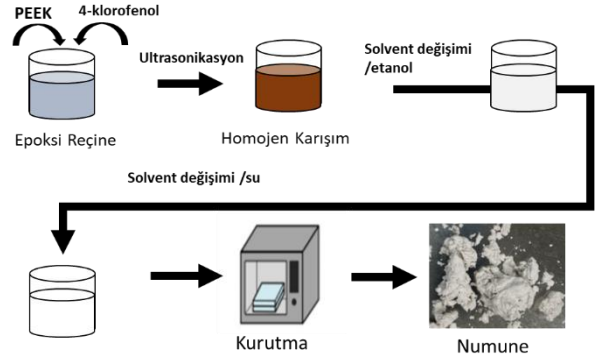
## Yöntem

PEEK kompozitin oluşturulmasında Venkatraman vd.'nin [14] PEEK malzemeyi çözme prosedürü temel alınmıştır. Bu yöntemde PEEK malzemeyi çözmek amacıyla 4-klorofenolden yararlanılmıştır. Bu malzeme katı formda olup ilk olarak sıcak tabla üzerinde 60 °C'ye ısıtılmıştır. Daha sonra çözücü içerisinde %15 ağırlık PEEK/hacim çözücü oranında PEEK tozu eklenerek nanomalzemeler 4 saat boyunca 80 °C'de ultrasonikasyon yöntemiyle karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra karışıma etanol eklenip yıkanarak, 4-klorofenol etanol ile yer değiştirmiştir. Bu işlem 4-klorofenolün karışımdan tamamen uzaklaştığının gözlemlendiği, karışımın rengi gri olana kadar devam etmiştir. Daha sonrasında birer gün aralıklarla 5 kere çözücü etanol ile değiştirilmiştir. Sonrasında ise yine birer gün aralıklarla çözücü 5 kere su ile değiştirilmiştir. Son olarak malzeme bir gün boyunca oda sıcaklığında kurutulmuş, en son olarak ise 4 saat boyunca, 100 °C'de, vakum altında etüvde kurutulmuştur. PEEK grafen kompozitinin üretilmesi için 4-klorofenole PEEK eklenmesi aşamasında ağırlıkça % 1 ve %2.5 oranlarında grafen nanolevha eklenerek kompozitler elde edilmiştir. Çözücü değiştirme yöntemi ile PEEK kompozit eldesi için üretim akım şeması Şekil 3'te gösterilmiştir. Elde edilen malzemeler tanecikli toprak yapı formundadır. Bu çalışmada çözücü değiştirme yöntemiyle PEEK kompozit üretimi ilk olarak gerçekleştirilmiştir.

## Karakterizasyon

Malzemelerin yapısal özellikleri Vertex 70 marka Fourier Transform Infrared (FTIR) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Morfoloji incelemesi çalışmaları için Quanta 400 F Field Emission taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Analizlerden önce malzeme yüzeyleri altın/paladyum ile kaplanmıştır.



Şekil 3. Çözücü yöntemiyle termoplastik kompozit üretimi için akış şeması

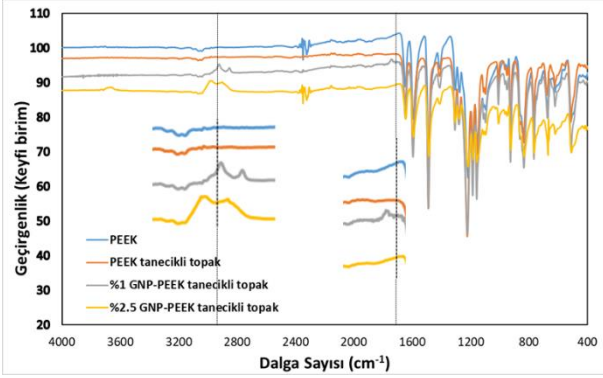
Termal gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analiz ise malzemenin ısıl özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. TGA analizi TA Instruments marka cihaz ile 10 °C/dk ısıtma hızında, azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Termal bozunma sıcaklığı değerleri, TGA eğrisinin türevinin alınmasıyla elde edilen türev eğrisinin tepe noktasından belirlenmiştir ve bozunmanın en hızlı olduğu sıcaklığı temsil etmektedir. DSC analizleri ise yine TA Instruments'a ait cihaz ile 10 °C/dk'lık ısıtma programında azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Ticari PEEK malzemenin camsı geçiş sıcaklığı ikinci ısıtma eğrisinin türevinin alınmasıyla elde edilen pikin tepe noktası olarak belirlenirken, çözücü değiştirme yöntemiyle elde edilen tanecikli toprak yapıdaki malzemelerin camsı geçiş sıcaklıkları, tanecikli yapının da etkisinin gözlemlenebilmesi amacıyla birinci ısıtma eğrilerinin türevlerinin tepe noktaları olarak belirlenmiştir.

## DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Termoplastik kompozit çalışmaları kapsamında ilk olarak çözücü değiştirme yöntemiyle kompozit üretimi tekniği denenmiş, bu kapsamda PEEK-grafen kompoziti üretilmiştir. Üretilen malzemelerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen FTIR analizi sonucunda elde edilen FTIR spektrumları Şekil 4'te gösterilmiştir.

PEEK polimerinin FTIR spektrumunda gözlemlenen karakteristik tepe noktaları 1590 cm<sup>-1</sup> (karbonil gerilmesi), 1486 cm<sup>-1</sup> (halka absorplaması), 1186 cm<sup>-1</sup> (karbonil gerilmesi) ve 1154 cm<sup>-1</sup> (karbon-oksijen-karbon) olarak belirtilmiş ve bu noktalar Şekil 4'te gözlemlenebilir. Polimer yapıyaraften eklenmesi genel olarak bahsi geçen bu tepe noktalarında pik yoğunluğunun azalmasına neden olmaktadır [9]. Ancak grafenin ağırlıkça yalnızca %1'lik düşük bir oranda katkılanırılması ile böyle bir etki gözlemlenmemiştir. Grafenin etkisi 2950 cm<sup>-1</sup> ve 1700 cm<sup>-1</sup> bölgesinde yer alan karbon-karbon

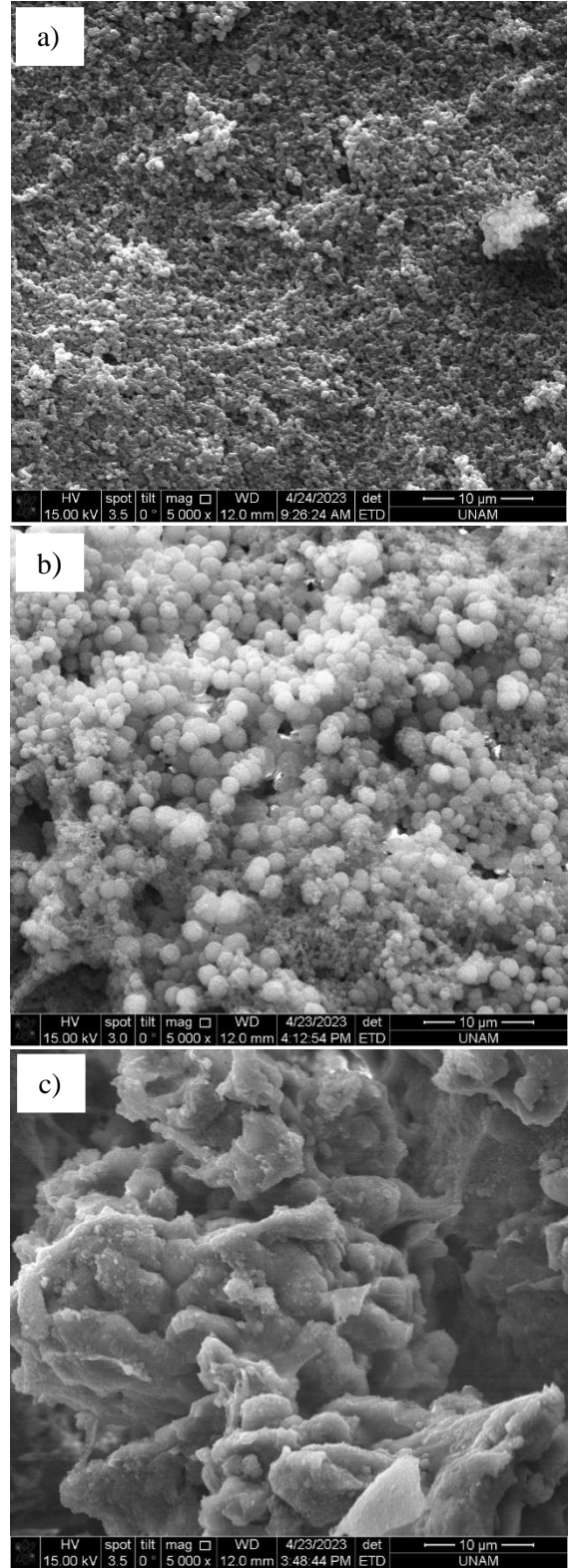
gerilmeleri ile kendini göstermiştir. Çalışmada PEEK malzemenin satın alınan versiyonu olan PEEK tozunun ve çözücü değiştirme işleminden sonra tanecikli toprak yapı formunda elde edilen versiyonunun spektrumları kıyaslandığında, bu iki malzeme arasında fark gözlemlenmemiştir. Bu da diğer çözücü yöntemlerinde olduğu gibi zincir yapıya farklı grupların (-SH<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi) bağlanmadığının, PEEK'in ilk halinde tekrar elde edilebilirliğinin bir göstergesidir.



Şekil 4. PEEK ve kompozitlerinin FTIR spektrumu

Çözücü değiştirme yöntemi ile elde edilen saf PEEK ve PEEK-grafen kompozitinin morfolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Malzemelere ait SEM görüntüleri Şekil 5'te gösterilmiştir.

Çözücü değiştirme yöntemiyle elde edilen saf PEEK ve GNP-PEEK kompozitlerinin tanecikli yapıda toprak bir morfolojiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Tanecikli yapının çözücü değiştirme işlemi sırasında PEEK malzemenin tamamen çözünebildiği 4-klorofenol ile PEEK malzemenin hiç çözünmediği etanolün ani değiştirilmesinden kaynaklanmaktadır. PEEK malzeme ile %1 GNP-PEEK kompozitinin aynı büyütmadaki SEM görüntüleri kıyaslandığında, grafen eklenmesinin tanecikli toprak yapının tanecik boyutunda büyümeye neden olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun yapıdaki grafenin yüzey gerilimini artırarak daha büyük tanelerin oluşmasına neden olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Yine yapıdaki GNP oranı %2.5'e çıkarıldığında taneciklerin daha da büyüdüğü ve bazı bölgelerde taneciklerin oluşmayıp daha katı bölgelerin kaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum, yüksek katkılandırma oranındaki grafen nanolevhaların varlığının çözünme esnasında ısıyı içeride tutarak, solvent değiştirme sırasında tanecik sınırlarını yok etmesiyle açıklanabilir. Şekil 5. c)'de gözlemlenebilen yüzey pürüzlülüklerin grafen nanolevhaların varlığının çözünme esnasında ısıyı içeride tutarak, solvent değiştirme sırasında tanecik sınırlarını yok etmesiyle açıklanabilir. Şekil 5. c)'de gözlemlenebilen yüzey pürüzlülüklerin grafen nanolevhaların varlığının çözünme esnasında ısıyı içeride tutarak, solvent değiştirme sırasında tanecik sınırlarını yok etmesiyle açıklanabilir.

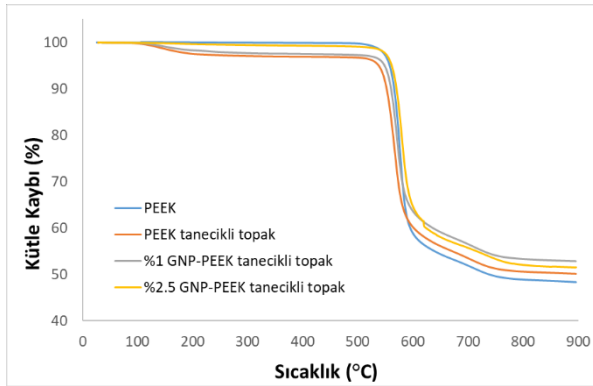


Şekil 5. a) PEEK tanecikli toprak, b) %1 GNP-PEEK tanecikli toprak ve c) %2.5 GNP-PEEK tanecikli toprak malzemelerin SEM görüntüleri

Vankatremam vd. PEEK kompozitlerinde çözücü değiştirme yöntemi ile köpüğe benzer bir yapı elde etmiştir [14]. Bu gözenekli yapıyı şöyle

açıklamıştır: Çözücünün yavaş buharlaşması, PEEK gözenekli yapısını sıkıştıran bir kılcal basınç oluşturarak büzülmesine neden olur. Sıvı-katı arayüzey, sıvı-gaz arayüzeyine kıyasla enerji açısından daha elverişli olduğundan, kurutma sırasında gözeneklerdeki çözücü iç bükey alanlar oluşturur ve bu alanlar PEEK matrise karşı bir gerilim oluşturur. Bu iki eş zamanlı kuvvet de PEEK içerisinde boşluklu bir yapıya sebep olur. Buna ek olarak, küresel tanecikli yapı oluşumu koloidal süspansiyon yapılarla da açıklanabilir. Koloidal bir süspansiyondaki küresel partiküllerin oluşumu, yüzey gerilimi, Brown hareketi ve elektrostatik kuvvetlerin birbirleriyle etkileşiminden kaynaklanır. Brown hareketleri ve elektrostatik kuvvetler parçacıkları birbirinden ayrı tutmaya yararken, yüzey gerilimi malzemenin yüzey alanını azaltmaya yönelik isteğini tetiklediği için küresel tanecik oluşumunu sağlar [15].

Çözücü değiştirme yönteminin ve grafen nanolevha eklenmesinin PEEK malzemenin termal bozunma davranışına etkisi TGA ile incelenmiştir. Şekil 6'da PEEK malzemenin çözücü değiştirme yönteminden önceki ve sonraki versiyonu ile PEEK-grafen nanolevha kompozitlerinin sıcaklık-kütle kaybı grafikleri verilmiştir.



Şekil 6. PEEK ve kompozitlerinin sıcaklığa karşı kütle kaybı eğrileri

Şekil 6 incelendiğinde tüm malzemelerin tek bir basamakta bozunmaya uğramadığı gözlemlenmektedir. PEEK tanecikli topak yapı ve 1 wt.% GNP içeren kompozitte başlangıçta 110 °C bölgesinde az miktarda bir kütle kaybı gözlemlenmiştir. Kurutma işlemi sırasında PEEK'in camsı bölgelerinde hapsolmuş çözücünün uzaklaştırılması işlemi kurutma işlemindeki buharlaşmadan ziyade difüzyona bağlı kalmaktadır. Bozunma sıcaklığından önce gözlemlenen kütle kaybının bu çözücünün uzaklaşması olabileceği düşünülmüştür. Bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık gözönüne alındığında bu çözücü sudur. %2.5 GNP-PEEK tanecikli topak için başlangıç bölgesinde kütle kaybına rastlanmamıştır. Bu durumun nedeni tanecik

sınırlarının kaybolduğu %2.5 GNP-PEEK tanecikli topak yapısında çözücünün hapsolabileceği boşlukların oluşmaması nedeniyle, çözücü difüzyonunun daha etkin bir biçimde gerçekleşmesi olarak açıklanabilir. TGA analizi sonrasında elde edilen bozunma sıcaklığı, %5 kütle kaybının gözlemlendiği bozunma sıcaklığı ve kül yüzdesi değerleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2'ye göre PEEK malzemenin bozunma sıcaklığı çözücü değiştirme işlemi sonrasında bir miktar azalmıştır. Bunun nedeninin morfolojideki değişim olduğu düşünülmüştür. Şekil 5'te gözlemlenebilen tanecikli topak yapıdaki malzemenin bozunması, toz PEEK malzemeye göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. Tanecik boyutundaki azalma nedeniyle, taneciklerin yüzey alanının artması ve bu nedenle ısı aktarımının toz haldeki PEEK malzemeye göre daha etkin gerçekleşmesi, tanecikli topak malzemenin daha düşük sıcaklıklarda bozunmasına neden olmuştur. Ancak yapıya grafen nanolevha eklenmesi ile bozunma sıcaklığında artış gözlemlenmiştir. Termal kararlılıktaki artış, PEEK matrisindeki karbonik yapıdaki nanoparçacıkların yüksek termal kararlılığına bağlanabilir [16]. Nanoparçacık oranının artmasıyla malzemenin bozunma sıcaklığı da artmıştır. Nanoparçacıkların varlığı, C-C titreşimlerini kısıtlayarak, bozunma için daha yüksek enerji ihtiyacını doğurmuştur [17]. Malzemelerin %5 kütle kaybındaki bozunma sıcaklıkları incelendiğinde ise yine bozunmanın erken basamaklarında tanecikli yapı etkisini göstermiş, ısı transferinin gerçekleştiği yüzey alanının artması ile daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya sebep olmuştur. Ancak yapıya GNP eklenmesiyle bir ısı bariyeri oluşmuş ve malzemenin bozunması yavaşlamıştır. Yapıya GNP eklenmesiyle özellikle düşük katkılandırma oranlarında GNP'nin kül miktarına önemli bir etkisi gözlemlenmemiştir.

Tablo 2'de PEEK malzeme ve kompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıkları verilmiştir. PEEK ve kompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıkları incelendiğinde ise çözücü değiştirme yönteminin PEEK malzemenin camsı geçiş sıcaklığını çok küçük farkla azalttığı gözlemlenmiştir. Bunun iki nedeni olabilir. Birincisi yapı içerisinde TGA analizinde de gözlemlenen hapsolmuş çözücünün plastikleştirici etki yaratmasıyla camsı geçiş sıcaklığını düşürmesi, ikincisi ise tanecikli topak yapı morfolojisine geçişin polimer zincirlerinin daha rahat hareket etmesini sağlayarak camsı geçiş sıcaklığını düşürmesidir. Yapıya grafen eklenmesi ise yalnızca %2.5'lük bir katkılandırma oranında çok küçük bir artışa sebep olmuştur. Burada şekil 5. c)'de gözlemlenebilen tanecik sınırlarının yok olmasıyla, camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki morfolojik etki azalarak, grafen nanolevhaların varlığı camsı geçiş sıcaklığını

arttırmıştır. Bu da GNP varlığının polimer zincirlerinin hareketini kısıtlamasıyla açıklanabilir.

Tablo 2. PEEK ve kompozitlerinin termal bozunma davranışları ve camsı geçiş sıcaklıkları

	Bozunma sıcaklığı (°C)	%5 kütle kaybı bozunma sıcaklığı (°C)	Kül yüzdesi (%)	Camsı geçiş sıcaklığı (°C)
PEEK	584	557	48	166
PEEK tanecikli topak yapı	572	547	50	163
%1 GNP – PEEK tanecikli topak yapı	575	550	55	162
% 2.5 GNP-PEEK tanecikli topak yapı	585	562	52	168

## SONUÇ

Bu çalışma kapsamında çözücü değiştirme yöntemi ile ilk olarak PEEK kompozitleri elde edilmiştir. FTIR analizlerinden elde edilen bilgilere göre PEEK zincir yapısına başka gruplar eklenmeden, saf PEEK malzemenin kompoziti eriyik harmanlama yöntemlerine gerek kalmadan üretilebilmiştir. Morfoloji incelemelerine göre üretilen malzemeler tanecikli topak yapıdadır. Bu yapı, çözünmüş polimerin solventinin, polimerin hiç çözünmediği organik malzeme ile ani değişimi sonucunda yapısında oluşan kuvvetlerin etkisiyle oluşmuştur. Gerçekleştirilen termal analizler sonucunda çözücü değiştirme yönteminin PEEK malzemenin bozunma ve camsı geçiş sıcaklıklarında küçük bir düşüşe sebep olduğu bulunurken, yapıya GNP eklenmesinin termal özellikleri iyileştirdiği gözlemlenmiştir.

Bu çalışmanın çıktısı olarak nanokatlı termoplastik PEEK malzeme sıcak harmanlama yöntemine alternatif olarak çözücü değiştirme yöntemi ile üretilmiştir. Bu yöntem ile PEEK malzemenin kompozitleri yüksek sıcaklık isterleri olan eriyik harmanlama cihazlarına gerek kalmadan kolay bir biçimde üretilebilecek ve

nanomalzemelerin PEEK özelliklerine etkisi incelenebilecektir. İstenildiği takdirde, tanecikli topak yapı formunda elde edilen kompozit yapı, sıcak pres ve enjeksiyonlu kalıplama gibi yöntemlerle parça üretiminde giriş maddesi olarak kullanılabilir. Bu sayede daha homojen nanokatlı termoplastik kompozit parçalar elde edilebilecektir.

Çalışmanın devamı olarak çözücü değiştirme yöntemiyle GNP-PEEK kompozitlerinde GNP'nin etkili olduğu konsantrasyonun belirlenmesi amacıyla, farklı konsantrasyonlarda grafen katkılılandırması yapılmalıdır. Buna ek olarak, çözücü değiştirme yönteminin diğer PEEK kompozitlerinin eldesinde de kullanılması bu yöntemin etki alanının belirlenmesinde faydalı olacaktır. En optimum sonucu veren nanokatlı termoplastik numune sıcak pres veya enjeksiyonlu kalıplama gibi yöntemlerle parça üretiminde kullanılarak mekanik testlerin gerçekleştirilmesine uygun numuneler üretilmesi ve mekanik değerlerin belirlenmesi, yine çalışmanın kapsamını genişletecektir. Tüm bu çalışmalar kapsamında elde edilecek sonuçlara göre havacılık standartlarına uygun olan termoplastik kompozitler belirlenebilecektir.

## PRODUCTION OF POLY(ETHER ETHER KETONE) COMPOSITES VIA SOLVENT EXCHANGE METHOD

In the aviation world, recently, thermoplastic materials have started to replace thermosets with their important advantages such as being both rapidly processable and recyclable. Graphene, on the other hand, has an important place in composite studies as it is the strongest nanomaterial. In this study, thermoplastic nanocomposites were produced by using graphene nanoplatelets (GNP) and poly(ether ether ketone) (PEEK) from thermoplastic material class. The solvent exchange method was chosen as the production method, and the composite of pure PEEK material could be produced first time with the solvent chosen, without adding any group to the PEEK chain structure. It was observed that the obtained composites were in granular foam structure and it was found that this structure caused a small decrease in the thermal decomposition temperature and glass transition temperature of the material. With the addition of graphene to the structure, the thermal properties of the material were maintained. With the obtained composite material, raw materials can be supplied to production benches such as injection molding and compression molding with an easy method without the need for melt blending devices which requires high temperature processing.

**Keywords:** PEEK, graphene nanoplatelets, solvent exchange method

## TEŞEKKÜR

Yazar, 20AG001 ve 5189901 projeleri kapsamında araştırma ve laboratuvar geliştirmeleri için Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun 1004 ve 1515 programları kapsamında mali destek alındığını bildirmektedir. Ayrıca yazar, gerekli imkan ve altyapıyı sağladığı için Türk Havacılık ve Uzay Sanayii'ne ve Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'ne teşekkürlerini sunar. Yazar çalışmada bilimsel görüşlerini aldığı Mahide Betül Öztürkmen, Yahya Öz ve Remzi Ecmel Ece'ye teşekkürlerini sunar.

## KAYNAKÇA

- Schuster, A., Larsen, L., Fischer, F., Glück, R., Schneyer, S., Kühnel, M. 2018. "Smart Manufacturing of Thermoplastic CFRP Skins", *Procedia Manuf.*, 17, 935–43. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.10.147>.
- Díaz, J., Rubio, L. 2003. "Developments to manufacture structural aeronautical parts in carbon fibre reinforced thermoplastic materials", *J Mater Process Technol.*, 143–144, 342–6. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00450-3](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00450-3).
- McKeen L. W. 2012. *Film Properties of Plastics and Elastomers*. 3rd Ed. 315-337.
- Öz, Y., Yılmaz, B., Evis, Z. 2022. "A Review on Nanocomposites with Graphene Based Fillers in Poly(ether ether ketone)", *Polymer Science, Series A*, 64.
- Chen, B., Berretta, S., Evans, K., Smith, K., Ghita, O. 2018. "A primary study into graphene/polyether ether ketone (PEEK) nanocomposite for laser sintering", *Applied Surface Science*, 428, 1018 – 1028.
- King, J.A., Tomasi, J.M., Klimek-McDonald, D.R., Miskiođlu, İ., Odegard, G. M., King, T.R., Sutherland, J.W. 2016. "Effects of carbon fillers on the conductivity and tensile properties of polyetheretherketone composites", *Polymer Composites*, 39(S2), E807 – E816.
- Puértolas, J., Castro, A., Morris, M., Rios, J.A., Ansón-Casaos, R. 2019. "Tribological and mechanical properties of graphene nanoplatelet/PEEK composites", *Carbon*, 141, 107 – 122.
- Song, H., Li, N., Li, Y., Min, C., Wang, Z. 2012. "Preparation and tribological properties of graphene/poly(ether ether ketone) nanocomposites", *Journal of Materials Science*, 47(17), 6436 – 6443.
- Tewatia, A., Hendrix, J., Dong, Z., Taghon, M., Tse, S., Chiu, G., Mayo, W.E., Kear, B., Nosker T., Lynch, J. 2017. "Characterization of melt-blended graphene – poly(ether ether ketone) nanocomposite", *Materials Science and Engineering: B*, 216, 41 – 49.
- Wang, Y., Rouholamin, D., Davies R., Ghita, O.R. 2015. "Powder characteristics, microstructure and properties of graphite platelet reinforced Poly Ether Ether Ketone composites in High Temperature Laser Sintering (HT-LS)", *Materials & Design*, 88, 1310 – 1320.
- Arif MF, Alhashmi H, Varadarajan KM, Koo JH, Hart AJ, Kumar S. Multifunctional performance of carbon nanotubes and graphene nanoplatelets reinforced PEEK composites enabled via FFF additive manufacturing. *Compos Part B* 2020;184:107625. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107625>.
- Mokhtari M, Archer E, Harkin-jones E, Mcilhagger A. A review of electrically conductive poly ( ether ether ketone) materials 2021. <https://doi.org/10.1002/pi.6176>.
- Thiruchitrabalam M, Bubesh Kumar D, Shanmugam D, Jawaid M. A review on PEEK composites - Manufacturing methods, properties and applications. *Mater Today Proc* 2020;33:1085–92. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.124>.
- Venkatraman, P., Rader, C., Bohmann, N., Foster, EJ. 2019. "Structure-property-processing relationship of ethanol solvent exchanged PEEK.", *Polymer (Guildf)*, 169, 154–9. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.02.057>.
- Yethiraj A. 2007. "Electrostatically Driven Formation of Spherical Colloidal Clusters." *Soft Matter*; 3:1099-1115. <https://doi.org/10.1039/B704251P>
- Wang P., Ma R., Wang Y., Cao W., Liu C, Shen C. 2001. "Comparative study of fullerenes and graphene nanoplatelets on the mechanical and thermomechanical properties of poly(ether ether ketone)." *Mater Lett*; 249:180–4. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.04.092>.
- Mishra TK, Kumar A, Verma V, Pandey KN, Kumar V. PEEK composites reinforced with zirconia nanofiller. *Compos Sci Technol* 2012;72:1627–31. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.06.019>.