KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİMETİLMETAKRİLAT KATKILI HAM BENTONİT VE Na-BENTONİTİN YAPISAL VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELEMESİ

EYLEM TATOĞLU

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİMETİLMETAKRİLAT KATKILI HAM BENTONİT VE Na-BENTONİTİN YAPISAL VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELEMESİ

EYLEM TATOĞLU

Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Uğur KAYA Danışman,	Kocaeli Üniversitesi	.....
Doç. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ Jüri Üyesi,	Marmara Üniversitesi	.....
Doç. Dr. Selahaddin GÜNER Jüri Üyesi,	Kocaeli Üniversitesi	.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 16.07.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının konusu, ‘’Polimetilmetakrilat Katkılı Ham Bentonit ve Na-bentonitin Yapısal ve Dielektrik Özelliklerinin İncenlemesi’’ üzerinedir. Yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgisinden yararlandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek aldığım, yanında çalışmaktan onur duyduğum ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam, Dr. Öğretim Üyesi A. Uğur KAYA’ ya, katkılarından dolayı Dr. Öğretim Üyesi Selahaddin GÜNER’e, tez çalışmamdaki ölçümler ile ilgili desteğini esirgemeyen İstanbul Medeniyet Üniversitesi Uzmanı Fatma GÖZÜAK’a, bu zorlu süreçte her daim yanımda olan Bengü KAYMAZ’a ve en önemlisi her şeye rağmen yanımda olup bana katlanabilen sevgili anne ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran-2019 Eylem TATOĞLU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iii
TABLOLAR DİZİNİ v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vi
ÖZET vii
ABSTRACT viii
GİRİŞ 1
1. KİLLER 3
1.1. Killerin Genel Özellikleri 3
1.2. Smektitler Grubu Killer 13
1.3. Bentonit Kili 15
1.4. Killerde Katyon Değişimi, Kalsiyum (Ca^{+2}) ve Sodyum (Na^{+}) Bentonit 17
2. POLİMERLER 19
2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması 21
2.2. PMMA (Poli Metil Metakrilat) Polimerinin Özellikleri 27
3. MALZEMELERİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ 30
4. POLİMER –KİL KOMPOZİTLER 36
4.1. PMMA-Kil Kompozitlerin Özellikleri 36
5. MALZEME VE YÖNTEM 39
5.1. Kil ve Kimyasallar 39
5.2. PMMA-Kil Kompozitlerin Hazırlanması 39
5.3. Karakterizasyon Yöntemi 39
5.3.1. X-Işınları kırınımı (XRD) 39
5.3.2. Fourier transform infrared spectroskopy (FT-IR) 40
5.3.3. Dielektrik ölçümler 41
5.3.4. X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF) 41
6. BULGULAR VE TARTIŞMA 42
6.1. PMMA-Kil Kompozitlerinin XRD Karakterizasyonu 42
6.2. PMMA-Kil Kompozitlerinin FT-IR Karakterizasyonu 44
6.3. PMMA-Kil Kompoztlerinin Dielektrik Ölçümleri 47
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 51
KAYNAKLAR 55
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 61
ÖZGEÇMİŞ 62

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Kil mineral tabakası (A), parçacık (B), agrega (C), agrega topluluğu (D) 7
Şekil 1.2. Tetrahedral levha. T, tetrahedral katyonlar; Oxa, tepe oksijen atomları; Oxb, oksit bazal oksijen atomları. a ve b birim hücre parametrelerini göstermektedir. 8
Şekil 1.3. Oktahedral tabaka O-trans yönelimi oktahedra; O-cis, cis odaklı oktahedra; Oxa, tepe oksijen atomları; Oxo, OH, F, Cl oktahedral anyonu. A ve b birim hücre parametrelerini göstermektedir. 9
Şekil 1.4. 1:1 ve 2:1 tabaka yapıları modelleri. Oksit bazal oksijen atomları; T, tetrahedral katyonlar; O, oktahedral katyonlar; Oxa, tepe oksijen atomları; Oxo, oktahedral katyonlar (OH, F, Cl). 9
Şekil 1.5. Farklı tabaka yapıları (A) 1:1 katman, (B) 2:1 katmanlı, (C) susuz ara katman katyonları ile 2:1 katmanı, (D) hidratlı ara katman katyonları olan 2:1 tabakası, (E) oktahedral ara tabakalı 2:1 tabakası. 10
Şekil 1.6. Çeşitli bentonitlerin su ile temas ettiklerindeyapılarında oluşan değişim 16
Şekil 1.7. Elektrik çift tabakanın gözenek suyundaki iyon konsantrasyonuna bağlı değişimi (Troedson ve Nykvist, 1980). 17
Şekil 2.1. Polimerizasyon tepkimesi. 19
Şekil 2.2. Polimerik yapı ve çözücü etkileşmesi 20
Şekil 2.3. Polimer zincirlerinin şekilleri 22
Şekil 2.4. Amorf ve kristalin polimer yapı modelleri 23
Şekil 2.5. Polimerlerde gözlenen kimyasal yapı izormerliği 24
Şekil 2.6. Polimerlerde gözlenen yönlenme izomerliği 24
Şekil 2.7. Polimerlerde gözlenen iki uç konformasyonun şematik gösterimi 25
Şekil 2.8. Propilen için ataktik, izotaktik ve sindiyotaktik yapıları göstermektedir. 25
Şekil 2.9. Katılma reaksiyonunda çift bağ bulunmayan polimerlerde sindiyotaktik, izotaktik ve ataktik yapıları. 26
Şekil 2.10. Ana zincir üzerinde bulunan çift bağlar sebebi ile oluşan cis-trans geometrik izomerlikleri 26
Şekil 2.11. Bütadien monomerinde 1,2 ve 3,4 katılmaları 27
Şekil 2.12. PMMA polimerizasyonu 27
Şekil 2.13. PMMA ‘nın yapı şekli 27
Şekil 3.1. İyonik kristalde frekansa bağlı polarizasyonun değişimi. 32
Şekil 3.2. İyonik kristalin frekansı ile (a) ε ve (b) tanδ değişimleri 33
Şekil 3.3. Dielektrik sabitin gerçek (ε ') ve hayali kısmı (ε "), yüzeysel, oryantasyonlu, iyonik ve elektronik polarizasyona sahip bir polimerde frekansın bir fonksiyonu olarak frekans işlevi. 34
Şekil 3.4. Paralel tabakalı kapasitör. 34

Şekil 5.1. Bir kristalde X-ısını kırınımı 40
Şekil 6.1. Ham Bentonit ve PMMA/Ham Bentonit kompozitlerin XRD değişimleri (a), Na-Bentonit (Imerys) ve PMMA/Na-Bentonit (Imerys) kompozitlerin (3-24º) XRD değişimleri. 43
Şekil 6.2. Ham Bentonit ve PMMA/Ham Bentonit kompozitlerinin XRD değişimleri (a),Na-Bentonit (Imerys) ve PMMA/Na-Bentonit (Imerys) kompozitlerin (4-8º) XRD değişimleri. 44
Şekil 6.3. Numunelerin kızılötesi spektrumları (4000-2000 cm-1) (a) Ham Bentonit ve PMMA/Ham Bent Kompozitleri, (b) Na-Bentonit ve PMMA/Na-Bentonit kompozitleri..... 44
Şekil 6.4. Numunelerin kızılötesi spektrumları (2000-400 cm-1)(a) Ham Bentonit ve PMMA-Ham Bent. Kompozitleri, (b) Na-Bent.I ve PMMA-Na-Bent. Kompozitleri 45
Şekil 6.5. Reel permitivite Ham Bentonit (a), Reel permitivite Na-Bentonit (b) 47
Şekil 6.6. Kayıp faktörü (tanδ), (a) PMMA/Ham Bentonite, (b)PMMA/Na-Bentonit. 50

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Killerin isimlendirilmesi 4
Tablo 1.2. Kil ve kil mineral arasındaki farklar 5
Tablo 1.3. Kil mineralinin çevreyle etkileşimi 8
Tablo 2.1. Polimerler ve çözünürlük parametreleri. 20
Tablo 2.2. Polimerler ve çözücülerin çözünürlük parametreleri 20
Tablo 2.3. Maddenin halleri 21
Tablo 2.4. Zincir özelliklerine göre polimerler 22
Tablo 2.5. PMMA' nın fiziksel özellikleri 28
Tablo 2.6. PMMA' nın mekanik özellikleri 28
Tablo 2.7. PMMA' nın termal özellikleri 28
Tablo 2.8. PMMA' nın optik özellikleri 29
Tablo 2.9. PMMA' nın dielektrik özellikleri 29
Tablo 5.1. Ham Bentonit ve Na-bentonit kompozitlerinin XRF sonuçları 41
Tablo 6.1. PMMA Ham Bentonit ve PMMA- Na Bentonit X-ışını spektrumu maksimumları ve düzlemler arası mesafeleri 43

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

N_A : Avogadro sayısı (akb)
ε_0 : Boşluğun dielektriksel geçirgenliği
σ : Boşluğun yük yoğunluğu (Coulomb/Metre)
ε_s : Düşük frekanslı dielektrik sabiti (Farad/metre)
E : Elektrik alan vektörü (Newton/Coulomb)
P : Elektrik dipol momenti (Coulomb metre)
P_e : Elektronik polarizasyon
λ : Işığın dalgaboyu (1/saniye^{-1})
C : Kapasitans (Faraday)
ε : Kompleks geçirgenliğin imajiner kısmı
ε : Kompleks geçirgenliğin reel kısmı
M : Moleküler ağırlık (Gram/Mol)
E_0 : Plakalar arasındaki elektrik alan (Newton/Coulomb)
α : Polarizelenebilirlik
V : Potansiyel fark (Joule/Coulomb)
τ : Relaksasyon süresi
ε_∞ : Yüksek frekans dielektrik sabiti (Farad/metre)
ρ : Yoğunluk

Kısaltmalar

AIPEA : International' in I'Etude des Argiles (Uluslararası Kil Araştırmaları)
FT-IR : Fourier transform infrared spektrometre (Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometresi)
JNC : Joint National Committee (Kil mineral topluluğunun ortak isimlendirme komitesi)
LDH : Layered double hydroxides (Katmanlı çift hidroksit)
MMT : Montmorillonit
PMMA : Polimetilmetakrilat
O : Oktahedral tabaka
T : Tetrahedral tabaka
TOT : Tetrahedral- oktahedral-tetrahedral tabakalrın katman oluşturması
XRD : X-ray Diffraction (Xışını kırınımı)
XRF : X-Ray Fluorescence (X ışınları floresans spektrometrisi)

POLİMETİLMETAKRİLAT KATKILI HAM BENTONİT VE Na-BENTONİTİN YAPISAL VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELEMESİ

ÖZET

Bu çalışmada Polimetilmetakrilat (PMMA)/ Ham Bentonit (Eczacıbaşı Esan) ve Polimetilmetakrilat(PMMA)/ Na-Bentonit (Imerys Türkiye) kompozitler hazırlanmıştır. Kompozitlerin hazırlanmasında kil'e polimer yüklemesi (yüksek kil kütlesi, düşük polimer yüklemesi (maksimum %13 kütlece)) yapılmıştır. Solüsyon karıştırma tekniği ile hazırlanan kompozitlerin toz örnekleri üretilmiş, elde edilen kompozitlerin, yapısal özellikleri ve kil-polimer etkileşimleri kızılötesi (IR) ve X-ışını kırınımı (XRD) teknikleri ile incelenmiştir. Dielektrik özelllikler ise Dielektrik spektroskopi (DS) yardımıyla belirlenmiştir.

Ülkemizde zengin kaynakları olan Ham Bentonit Eczacıbaşı Esan'dan (Bandırma Tesisleri) temin edilmiştir. Na-Bentonit, Imerys Endüstriyel Mineraller şirketi tarafından Çanakkale tesislerinde sodyum zenginleştirmesi yapılmış kalsiyum bentonittir (Milos-Yunanistan). PMMA ile iki farklı bentonitin kompozitleri hazırlanarak, düşük dielektrik sabitli malzemeler elde edilmiştir. PMMA/Na-Bentonit kompozitlerin dielektrik cevabı, PMMA/Ham Bentonit kompozitlere göre daha kararlıdır. Mikro elektronikte sıklıkla kullanılan polimerik yalıtkanlara nazaran termal kararlığı yüksek kompoziler üretilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dielektrik , Ham ve Na-Bentonit, İnfrared, PMMA, XRD.

INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF RAW BENTONITE AND Na-BENTONITE WITH POLYMETHYLMETACRYLATE ADDITIVES

ABSTRACT

In this study, polymethylmethacrylate (PMMA) / Raw Bentonite (Eczacibasi Esan) and polymethyl methacrylate (PMMA) / Na-bentonite (Imerys Turkey) composites were prepared. In the preparation of the composites, polymer loading into clay (high clay mass, low polymer loading (maximum 13% mass)) was performed. Powder samples of composites prepared by solution mixing technique were produced and the structural properties and clay-polymer interactions of the composites were examined by infrared (IR) and X-ray diffraction (XRD) techniques. Dielectric properties were determined with the help of dielectric spectroscopy (DS).

Raw Bentonite, which has rich resources in our country, was obtained from Eczacıbaşı Esan (Bandırma Facilities). Na-Bentonite is calcium bentonite (Milos-Greece) which has been enriched with sodium at the Çanakkale facilities by Imerys Industrial Minerals. Two different bentonite composites were prepared by PMMA and materials with low dielectric constant were obtained. The dielectric response of PMMA / Na-Bentonite composites is more stable than PMMA / Raw Bentonite composites. Composites with high thermal stability were produced compared to polymeric insulators commonly used in microelectronics.

Keywords: Dielectric, Pristine and Na-Bentonite, Infrared, PMMA, XRD.

GİRİŞ

Bentonit, smektit grubuna ait bir kildir. Bu killer, oktahedral (O) tabaka (Al (O, $OH)_6$) birimleri ile birbirine bağlanmış iki boyutlu tetrahedral (T) ($Si0_4$) tabakasından oluşur. Farklı kalınlıklarda bir ara kat alanı ile ayrılmış TOT katmanlarından oluşur. Bu katmanlar, mikrometre boyutunda plaka olarak düzenlenir. Kil tabakalarının taban düzleminde oksijen atomları altıgen ağı oluşturur (Keller-Besrest,1995). Bentonit, çoğunluğu montmorillonit mineralinden oluşan volkanik külün değişimiyle meydana gelir ve oluştukları bölgeye bağlı olarak montmorillonite ek olarak çeşitli yardımcı mineraller içerir. Bu mineraller kuvars, feldispat, kalsit ve jips içerebilir. Bu minerallerin varlığı bir depozitin endüstriyel değerini etkiler, uygulamaya bağlı olarak değerini düşürür veya arttırır. Bentonit, güçlü kolloidal özellikleriyle suyla temas ettiğinde jelimsi ve yapışkan bir sıvı oluşturarak hacmi birkaç kat artar. Bentonitin hidratasyon, şişme, su emme, viskozite, tiksotropi gibi özelikllerinden dolayı çok çeşitli kullanımlar ve uygulamalarda ilgi çekmektedir.

Bentonitin, tabakalar arası mesafe 1 nm civarında, uzunlukları ise 100-1000 nm arası değişir. Tabakalar arasındaki metal katyonlar (Na^+, Ca^+, K^+, Mg^+) ile alkil amonyum ve fosfonyum tuzları ile yer değiştirilerek tabakalar arası mesafe birkaç nanometre boyutunda değiştirilebilir. Böylece organokil olarak modifiye edilen yapılar ile polimerler ko layca nanokompozit oluşturur ve istenen özellikte yeni malzemeler üretilir. Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına yerleşmesi ile ya da kil parcacıkların polimer matris içerisinde nano boyutta yerleşimleriyle oluşan polimer-kil malzemeler polimer-kil nano malzemeler olarak adlandırılır.

İyi mekanik ve optik özelliklere sahip Polimetilmetakrilat (PMMA), sık kullanılan akrilat polimerlerinden biridir. Düşük dielektrik sabite sahip PMMA ile farklı PMMA-kil nanokompozitler üretilmiştir. PMMA / Kil nanokompozitler, in situ,(Xie, 2003., Jash, 2005), süspansiyon (Choi, 2003), emülsiyon polimerizasyonu (Lee, 1996., Huang, 2001), çözelti karıştırma, (Hu, 2002., Xu 2004) ve eriyik işleme (Kumar, 2003., Shen, 2004) gibi tekniklerle üretilmiştir.

Transistörler, kondansatörler ve mikro işlemciler ve bellekler üzerinde kullanılan düşük dielektrik sabitli malzemelerin üretilmesi ihtiyacı, araştırmacıları yeni nesil kompozitlere yöneltmişlerdir. Kil-polimer kompozitler de bu ihtiyaca cevap verebilen malzemelerdir. Daha önceki çalışmalarda (Kaya, 2014) PMMA/ Ham Bentonit kompozitlerde bentonite nazaran düşük dielektrikli malzeme üretme sonucuna ulaşmıştır.

Bu çalışmada orta molekül ağırlıklı PMMA (Alfa Easer MW:120000) ile Ham ve Sodyum Bentonitlerin kompozitleri üretilmiştir. Üretilen bu kompozitlerin yapısal analizleri (Kızılötesi ve X-Işını difraksiyon çalışmaları ile kil-polimer etkileşme mekanizmaları aydınlatılmıştır. Dielektrik spektroskopisi yardımıyla dielektrik sabitler belirlenmiştir.

1. KİLLER

1.1. Killerin Genel Özellikleri

Kil bilimcileri; kil ve kil minerallerinin, saf şekilde ya da çeşitli modifikasyonlardan sonra, yirmi birinci yüzyılın en önemli malzemesi olarak kabul edileceğine inanmaktadırlar. Uygulama alanındaki çeşitlilik sebebi ile pek çok bilim dalını çeşitli yönleriyle bir araya getirmektedir.

Kil, insanlar tarafından antik çağlardan beri bilinmekte ve kullanılmaktadır. Modern yaşamın ise neredeyse vazgeçilmezi haline gelmeye başlamaktadır. Porselen, fayans, tuğla gibi seramik ürünlerinin yanı sıra plastik, boya, kâğıt, kauçuk, kozmetik malzemelerinin de önemli bir bileşenidir. Son yıllarda killerin, polimerlerle oluşturdukları nanokompozitler büyük ilgi görmektedir. Kil ve kil minerallerinin yapıları ve özelliklerindeki çeşitlilik geniş uygulama alanları oluşturduğundan, kil bilimi üzerinde kapsamlı araştırmalar gittikçe artmaktadır. Kil ve kil kullanımı ile ilgili bilgiler çok eski dönemlere dayanmaktadır. Son yüzyıllarda yapılan araştırmalar, kil mineralinin ilk kullanımının 1930'ların ortalarında olduğunu göstermektedir.

Kil ile çalışan insanlar farklı bilim dalları ve farklı ilgi alanlarına sahip olduklarından dolayı, kil mineralleri için çok farklı görüş ve kavramlar bulunmaktadır. Kil bilimcilerinin jeoloji, mineraloji, kimya, fizik, biyoloji olmak üzere çeşitli eğitimlere sahip olmaları, farklı bakış açılarına sahip olmalarına sebep olmaktadır. Örneğin; bazı yayınlarda (makale, çeşitli bilimsel dergiler gibi) ''kil'' kelimesi genellikle '' mikro gözenekli katı '' ya da ''katmanlı malzeme'' gibi terimlerin içerisinde bulunmaktadır. Bunun sebebinin, pek çok insan tarafından kilin toprak (kir) ve çamur ile ilişkilendirilmesinden olduğu düşünülmektedir [1]. Genel olarak ''kil minerali'' terimi; kayaçların, çökeltilerin ve toprakların ince parçalı fraksiyonunu meydana getiren hidratlanmış fillosilikat sınıfını belirler. Kil mineralleri topluluğunun ortak isimlendirme komitesi (JNC) 'nin tanımına göre ise ''küreye plastisite kazandıran çeşitli işlemlerle (yakma, kuruma gibi.) sertleşen fillosilikat mineralleridir [1,2].

JNC için kil minerali tanımında tane boyutu dikkate alınmamaktadır. Örneğin mika, vermikulit ve klorit gibi mikroskobik boyuttaki fillosilikatlar, kil minerali olarak kabul edilebilir. Kil mineral yapıları anlayışımızın büyük bir kısmı, makro kristal biçiminin X-ışını kırınımı analizinden türetilmiştir. Jeolojinin kurucusu Georgius Agricola (1494-1555), kil tanımını resmileştiren ilk kişi olmuştur [1,2]. İsimlendirme ile ilgili son çalışmalar, AIPEA (Internationale'in I'Etude des Arggiles) ve kil mineralleri topluluğunun ortak isimlendirme komitesi (JNC) aracılığı ile yaklaşık beş yüz yıl sonra yapılmıştır [1]. Killerin güncel isimleri aşağıdaki tabloda gösterilmektedir.

Tablo 1.1. Killerin isimlendirilmesi [1].

Killerin mevcut isimleri	**Kökeni**	**Ana kil mineral bileşeni**	**Uyarılar**
Seramik kili	Tortul	Kaolin	Yüksek plastik, beyaz yanma
Bentonit	Volkanik kaya değişimi veya authigenic	Montmorillonit	
Ağartma kili	Asitle aktifleştirilmiş	Çürümüş montmorillonit	
Ortak kil	Tortul veya ayrışma	Çeşitli,çoğunlukla illite/simektit karışık katman mineralleri	Porselen hariç genel seramik
Çin kili	Hidrotermal	Kaolin	Cornwall plastikten kaolinler, beyaz yanma
Killerin mevcut isimleri	Kökeni	Ana kil mineral bileşeni	Uyarılar
Ateş kili	Tortul	Kaolin	Yüksek ısıya dayanıklılık
Çakmaktaşı	Sonraki diyajenez ile tortul	Kaolin	Plastik olmayan, söndürülemeyen, kararlı
Birincil kaolin	Kalıntı veya hidrotermal	Kaolin	
İkincil kaolin	Authigenic tortul	Kaolin	
Isıya dayanaklı kil	Authigenic tortul	Kaolin	Isıya dayanıklı malzemeler için düşük seviyelerde demir alkali-toprak alkali
Laponit	Sentetik	Hektorit tipi simektit	
Nanokil		Genellikle montmorillonit	Nanokompozit için kullanılan killer için terim
Fuller kil	Tortul, kalıntı veya hidrotermal	Montmorillonit, bazen paligorskit, sepiyolit	

Tanecik boyutu tüm kil tanımlarında önemli olmasına rağmen, genel olarak bu konuda herhangi bir sınırlama yoktur. Örneğin jeomühendislikte genellikle <4 mm iken kolloid bilimde <1 mm kabul edilmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda ise Weaver (1989), ‘’kil’’ teriminin sadece doku anlamında 4 mm’den ince malzemeyi belirtmek için kullanılmasını önermiştir.

Endüstriyel uygulamalarda killer dört farklı türe ayrılır: 1. kil mineral bileşini olarak montmorillonit içeren bentonit kili; 2. Kaolinit içeren kaolinler; 3. Poligorskit ve sepiyolit; 4. Genellikle seramikler için kullanılan illit-simektit karışık tabakalı ortak killer.

Moore (1996), ‘’kil’’ in mineral olarak kullanıldığına dikkat çekmiştir. JNC’ ye göre; kilin mineral terim olarak kullanılmaması gerektiği, kil ve kil minerali arasında belirgin bir ayrım yapılması gerektiğini vurgulamıştır. JNC’ in kaya terimi olarak kil kullanımı ile ilgili halen belirsizlikler vardır. Daha önceki kullanımlara dayanarak Moore (1996), kil teriminin kaya, çökelti, birincil silikat minerallerinin değişim ürünlerini göstereceğini kabul etmiştir [1]. Görüldüğü üzere belirtilen kriter farklılık gösterdiği için kil ve kil minerali arasındaki ayrım her zaman göz önünde bulundurulmalıdır.

Tablo 1.2. Kil ve kil mineral arasındaki farklar [1],

Kil	**Kil Mineral**
Doğal	Doğal ve sentetik
İnce taneli(<2 veya <4)	Boyut ölçüsü yok
Temel bileşenleri fillosikat grubundandır	Fillosilikat içermeyebilir
Plastik	Plastik
Kurutma veya ateşleme işlemleriyle sertleşir	Kurutma veya ateşleme işlemleriyle sertleşir
Çakmaktaşı killer gibi bazı istisnalar bulunmaktadır	

Kil mineral özelliklerini şu şekilde belirtebiliriz;

1. Nanometre bazında, bir boyutta bir katman yapısı 1:1 (TO) tabaka kalınlığı takribi 0,7 nm’dir, 2:1 (TOT) tabaka kalınlığı takribi 1 nm’dir.
2. Tabakaların veya parçacıkların anizotropisi (farklı yönlerde farklı özelliklere sahip olma durumu).

3. Çeşitli yüzey tipleri: dış taban (düzlemsel), kenar yüzeyleriyle iç yüzeyler (ara katman).
4. Plastisite
5. Kurutma ve ısıl sertleşme, çoğu kil minerali için geçerlidir fakat istisnai durumlar söz konusu olabilir.
6. Dış ve iç yüzeyin değiştirilebilme özelliği (iyon değişimi, adsorpsiyon gibi).

Pek çok araştırmacı, aşağıdaki özelliklere sahip olan, mineralleri de kil minerali ile açıklamaktadır:

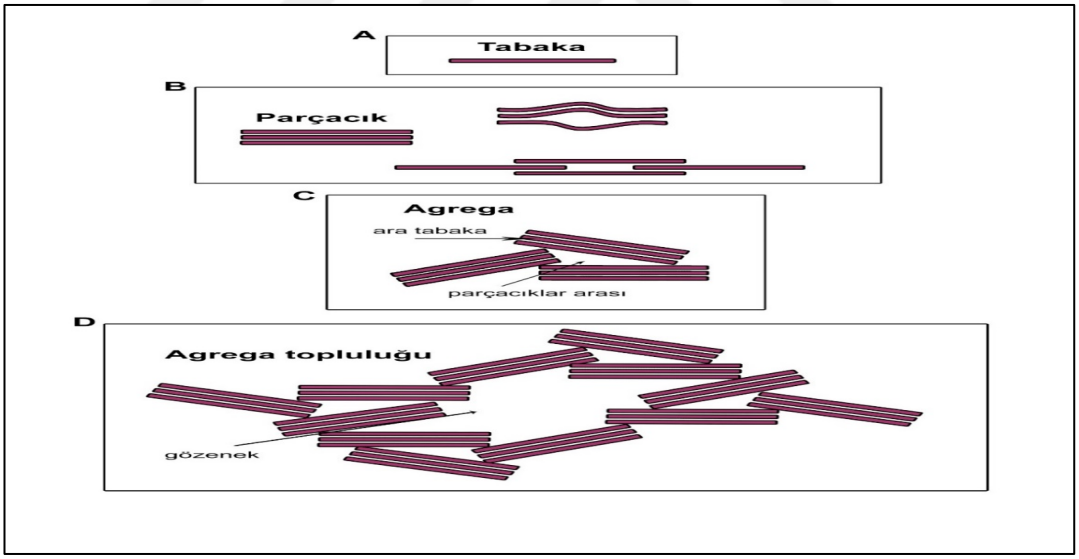
- Kolloidal boyutta parçacık yapısı,
- Yüksek tabakalı depolanma bozukluğu,
- Ölçülü tabaka yükü,
- Ortam pH 'sından bağımsız olan katyon değişim kapasitesi,
- Küçük pH bağlı anyon değişimi,
- Ortam nemine bağlı olarak değişen ara katman,
- Makromoleküller ve organik bileşikler dahil, yabancı maddeler için eğilim,
- Bazı grupların, suda geniş bir şişme göstermesi, optimum koşullarda parçacıklar tamamen delamine olabilir ve pul pul dökülebilir.

Kilin mineral parçalarının tabakalarının birbirinden ayrılıp küçük parçalar halinde dökülmesi; literatürde genellikle karıştırılan bu terim Bergaya ve arkadaşları tarafından (2011) açıklanmaktadır. Sulu dispersiyon, interkalasyonlu su molekülleri peş peşe gelen 2 katman arasında artan bir ayrışmaya yol açar. Bazı kristalografik oryantasyon ile sürdürülen peş peşe gelen iki tabaka arasında önemli bir etkileşim olduğu sürece, bu ayrışmaya delaminasyon denir [3]. Sıvı fazda bağımsız olarak hareket eden iki delamine tabaka arasında başka bir etkileşim meydana gelmediğinde, bu olaya pul pul dökme denir.

Çökeltilerin kil fraksiyonu (<2 veya <4 mm'lik) genelde karbonatlar, feldispatlar, kuartz gibi non-fillosilikat mineralleri demir ve alüminyum oksitleri ile birlikte içerir. Bu mineraller kile plastisite kazandıramadıklarından ''kil içermeyen bileşenler'' veya ''yardımcı mineraller'' olarak isimlendirilirler. JNC' nin (Guggenheim ve Martin,1995) önerisinden sonra, Dixon ve Schulze (2002) tarafından ayrıntılı bir şekilde ''ilişkili mineraller'' olarak isimlendirmeyi tercih etmişlerdir. İsminden

görüldüğü gibi bu mineraller kilin fillosilikat bileşeni ile ilişkilidir ve tanımlanmasına müdahale etmektedir. Doğal kil yataklarındaki ilişkili minerallerin varlığı da kaynağın ticari değerini azaltır. Bu sebeplerden dolayı killeri saflaştırmak ve saf kil minerallerini sentezlemek için oldukça çaba harcanmıştır.

Kil mineralleri doğal ve ya sentetik, fillosikatlar ya da fillosilikat içermeyenler şeklinde JNC' ye göre tanımlanmıştır. Fillosilikatların yapıları TO ve ya TOT tabakası oluşturabilecek şekilde 1:1 ve ya 2:1 oranlarında yoğunlaşabilen bir tetrahedral (T), bir oktahedral (O) tabakalarından oluşmaktadır. LDH (Layered double hydroxides) yapısı bir oktahedral tabakadan (O) meydana gelmektedir. Bu tabakalar arasında yük etkileşimi olabilir [1]. Kolaylık sağlaması adına, katmanları ''partikül'', bölümler arasını ise bölümler topluluğu olarak isimlendiriyoruz. Bu şekilde parçacıklar arası, ara katman gibi bölümleri daha kolay ayırt edebiliyoruz. Parçacıkların veya agregaların (topakların) düzenlenmesi, lifler, tübüller, sütünlar gibi farklı şekil özelliklerinin belirginleşmesini sağlar.



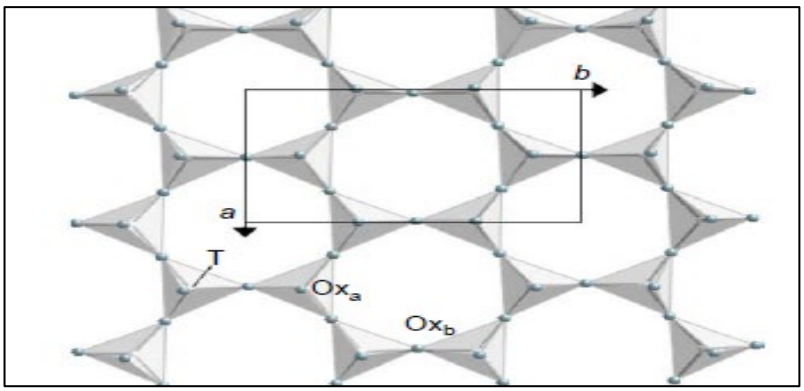
Şekil 1.1. Kil mineral tabakası (A), parçacık (B), agrega (C), agrega topluluğu (D).

Kil araştırmacıları, yalnızca killerin kendisi ile değil aynı zamanda çevre ile olan etkileşimleriyle de ilgilenmektedir. Bu etkileşimler, asit-baz karakterizasyonu, termodinamik koşullar, etkileşimli bileşen (su, polimer, organik-inorganik molekül) özellikleri gibi faktörleri de bilmemiz gerekmektedir. Kil minerali ile çevre etkileşimi çeşitli alanların ortak çalışmasına sebep olmuştur [1]. Kil mineralinin çevreye olan etkileşimini Tablo 1.3'te olduğu gibi anlatabiliriz:

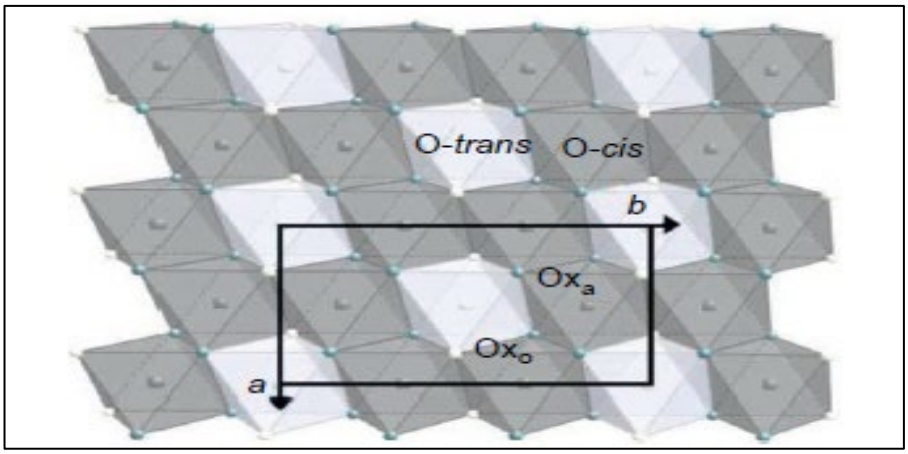
Tablo 1.3. Kil mineralinin çevreyle etkileşimi [1].

Tabaka	• Tabaka: 1:1 (TO), 2:1 (TOT) • Oktahedral levha: iki ya da üç oktahedral • Oktahedral tabakanın katyon ve anyon yapısı • Oktahedral katyonların dağılımı • Oktahedral (O) veya tetrahedral (T) tabakada yer değiştirme
Kil minerali	• Yalıtılmış tabakalar, parçacıklar, agregalar morfolojisi (levhalar, lifler) • Tuz = sert polianyon + telafi edici katyon
Dengeleyici katyon	• Boyut ve değer • Elektronegatiflik • Hidrasyon enerjisi ve katyonlara bağlı suyun koordinasyon asiditesi
Termodinamik koşullar, basınç Asitbaz karakteri, iyonik güç	• Kil minerali bütün türleri adsorbe eder • Nötr, yüklü, organik, inorganik ve polimerik
Sıvı fazlar	• Su, tuz çözeltileri, polar ve polar olmayan organik çözücü
Diğer katı fazlar	• İnorganik ya da organik halde eritilmiş ve ya katı etkileşim halinde

Burada ele alınacak olan fillosilikatlar, devamlı bir tetrahedral tabaka içermektedir. Her bir tetrahedron dört oksijen atomuna koordine olmuş T katyonundan oluşur ve a, b kristalografisi boyunca sonsuz iki boyutlu altıgen örgü modeli oluşturmak için üç köşeyi (Ox_b) paylaşarak komşu tetrahedraya bağlanır. Genelde kullanılan tetrahedral katyonlar : Si^{+4}, Al^{+3}, Fe^{+3} dir. Her oktahedron altı oksijen atomu tarafından koordine edilen ve kenarları paylaşarak komşu oktahedraya bağlanan O katyonundan oluşur, oktahedral OH (Ox_o) durumuna bağlı olarak iki farklı topolojiyi gösterir (Şekil 1.2.'de).

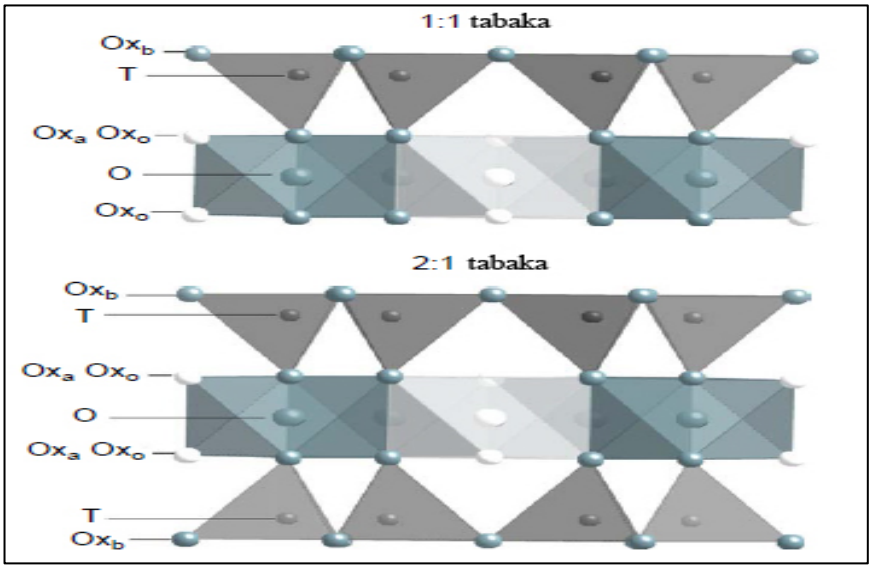


Şekil 1.2. Tetrahedral levha. T, tetrahedral katyonlar; Oxa, tepe oksijen atomları; Oxb, oksit bazal oksijen atomları. a ve b birim hücre parametrelerini göstermektedir [4].



Şekil 1.3. Oktahedral tabaka O-trans yönelimi oktahedra; O-cis, cis odaklı oktahedra; Oxa, tepe oksijen atomları; Oxo, OH, F, Cl oktahedral anyonu. A ve b birim hücre parametrelerini göstermektedir [4].

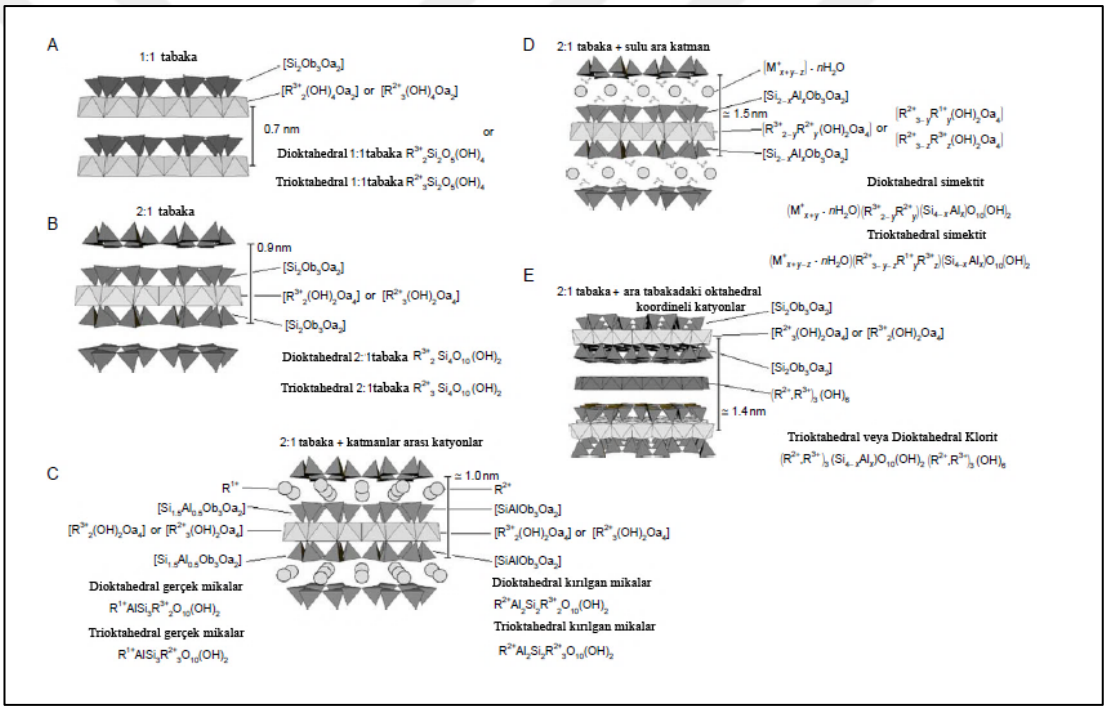
Tüm tetrahedranın serbest köşeleri (Ox_a) tabakanın aynı tarafını belirtir ve anyonik durum (Ox_o) ile birlikte ortak düzlem oluşturmak için tetrahedral ve oktahedral tabakaları birleştirir. Oktahedral anyonlar merkeze yakındır. 1:1 tabaka yapısı, bir tetrahedral ve bir oktahedral tabakanın tekrarlanması ile oluşur, 2:1 tabaka yapısı ise bir oktahedral ve iki tetrahedral tabaka arasına sıkıştırılmaktadır.



Şekil 1.4. 1:1 ve 2:1 tabaka yapıları modelleri. Oksit bazal oksijen atomları; T, tetrahedral katyonlar; O, oktahedral katyonlar; Oxa, tepe oksijen atomları; Oxo, oktahedral katyonlar (OH, F, Cl) [4].

1:1 kil mineralleri içerisindeki tabakalar yaklaşık olarak 0,7 nm kalınlığındadır. Tabakanın bir yüzeyi, tetrahedral tabakaya ait tamamen oksijen atomlarından (Ox_b)

oluşmakta, diğer yüzeyi oktahedral tabakasında, bir diğer tabakaya ait olan iki tetrahedral tabakaya, karşıt uyumları gösterir. Hidroksil gruplarının üçte ikisi, tetrahedral tepe oksijen atomları ile değiştirilir. C-ekseni boyunca periyodiklik, talk ve pirofillit içinde 0,91 ile 0,95 nm arasında değişmektedir, klorit içinde 1,40 ile 1,45 nm'dir. Klorit içerisinde daha yüksek değerler, ara katmandaki engellenme durumlarına yorumlanabilir: talk'ta ara katman boştur: mika ve illit içerisinde susuz alkali ve toprak alkali katyonlar tarafından engellenme durumu yaşanabilir. Smektit ve vemikülitte su molekülleri ile birlikte alkali veya toprak alkali katyonları içerir. Kloritte ise ara katman sürekli oktahedral tabaka tarafından engellenebilir ve bu sebeple bir TOTOint dizisi oluşur.



Şekil 1.5. Farklı tabaka yapıları (A) 1:1 katman, (B) 2:1 katmanlı, (C) susuz ara katman katyonları ile 2:1 katmanı, (D) hidratlı ara katman katyonları olan 2:1 tabakası, (E) oktahedral ara tabakalı 2:1 tabakası [4].

Poliptik

Bir bileşik, benzer yapı ve bütünü farklı şekillerde depolandığı, farklı yapısal modifikasyon altında meydana gelirse, poliptir. Poliptik serisinde, katmanlardaki iki boyutlu çevriler değişmez. Tabakalara göre normal olan periyodiklik, poliptik serisinde stokiyometreden (element ölçüsü) küçük sapmalar fillosilikatlar için kabul edilir [4].

1:1 Tabakalı Kil Mineralleri

Dioktahedral 1:1 Mineraller: Kaolin Grubu

Kaolin grubu $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ genel formülü ile dioktahedral 1:1 katmanlı yapılardır. Susuz kaolin minerallerinde farklı poliptikler görülür; kaolinit, dikit, nakrit, ve halloysit.

Dikit

Dikit yapısı: bitişik tabakalar arasında değişen boş oyuk içeren monoklinik uzay grubuna aittir. Benca (2001) ab initio moleküler dinamikleri ve toplam enerji hesaplamaları kullanılarak, iç ve iç yüzey hidroksillerinden birinin yatay olarak yönlendirildiğini, diğer iki hidroksillerinde ara tabaka bağlanmasında görev aldığını savunmuştur. Bish ve Johnstan (1993), düşük sıcaklıklı bir yapısal refinementfordikit elde ettiler. Yapı, OH vektörel yönlendirilmesi dışında, oda sıcaklığı ölçümlerinden daha önce çıkarılmış olanla aynıdır. İç hidroksil grubu hemen hemen (001)'e paraleldir.

Nakrit

Nakrit yapısı, altı katmanın üst üste istiflenmesiyle oluşmuştur. Yan yana tabakaların oksijen ve hidroksil yüzeylerindeki bağlı oluklar, yan yana tabakalardaki (110) ve ($1\underline{1}0$) eksenlerine dönüşümlü olarak paralel şekilde ilerler. Nakrit, dikit ve kaolinite göre daha geniş bir ara tabakalı ayırma ve daha küçük yanal boyutlar gösterir [4].

Halloysit

Halloysit ($Si_2Al_2O_5(OH)_4.2H_2O$) bir hidratlanmış kaolinit fazı olarak kabul edilir. Yaklaşık 0,72 nm bazal boşlukları bulunan susuz formu, bazen ‘’metahalloysit’’adını almasına rağmen genelde ‘’halloysit’’ (7Å) olarak adlandırılır. Halloit minerali genelde tüpler, levhalar ve çıtalar şeklinde farklı morfolojik yapılarda bulunabilirler.

Trioktahedral 1:1 Kil Mineralleri: Serpentin Grubu

Lizardit, antigorit ve krizotil gibi $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ kimyasal formülüne sahip Mg yönünden zengin 1:1 trioktahedral tabakaya sahip mineral türleridir. Kimyasal

bakımdan basit olmasına rağmen yapısal bakımdan oldukça karmaşıktır. Lizardit istenilen katman topolojisine sahipken, antigorit modüle edilir ve krizotil eğilir [5].

Kertenkelit gibi, beriterin, amezit, kronstedit, nepoit, kellyit, fraipontit, brindleyit ve guidottit düzlemsel yapıya sahip serpentin mineral grubuna dahil edilmektedir. Serpentin olarak isimlendirilen diğer mineraller bunun yerine modüle edilmiş bir tabaka yapısını göstermektedir.

Bunlar antigorit ve bementit benzeri tetrahedral tabaka şeritleri olan minerallere veya yeşilalit, karyopilit, piromalit, manganpirozit, ferropirozit, friedelit, mcgillit gibi tetrahedral tabaka kısımlara bölünür [4].

2:1 Tabakalı Kil Mineralleri

2:1 kil mineralleri, iki tetrahedral tabaka arasına sıkıştırılmış bir oktahedral tabakadan oluşur. Pirofilit (dioktahedral) ve talk (trioktahedral) içinde tabaka elektriksel yükü nötrdür. Diğer 2:1 fillosilikatlar (smektit, vermikülit, mika ve klorit) tabaka genelde negatif yüklüdür.

Pirofilitin, Talk ve İlgili Mineraller

Pirofilitin (dioktahedral) ve talk (trioktahedral) ideal katman yapısı elektriksel olarak nötrdür ve bu sebeple ara katman boştur. Yan yana katmanlar, Van der Waals bağıyla bir arada tutulur. Bu durum hem mekanik özelliklerini hem de yapısal özelliklerini incelemek için parçacığın niteliğini etkiler.

$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ yapısal formülüne sahip pirofilit, bileşiminde büyük ölçüde değiştiği bilinmektedir. Üç farklı katman istiflenmesi göstermektedir;
1.İki katmanlı bir monoklinik
2.Tek katmanlı bir triklinik
3.Düzensiz formdur

Bu mineral üzerinde yapısal incelemeler boyutunun küçük olması ve düzensiz tabaka istiflenmesi sebebi ile oldukça zordur.

Talk'ın kimyasal bileşimi, Mg^{+2} , Fe^{+3} ya da Al^{+3} belirli miktarlarda yerine konmasına rağmen, genelde uç elemandan ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) farklı değildir [4].

İllit

İllit toprak ve kayaçlarda oluşan bir dioktahedral 2:1 fillosilikattır. İllit ismi, genleşmeyen tabaka ve çok çeşitli kimyasal bileşimlere sahip 2:1 kil mineralleri için kullanılır.

1.2. Smektitler Grubu Killer

Smektitler 2:1 negatif tabaka yapısına sahip, yarım hücre başına 0,2 ile 0,6 arasında değişen ve aşağıda belirtilen kriterlere göre sınıflandırlan fillosikatlardır.

Dioktahedral smektitler;

Montmorillonit: $(M^{+}_{y}.nH_2O)(Al^{+3}_{2-y}Mg^{+2}_{y})Si^{+4}_{4}O_{10}(OH)_2$

Beidellit: $(M^{+}_{x}.nH_2O)Al^{+3}_{2}(Si^{+4}_{4-x}Al^{+3}_{x})O_{10}(OH)_2$

Nontronit: $(M^{+}_{x}.nH_2O)Fe^{+3}_{2}(Si^{+4}_{4-x}Al^{+3}_{x})O_{10}(OH)_2$

Volkonsoit: $(M^{+}_{x}\,nH2O)Cr^{+3}_{2}(Si^{+4}_{4-x}Al^{+3}_{x})O_{10}(OH)_2$

Trioktahedral smektitler;

Hektorit: $(M^{+}_{y}.nH_2O)(Mg^{+2}_{3-y}Li^{+}_{y})Si^{+4}_{4}O_{10}(OH)_2$

Saponit: $(M^{+}_{x}.nH2O)Mg^{+2}_{3}(Si^{+4}_{x-4}Al^{+3}_{x})O_{10}(OH)_2$

Saukonit: $(M^{+}_{x}.nH_2O)Zn^{+2}_{3}(Si^{+4}_{4-x}Al^{+3}_{x})O_{10}(OH)_2$

Oktahedral tabaka, dioktahedral smektitler ya da trioktahedral smektitler tarafından engellenebilirler. Dioktahedral smektitlerin genel formülü;

$(M^{+}_{x+y}.nH_2O)(R^{+3}_{2-y}R^{+2}_{y})(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2$

Trioktahedral smektitler için;

$(M^{+}_{x+y}.nH_2O)(R^{+2}_{3-y}R^{+}_{y})(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2$

X,y tetrahedral ve oktahedral sitelerden oluşan katman yüküdür. R_2 ve R_3'ler genellikle iki değerlikli ve üç değerlikli oktahedral katyonlardır ve M^{+}, tek değerli

ara katman katyonudur [4].Tetrahedral bölgelerdeki Si^{+4}'leri R_3'ün yerine kullanılması, üç bazal oksijen ve tepedeki oksijen üzerine fazladan negatif yük yaratır, bu sebeple 2:1 katmanın toplam yükü ve tabaka yüzeyindeki negatif yük etkilenir. Fe^{+3}, Fe^{+2}, Mg^{+2}, Li, Zn^{+2}, Al elementleri genelde oktahedral bölgelerde bulunur. Dioktahedral smektitlerde, üç değerlikli katyonlar iki değerlikli katyonların yerine geçtiğinde fazladan bir negatif tabaka yükü oluştururken, trioktahedral smektitlerde iki değerlikli katyonlar için fazladan bir pozitif yük oluşturur. Smektit içeren teknolojik gelişmeler genellikle ara tabakalarda meydana gelen tepkimeler sebebi ile olmaktadır.

Smektitler farklı şekillerde su içerirler. Gözeneklerdeki su, uygun koşullarda kurutularak çıkarılabilir. Smektit hidrasyonu;

1. Ara katman
2. İç ve dış yüzeylerde suyun sınırsız adsorpsiyon
3. Mikro gözeneklerde suyun kılcal yoğunlaşması şeklinde meydana gelebilir.

Ara katman hidrasyonun temel unsurları ise;

- Ara katman katyonlarının hidrasyonu
- Kil minerallerinin yüzeylerindeki su molekülleri ve ara katman katyonları etkileşimi
- Kil minerali ve su düzeni ile aktivitesi (Guvenven, 1992)

Smektitlerin ara katman hidrasyonunu etkileyen faktörler ise;

1. Ara katman katyonun hidrasyonu enerjisi
2. Ara katman katyonları ile su moleküllerinin polarizasyonu
3. Tabaka yükünün farklı olması sebebi ile elektrostatik yüzey potansiyellerinin değişimi
4. Su aktivitesi
5. Smektit parçacıkların boyutu ve yapısı

İki tür hidrasyon, ara katman alanında oluşabilir: iç küre ve dış küre. Katyon bir yandan kil mineral yüzeyine diğer yandan bir seri su molekülüne doğrudan bağlanıyorken, dış küre hidrasyon komplekslerinde ara katman katyonu su molekülleri ile çevrelenir. Su içerisindeki smektitlerin şişmesi kademeli olarak meydana gelir. Farklı hidratlanmış tabakalar arasında bir seri faz geçişi olarak

gözlenebilir. Fazlar arasındaki madde içeriklerinde, ara tabakalı veya karışık tabakalı hidratlar bulunabilir [6].

Elektriksel olarak yüksüz katmanlarda, bazal oksijen atomları zayıf bir baz gibi hareket ederek, su molekülleri ile zayıf hidrojen bağı oluştururlar. İzomorf sübstitüsyon olduğunda, bazal oksijen atomları negatif yükte bir fazlalık gösterir ve elektron verme kapasitesi artar.

Vermikül

Vermikül çoğunlukla trioktahedral yapıya sahiptir. Simektitte olduğu gibi 2:1 tabakaları, ara katman yüzeyini engelleyen hidratlanmış katyonlarla ayrılır. Vermikül tabakası genelde tetrahedral bölgelerdeki Si^{+4} ve Al^{+3} sübstitüsyonu sebebi ile simektitten daha büyüktür.

1.3. Bentonit Kili

Bentonit kili, ilk olarak 1890'lı yıllarda Amerikan jeolog WC Knight tarafından, Fort Benton yakınlarındaki kayalık bölgede gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmaların ardından bu yeni mineralin su ile şişme özelliği ortaya çıkmıştır.

Bentonitler smektit grubu kil mineralleridir. Montmorillonit (MMT) ailesi içerisinde yer alan bentonit, 2:1 tabaka yapısına sahiptir. Bu özellik tabaka arası boşluklarda su molekülleri ve iyon değişimi gözlenmesine sebep olur. Tabaka arasına girebilen organik moleküller ise yapının şişmesini sağlar ve bu olay killerin şişmesi olarak isimlendirilir.

Bentonitler genelde açık sarı, krem, soluk kahverengi, yeşilimsi renklerde olabilirler [7].

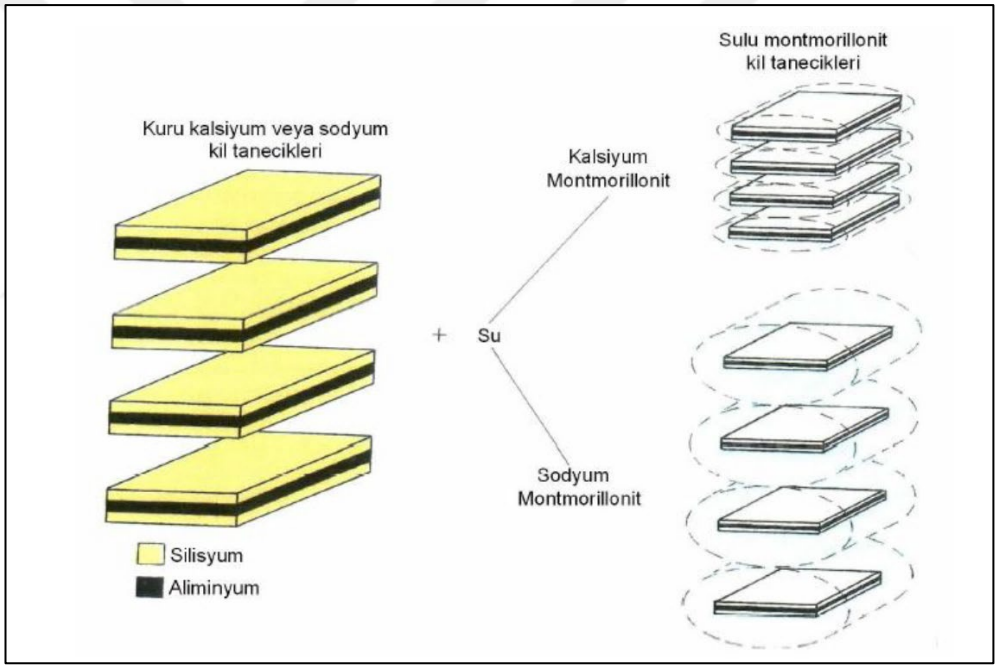
Bentonitler için önemli ve ayırt edici özellik, içerisindeki suyu tutup şişmeleridir. Yüksek kalite bentonitler kendi hacimlerinin yaklaşık 30 katı şişebilirler. Bentonit içerisindeki negatif elektrik yükü sebebi ile tanecikler birbirini iter ve su içersinde sürekli hareket halindedir. Bentonitler kendi aralarında üçe ayrılır:

a. Şişen (Na bentonit)
b. Şişmeyen (Ca bentonit)

c. Ara bentonit (Na ve Ca bentonit) (Özgüven, 2011)

Bentonitlerin şişme özelliği 2:1 tabakaları arasındaki katyonların türü ve miktarına bağlıdır [8,9,10]. Smektit grubu kil mineralleri arasında doğal nedenlere bağlı olarak genellikle Na^{+} ve Ca^{+2} katyonları bulunur. Na^{+} ve Ca^{+2} eşmolar oranı arttıkça şişmede artmaktadır [11].

Bentonitin teorik formülü; $Si_8Al_4O_4(OH)_4nH_2O$ şeklindedir. Tetrahedral tabakadaki silisyum ile alüminyum yer değiştirebilir. Dioktahedral tabakalarda, tetrahedral silisyum ve alüminyum yer değiştirmiştir. Bu kristal yapı içerisnde artı bir yüke sebep olmaktadır. Bu eksiklik ise değiştirilebilir iyonlarla (Na^{+} ve Ca^{+2}) ile giderilebilir [12].



Şekil 1.6. Çeşitli bentonitlerin su ile temas ettiklerindeyapılarında oluşan değişim [13].

Bentonitin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı çeşitli kullanım alanları vardır. Bunları :

- Sondaj işlemlerinde: kuyu, petrol ve su sondajı
- Gıda sanayinde: sütlerde, hayvan yemlerinde
- Döküm endüstrisinde: kalıp kumu bağlayıcısı
- Seramik sanayinde: emaye sanayi, döküm çamurları
- Kâğıt sanayinde: dolgu malzemesi, kağıtların geri dönüşümü

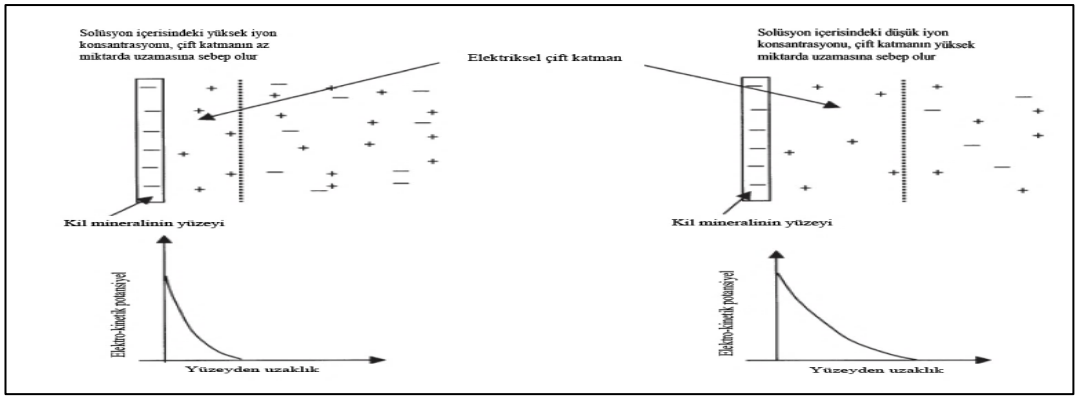
- Lastik sanayinde: dolgu malzemesi
- Çimento sanayinde: alçı yapımında
- Gübre sanayinde: gübrelerde
- Boya sanayinde: su ve solvent bazlı boyalarda
- Kataliz olarak: petrol ürünlerinin parçalanması
- Nem ve sıvı adsorbanı: kedi kumu, nem alıcı kil
- İnşaat sektöründe: su geçirmemesi

Şeklinde sıralanabilir [14].

1.4. Killerde Katyon Değişimi, Kalsiyum (Ca^{+2}) ve Sodyum (Na^{+}) Bentonit

Kil minerali su ile etkileşime girdiğinde içerisindeki pozitif iyonlar, sıvı içerisindeki daha düşük değerlikli pozitif iyonlarla yer değiştirir. Böylelikle kil minerali yüzeyi negatif yüklenmeye başlar. Ardından kil minerali, yükü durdurmak için gözenek suyundan K^{+}, Ca^{+2}, Na^{+} gibi pozitif iyonları çeker.

Kil mineralinin, nötr yüke gelebilmesi için içerisinde bulunan katyonlar mineral yüzeyine toplanır. Oluşan bu pozitif iyon katmanına difüz elektrik çift tabakası denir. Sıvı içerisindeki pozitif iyonlar kil taneciklerinin dışındaki difüz tabakasını belirler [15].



Şekil 1.7.Elektrik çift tabakanın gözenek suyundaki iyon konsantrasyonuna bağlı değişimi (Troedson ve Nykvist, 1980).

Bentonitler, birbirine bağlanmış ve üst üste yerleştirilmiş silika ve alümina tabakalarından oluşur. Bentonit lamelli tabakalar, elektrokimyasal kuvvetlerle bir araya getirilir ve su moleküllerinin araya girmesiyle topaklar oluşturur. Tabakalar

merkezi oktahedral alümina (Al_2O_3) tabakası ve iki tetrahedral silika (SiO_2) tabakasından oluşur.

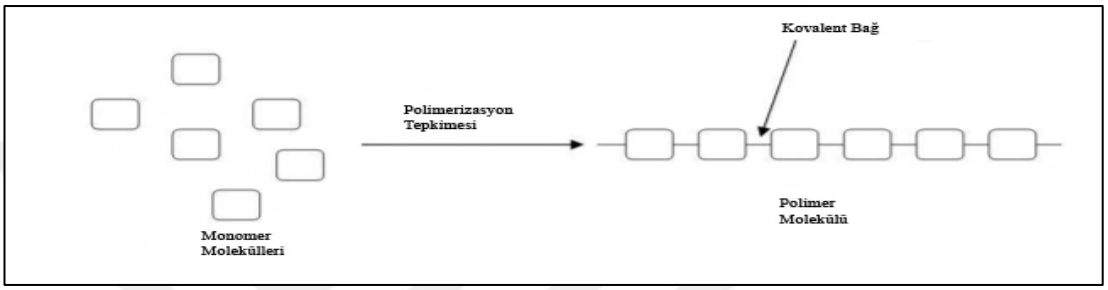
Bentonitin yüzey yükü negatif yüklerden meydana gelir; bu anyonlar Ca^{+2}, Mg^{+2}, ve Na^{+} gibi yapısal tabakalar arasına yerleştirilen alkali toprak katyonlarıyla dengelenir. Negatif yüklü tabakalar arasındaki katyon birleşmesi, yüklü tabakalar arasındaki katyon birleşmesi tabakaları elektrostatik kuvvetle bir arada tutan köprü katyonları (genellikle Na^{+}) ile gerçekleşir. MMT yüzeyinde Na^{+} katyonu baskın olduğunda, kil Na^{+}-bentonit olarak sınıflandırılı [16].

Bentonit yüzeyine su eklendiğinde, bentonitin ara tabaka bölgesi su emer ve bu adsorpsiyon işlemi şişmeyi başlatır [17,18,19,20]. Tabakalrın şişmesi, tabakalar arası bölgedeki katyonların türüne bağlıdır. Katmanlar arası katyonlar, Na^{+} veya Li^{+} gibi tek değerli ve kuvvetli şekilde hidratlanırsa, tabakalar arası itme gücü kuvvetli ve şişme kapasitesi yüksek [16,21,22]. Na^{+} içeriğinin bentonitlerin reolojik (kil mineralinin çeşitli kuvvetlere karşı iç tepkisi analiz edilerek, maruz bırakılan baskının etkisi altında maddenin deformasyonu ölçülür.) özelliklerini arttırmada en etkili faktör olduğu bulunmuştur [23,24,25,26,27]. Bentonit içerisinde bulunan Na^{+} su emme kabiliyetinin yanı sıra, viskoziteyi arttırır ve yüksek kuvvetli tiksotropik (jelimsi) süspansiyon oluşturur [12].

Na^{+}- bentonitin tersine, Ca^{+2}- bentonit düşük şişme kapasitesine sahiptir ve yüksek çökelme oranıyla dengesiz süspansiyonlar oluşturur [28,29]. Araştırmacılar Ca^{+2}-bentonitin organik maddelerle (sodyum karbonat (Na_2CO_3) gibi) işlemden geçirerek özelliklerini yükseltmeye çalışmışlardı [30,31,32]. Elde edilen numunelerdeki Na^{+} içeriğinin Ca^{+2}-bentonitin şişme davranışını yükseltmede önemli bir faktör olduğu görülmüştür [12,32,33,34].

2. POLİMERLER

Polimer, monomer adı verilen küçük moleküllerin kimyasal bağlarla bağlanması ile oluşan yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesi reaksiyonuna, polimerizasyon reaksiyonu denir.



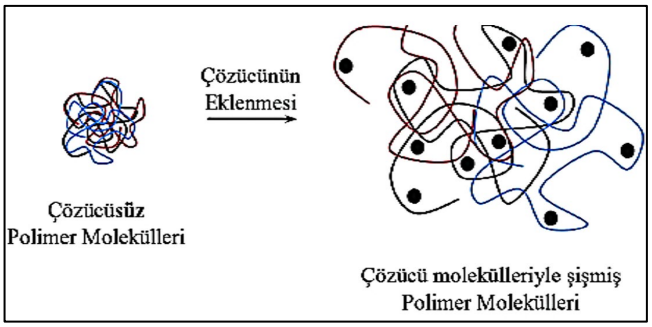
Şekil 2.1. Polimerizasyon tepkimesi [35].

Makro molekül şeklinde isimlendirilen bir polimer molekülünde, monomer yapı birimlerinden yüzlerce, binlerce, bazen daha fazlası birbirine bağlanır. Gerek laboratuvarda, gerek pratik uygulamalar için hazırlanan polimerlerin 5000-250000 molekül ağırlığı bölgesinde bulunur. Yüksek polimer kovalent bağ yapısı gösterirler. Bu maddelerin makromoleküllerden oluştuğu varsayımı 1920 yılında Staudinger tarafından ortaya konmuştur. Staudinger polistiren ve polioksimetilen için ilk defa uzun zincirli molekül formülleri vermiştir. Polimerik maddeler için ortaya konan uzun zincir kavramı, bu maddelerin fiziğinin ve kimyasının gelişmesinde rolü büyüktür. 1920 yıllarından sonra fiziksel ölçme yöntemlerindeki ilerlemelerde bu gelişmeyi destekleyen önemli etken olarak belirtilmelidir. Polimer moleküllerinin büyük ve karmaşık oluşubu maddelerin son derece değişik ve üstün özellik göstermelerine sebep olmaktadır [36].

Polimer çözeltiler, polimerler ile ilgili pek çok çalışmada çözelti fazında çalışılıyor olmasından dolayı endüstriyel anlamda oldukça önemlidir.

Çözünürlük parametresi;

$$\Phi = (\Delta E_1/V_1)^{1/2}(cal/cm^3)^{1/2}(MPa)^{1/2} \quad (2.1)$$



Şekil 2.2. Polimerik yapı ve çözücü etkileşmesi.

Şeklinde formülize edilir. Çözünürlük parametresi, bir polimerin çözücü içerisinde çözünüp çözünemeyeceğinin anlaşılmasında önemlidir. Fakat bu yaklaşım kuvvetli polimerler için geçerli değildir. Tablo.1.4 ve 1.5'te bazı polimer ve çözücüler için çözünürlük parametreleri verilmiştir [37]:

Tablo 2.1. Polimerler ve çözünürlük parametreleri [37].

Malzeme	**Φ(MPa)$^{1/2}$**	**Φ(cal/cm^3)$^{1/2}$**	**Özgül ağırlık 20°C(g/cm^3)**
Aseton	20,3	9,9	0,78
Karbon tetraklorür	17,6	8,6	1,59
n-dekan	13,5	6,6	0,73-60°C
Diflorodikloro metan	11,3	5,5	1,48-29,8°C
Polibütadien	17,2	8,4	1,01
Polietilen	16,2	7,9	0,85-0,98
PMMA	19,4	9,45	1,18
Politetraflorür etilen	12,7	6,2	2,00
Polietilen oksit	20,0	9,9	1,20
Polietilen tereftalat	21,9	10,7	1,34
Polivinil alkol	25,9	12,6	1,26
Polivinil alkol	19,8	9,6	1,39

Tablo 2.2. Polimerler ve çözücülerin çözünürlük parametreleri [37].

ÇÖZÜCÜ	**Φ_s(MPa)$^{1/2}$**	**Polimer**	**Φ_p(MPa)$^{1/2}$**
Aseton	20,3	Polibütadien	14,6-17,6
Benzen	18,8	Polikloropen	15,2-19,2
Karbon tetraklorür	17,6	Polietilen	15,8-18,0
Kloroform	19,0	Poliisobütilen	14,5-16,5
Siklohekzan	16,8	Polipropilen	18,9-19,2

Tablo 2.2.(Devam) Polimerler ve çözücülerin çözünürlük parametreleri [37].

ÇÖZÜCÜ	**$\Phi_s(MPa)^{1/2}$**	**Polimer**	**$\Phi_p(MPa)^{1/2}$**
ÇÖZÜCÜ	$\Phi_s(MPa)^{1/2}$	Polimer	$\Phi_p(MPa)^{1/2}$
Etanol	26,0	Poliakrilonitril	25,3-31,5
n-Heksan	14,9	PMMA	18,4-26,3
Metanol	29,7	Polivinil asetat	18,0-19,1
Metilen klorür	19,8	Polivinl alkol	25,8
n-Pentan	14,3	Polivinil klorür	19,2-22,1
Tolüen	18,2	Polisitren	17,4-21,1
Su	47,9	Naylon	27,8

2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimer maddeleri diğer kimyasal maddelerden ayıran en önemli özellik moleküllerin büyüklüğüdür. Polimerlerin üstün özelliklerinde, makro moleküler yapıda olmalarının katkısı büyüktür.

Davranış ve özelliklerine bakılarak polimerlerin, katıların bir alt grubunda olduğu söylenebilir. Katı hal kendi içerisinde, küçük organik molekülleri barındıran düşük molekül ağırlıklı katılar, polimerlerin yer aldığı yüksek molekül ağırlıklı katılar olarak incelenebilir.

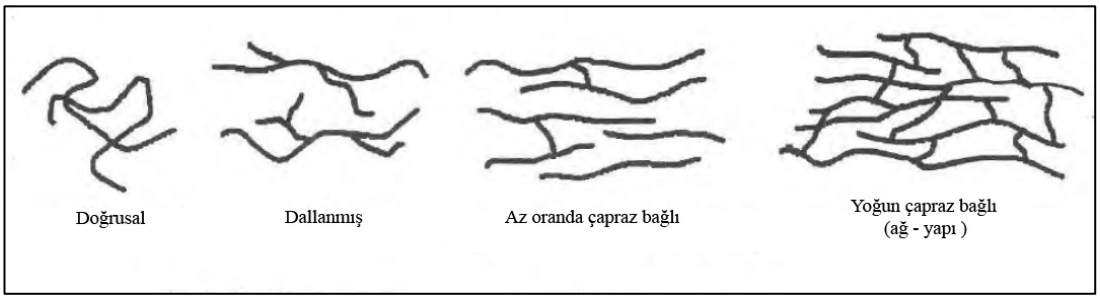
Tablo 2.3. Maddenin halleri.

Maddenin Halleri			
Katı		Sıvı	Gaz
Düşük molekül ağırlıklı katılar (klasik moleküller)	Yüksek molekül ağırlıklı katılar (polimerler)		

Polimer zincirlerinin şekilleri polimer özelliklerini etkiler. Şekil 1.10 da gösterildiği gibi polimer molekülleri doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı yapılarda olabilir. Çapraz bağın fazla olması durumunda ise ağ yapılı polimerler oluşur.

Doğrusal ve dallanmış zincire sahip olan polimerler eritilebilir yada uygun çözücülerle çözünebilir. Ağ yapılı bir polimerin eritilebilmesi, çözünmesi mümkün

değildir. Bu zincir özelliklerine sahip polimerler termoplastikler, elastomerler ve termosetler olarak üç ana grup altında toplanabilir.



Şekil 2.3. Polimer zincirlerinin şekilleri.

Tablo 2.4. Zincir özelliklerine göre polimerler.

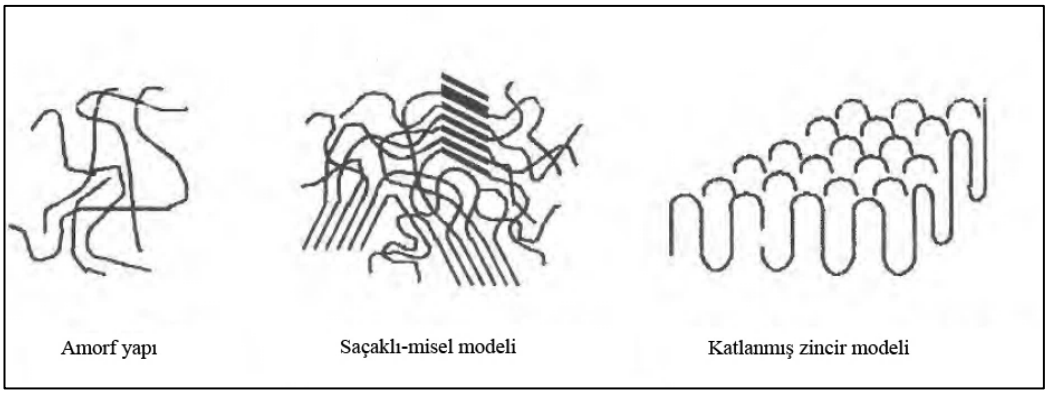
Polimerler			
Termoplastikler		Elastomerler	Termosetler
Kristalin	Amorf		

Termoplastikler

Plastik kelimesini tam anlamıyla karşılayan, ve günlük hayat içerisinde kullanılan polimerlerde en fazla pay termoplastiklerindir. Doğrusal veya dallanmış zincir yapısına sahiptirler. Isı etkisi ile yumuşar, erir ve yeniden şekillendirilebilirler. Uygun çözücülerle de kolaylıkla çözünebilirler.

Plastikler, kristalin ya da amorf yapıda bulunabilirler. Amorf bir polimerde, zincirler arasında rastgele, belirli bir düzene bağlı olmayan ilişki vardır. Kullanılan plastikler çoğunlukla kristalin ve amorf bölgeleri birlikte yapılarında taşırlar, yani yarı kristalindirler. Bu sebeple kristalin termoplastikler, yarı kristalin termoplastikleride içerisine alır. Fakat kristalite oranı her polimer için farklılık gösterir. Bir polimerin kristalizasyonu dallanma, moleküler düzen, molekül içi ve moleküller arası etkileşimler gibi çeşitli faktörlere bağlıdır.

Yarı kristalin polimerler için, saçaklı misel ve katlanmış zincir modelleri önerilmektedir. Katlanmış zincir sonları, zincirlerin fiziksel dolaşımlar ve kristal kusurları amorf bölgelere karşılık gelmektedir [36].



Şekil 2.4. Amorf ve kristalin polimer yapı modelleri.

Elastomerler

Elastomerler (kauçuklar) esnek ve elastik yapıda bulunan malzemelerdir. Çekme ile yüksek oranda uzama gösterirler, çekme kuvveti ortadan kalktığında ise hızla eski boyutlarına dönerler. Bu özellikleri polimer zincirleri arasında bulunan çapraz bağdan kaynaklanmaktadır. Çekme etkisi ile polimer zincirleri birbirlerinin üzerinden kayar, fakat çapraz bağlar kalıcı akışı önler ve kuvvetin ortadan kalkmasıyla moleküller ilk pozisyonlarına dönerler. Çapraz bağ oluşumundan sonra elastomerlerin erimesi mümkün değildir [36].

Termosetler

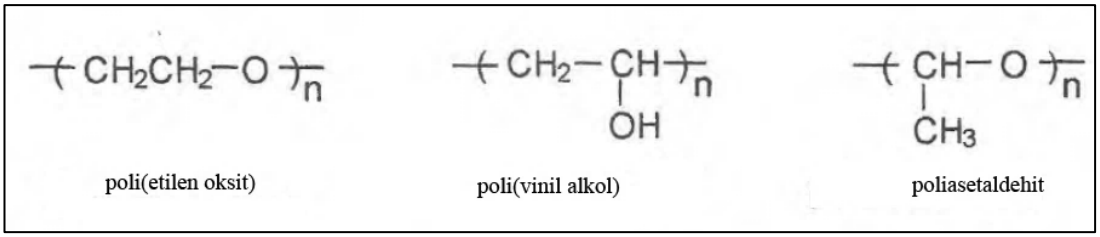
Termosetler yoğun çapraz bağ bulunduran (ağ yapı) üç boyutlu sert polimerlerdir. Elastomerlere benzer şekilde ısı ile eritilemez, yeniden şekillendirilemezler. Yüksek sıcaklıklarda zincir ve bağ kırılmaları sonucu parçalanarak bozunurlar.

Termosetler polimer şekillendirilmeden önce viskoz sıvı halindedir. Ön polimer ile çeşitli katkı ve dolgu maddelerini içeren, kalıplama işleminden sonra kullanılabilir. Termoset malzemeye dönüşecek olan bu viskoz sıvı reçine olarak tanımlanır. Ön polimer kısmen polimerize edilmiş, akma özelliğini kaybetmemiş sistemlerdir. Ön polimerle birlikte çeşitli katkı ve dolgu maddeleri içeren reçine ısı, ışın gibi etkiler sonucu çapraz bağlı yapıya dönüştürülerek termoset ürünler elde edilir [36].

Polimer stereokimyası

Bir polimerin makro yapısı; kimyasal yapı izomerliği, geometrik izomerlik, yönlenme izomerliği, konfigürasyon izomerliği başlıkları altında incelenebilir.

Kimyasal yapı izomerliği



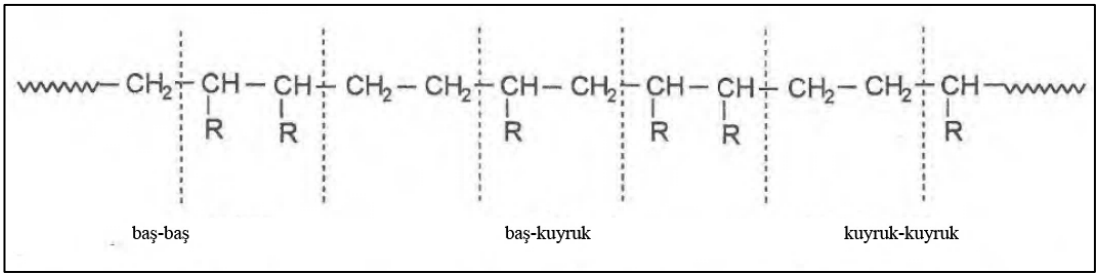
Şekil 2.5. Polimerlerde gözlenen kimyasal yapı izormerliği.

Tekrarlayan birimleri içerisinde aynı sayıda aynı tür atomları içerirler. Fakat, atomların diziliş biçimleri birbirinden farklıdır. Birbirinin yapı izomeri olan bu polimerlerin özellikleri farklıdır. Örneğin; poli(etilen oksit) in camsı geçiş sıcaklığı -67°C, poliasetaldehitin -30°C, poli(vinil alkol) ün camsı geçiş sıcaklığı 85°C'dir.

Dallanmış bir polimerde tekrarlanan birim içerisinde atom sayıları, türleri, diziliş şekilleri aynıdır, fakat dallanma nedeni ile polimer farklı özellikler kazanır. Büyük bir yan grup olarak düşünülen dallanma, polimerin kristallenme özelliğini etkiler. Doğrusal zincirlerden meydana gelen yüksek yoğunluklu polietilenin kristalitesi, dallanmış zincirlerden oluşan polietilene göre yüksektir.

Yönlenme izomerliği

Aktif merkezlere CH_2=CHR türü bir vinil monomerinin katılma biçimi farklı kodifikasyonlara sebep olur. Yönlenme olarak bilinen bu kodifikasyonlar, baş-baş, baş-kuyruk, ve kuyruk-kuyruk yapıları ortaya çıkar.

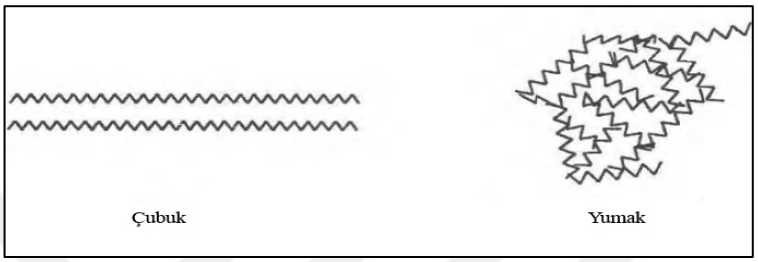


Şekil 2.6. Polimerlerde gözlenen yönlenme izomerliği.

Genellikle polimerlerde baş-kuyruk katılmasının gözlendiği bilinmektedir. Fakat, %25-32 kuyruk-kuyruk katılması gözlenen poli(vinil florür) ve %4-6 kuruk-kuyruk katılması gözlenen poli(viniliden florür) de görüldüğü gibi farklılıklar olabilir [5].

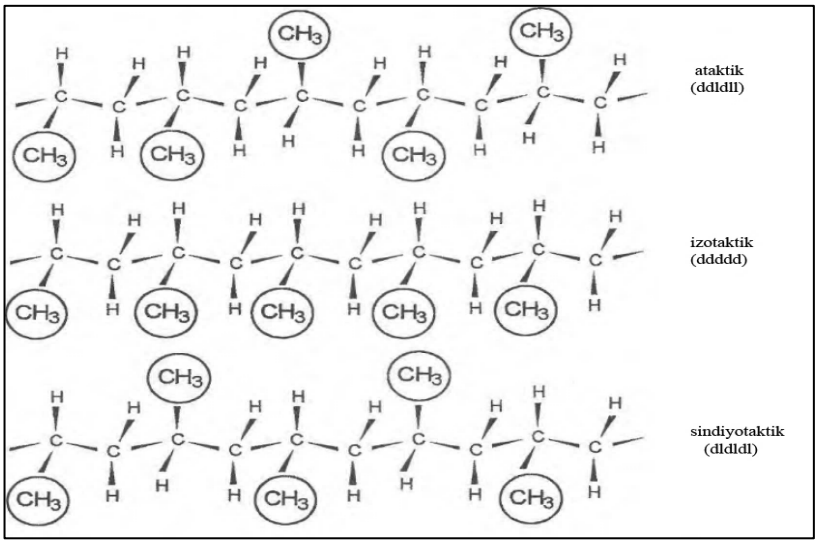
Konfigürasyon izomerliği

Konformasyon bağ kırılması olmadan, tek bağlar etrafında dönmeden kaynaklı gözlenen molekül şekillerini içerir. Bir polimer zinciri için Şekil 12 de görüldüğü üzere çubuk ve yumak olarak isimlendirilebilecek iki farklı konformasyondan bahsedilir. Konformasyon izomerleri kolaylıkla bağ etrafındaki dönmelerle başka bir izomere şekline geçerler.



Şekil 2.7. Polimerlerde gözlenen iki uç konformasyonun şematik gösterimi.

Polimerlerde konfigürasyon, bir vinil monomerinin (CH_2=CHR) polimerizasyonuyla elde edilen polimer zinciri üzerindeki R atomlarının dizilişleri ile belirlenir. Yan R gruplarının zincir alt veya üstünde yer almasına göre d- ve l- konfigürasyonları gözlenir. Zincir yapısı boyunca gözlenen d- ve l- konfigürasyonlarının düzenine taktisite denir. Üç ayrı taktisite gözlenir. R grubunu bulunduran karbon atomlarının aynı konfigürasyona sahip olduğu izotaktik yapı, ters konfigürasyon sıralaması ile oluşan sindiyotaktik yapı ve rasgele konfigürasyonla oluşan ataktik yapıdır.

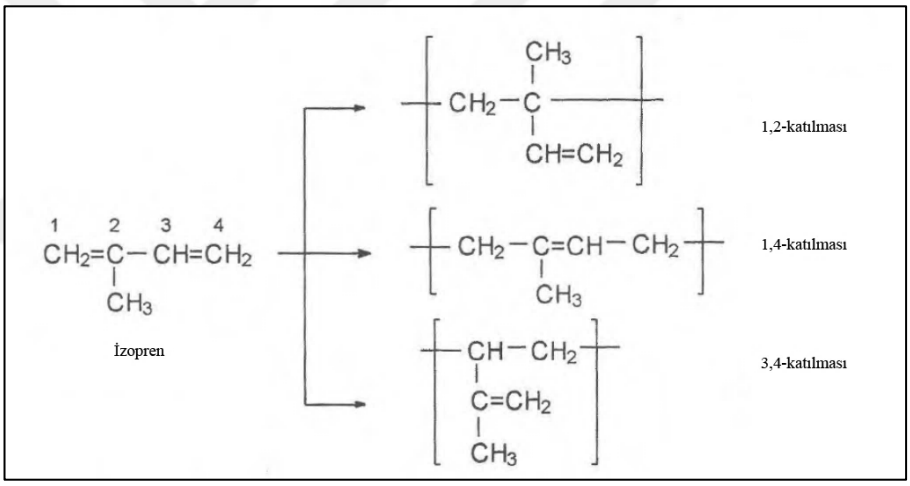


Şekil 2.8. Propilen için ataktik, izotaktik ve sindiyotaktik yapıları göstermektedir.

Polimer taktisitesi, polimerlerin özelliklerini etkilemektedir. Örneğin; poli(metil metakrilat) ın ataktik, sindiyotaktik ve izotaktik yapılarının camsı geçiş sıcaklıkları 105°C, 115°C ve 150 °C dir. Sindiyotaktik ve izotaktik yapıların kristallenme oranları yüksektir [36].

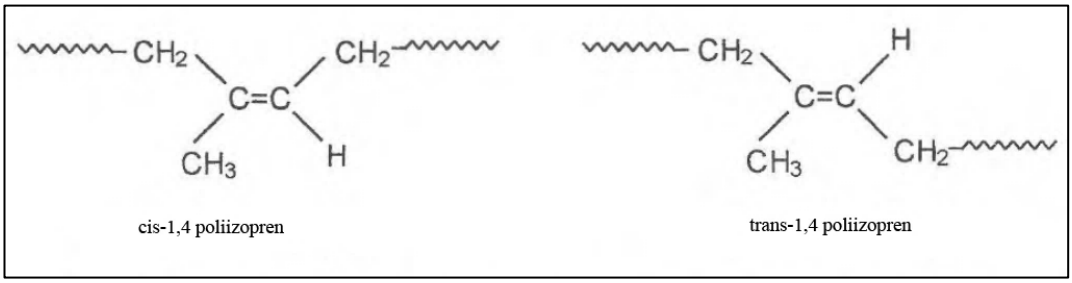
Geometrik izomerlik

Geometrik izomerlik (veya cis -,trans – izomerliği) yapısında çift bağ bulunduran moleküllerde gözlenen izomerlik türüdür. Çift bağı oluşturan her bir karbon atomunda, farklı iki atom ya da grup bulunursa ortaya çıkar. Katılmanın 1,2 ya da 3,4 numaralı karbonlar üzerinden ilerlemesi ile elde edilen polimerlerde ana zincir üzerinde çift-bağ bulunmaz. Bu polimerlerde sadece sindiyotaktik, izotaktik ve ataktik yapılar görülür [36].



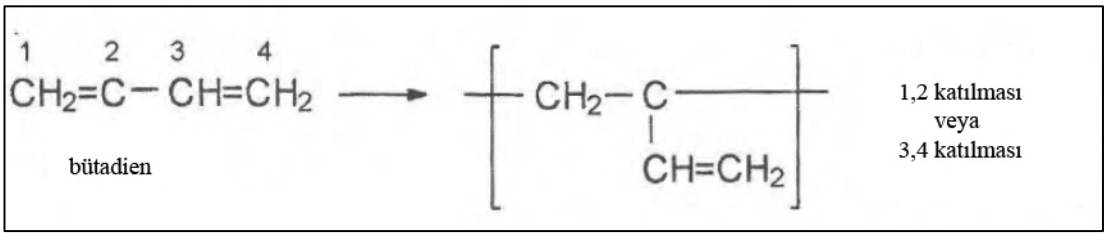
Şekil 2.9. Katılma reaksiyonunda çift bağ bulunmayan polimerlerde sindiyotaktik, izotaktik ve ataktik yapıları.

Ancak 1,4-katılması ile elde edilen polimerde, ana zincir üzerinde bulunan çift bağlar sebebi ile aşağıda gösterilen cis- ve trans geometrik izomerlikleri oluşur [36].



Şekil 2.10. Ana zincir üzerinde bulunan çift bağlar sebebi ile oluşan cis-trans geometrik izomerlikleri.

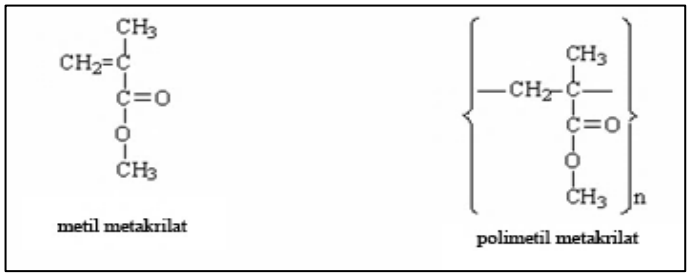
Bütadien (CH_2=CH-CH=CH_2) gibi simetrik bir monomerden elde edilen bir polimerde ise 1,2 ve 3,4 katılmaları ayırt edilemez [36].



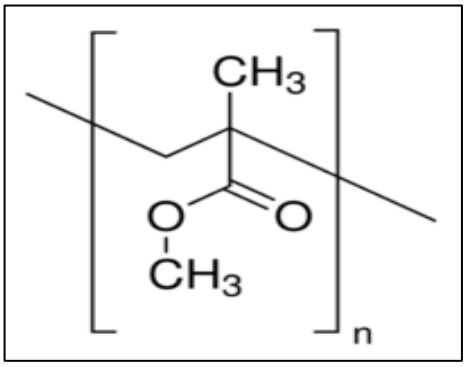
Şekil 2.11. Bütadien monomerinde 1,2 ve 3,4 katılmaları.

2.2. PMMA (Poli Metil Metakrilat) Polimerinin Özellikleri

PMMA yüksek saydamlıkta termoplastik bir polimer olup metil metakrilat monomerinin polimerizasyonu ile elde edilir. PMMA polimeri ilk olarak 1877 yılında Wilhelm Rudolp Fitting tarafından, MMA' nın (metil metakrilat) poli metil metakrilata dönüşebileceği bulunmuştur. PMMA' nın patenti, Otto Roehm tarafından alınmış, ''Pleksiglas''ismi ile tescillenmiş ve yaklaşık 1936 yılında ticari olarak üretilmeye başlanmıştır [38,39]. PMMA' nın yapısı şekilde görülmektedir. Genel formülü $(C_5H_8O_2)_n$ dir. Metakrilat grupları büyük olmalarından dolayı kristalleşemezler ve amorf yapılıdırlar.



Şekil 2.12. PMMA polimerizasyonu [40].



Şekil 2.13. PMMA 'nın yapı şekli.

PMMA termoplastik bir polimer olup, fiziksel özellikleri Tablo 2.5.'te gösterilmektedir:

Tablo 2.5. PMMA' nın fiziksel özellikleri [39,41].

Fiziksel Özellik	**Değer**
Yoğunluk	1,15-1,19 g/cm3
Su emme kapasitesi	% 0,3-2

PMMA en sert termoplastiklerden biri olup, kırılgan bir yapıya sahiptir. Mekanik anlamda oldukça dayanıklı olmasına rağmen, kopma sırasında düşük uzama miktarına sahiptir. Oldukça saydam ve berrak bir yapısı vardır, çizilmelere karşıson derece dayanıklıdır. Düşük nem ve su absorpsiyon kapasitesine sahiptir. PMMA' nın mekanik özellikleri Tablo 2.6.'de gösterilmektedir:

Tablo 2.6. PMMA' nın mekanik özellikleri [39,41].

Mekanik özellikler	**Değer**
Kopma uzaması	% 2,5-4
Gerilme modülü	2,4-3,3 GPa
Eğilme modülü	80 MPa
Çekme modülü	2,1 GPa

PMMA organik çözücülere karşı dayanıksızdır. En iyi çözücüsü kloroformdur. Yanıcı bir malzeme olmasına rağmen 80 ^{0}C ye kadar kullanılabilir. Isı koruması ise 100 ^{0}C sıcaklığa kadar dayanabilmektedir. PMMA' nın termal özellikleri Tablo 2.7.'te gösterilmektedir:

Tablo 2.7. PMMA' nın termal özellikleri [39,41].

Termal özellikler	**Değer**
Erime noktası	137 ^{0}C
Termal genleşme katsayısı	70-77
Camsı geçiş sıcaklığı	100-105 ^{0}C
Özgül ısı	1400-1500 $J.K^{-1}.kg^{-1}$

PMMA oldukça iyi optik özelliklere sahip olup, görünür bölgede %93 oranında optik geçirgenliği vardır. Işığı cama oranla daha iyi iletmektedir. PMMA' nın optik özellikleri Tablo 2.8.'da gösterilmektedir:

Tablo 2.8. PMMA' nın optik özellikleri [39,41].

Optik özellik	**Değer**
Netlik	%1-96
Görünür ışığı geçirme	%80-93
Kırılma indisi	%49

PMMA polimeri, düşük dielektrik özelliğe sahip bir malzemedir. Dielektrik sabiti sıcaklığa, neme ve frekansa bağlıdır [42,43]. PMMA' nın dielektrik özellikleri Tablo 2.9.' de gösterilmektedir:

Tablo 2.9. PMMA' nın dielektrik özellikleri [39,41].

Dielektrik özellik	**Değer**
Dielektrik mukavemeti	17 kV/mm
Dielektrik sabiti	2,7-4
Düşük frekansta dielektrik sabiti	3-4
Kayıp faktörü	0,04

3. MALZEMELERİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ

Günlük hayatımızda kullandığımız malzemeler, iletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. İletken malzemelerde serbest elektron, iyon varken, dielektrik malzemelerde serbest elektron bulunmamaktadır. Dielektriklerde bütün yüklerin hareketi molekül içerisinde sınırlıdır. Yükler belli başlı atom ya da moleküllere bağlıdırlar. Dielektrik malzemeler elektriği iletmediklerinden yalıtkan olarak kullanılırlar. Elektriği iletmemelerine rağmen uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektriksel alan etkisinde elektriksel yüklü elektronlar, iyonlar ve sürekli kutuplu moleküller yön değiştirir. Bu sebeple elektriksel yük merkezleri kayar, bunun sonucunda ise kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel kutuplar malzemenin yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Malzemede kutuplanmanın artması, dielektrik sabitinde yükselmesi olarak tarif edilir. Bazı dielektrik malzemeler, dış elektrik alan kaynaklı kuvvet etkisinde uçları arasında gerilim farkı oluşur. Piezoelektrik denen bu özelliğe sahip kristaller ses iletimi araçlarında kullanılır.

Bir dış elektrik alan etkisinde, dielektrikte bağlı yüklerin yer değiştirmesi değiştirmesi kutuplanma (polarizasyon) olarak adlandırılır. Polarizasyon, dielektrikte verilen hacim içerisinde elektrik momentlerin şekillenmesine neden olur, bu durum dielektrik malzemenin elektriksel davranışı hakkında önemli bilgiler elde edilmesini sağlar. Kutuplanmış bir atomun monopol etkisi sıfırdır, ancak dipol etkisi sıfır değildir. Atomsal kutuplanma :

$$\vec{p}=\alpha \vec{E} \tag{3.1}$$

Burada; p elektrik dipol momenti, α polarizlenebilirlik katsayısı, E elektrik alan vektörüdür. Polarizasyon boyunca, belirli bir moleküle bağlı yükler yönelime uğrarlar. Bu yükler bağlı oldukları molekülü bırakmazlar. Polarizasyon özelliği tüm dielektrik moleküllerde gerçekleşir. Bu dielektriğin hacim (bulk) özelliğinden kaynaklıdır. Polarizasyon sırasında, yüklü parçacıkların yer değiştirmesi, yüklerin elastik olarak kaymasından kaynaklıdır. Dış alan ortadan kaldırıldığında bu yükler tekrar eski haline döner [43,44,45,46]. Makroskopik olarak, bir kondansatörün bir

dielektrik varlığında kapasitansında bir artış olarak ortaya çıkar. Mikroskobik olarak, indüklenen elektrik momentleri açısından açıklanmaktadır. Genel olarak, elektrik momenti farklı mekanizmalarla uyarılabilir. Genel bir durumda toplam polarizasyon α olarak ifade edilebilir,

$$\alpha=\alpha_e+\alpha_a+\alpha_d+\alpha_s \tag{3.2}$$

burada, elektronik polarizasyon (α_e), çekirdeğin etrafında negatif yükün küresel dağılımının deformasyonuna bağlı olarak ortaya çıkar. Elektronik bulutun deformasyonuna ek olarak, pozitif ve negatif yüklü iyonlar yer değiştirir (α_a). Bu atomik polarizasyona yol açar. Malzeme kalıcı dipollerden oluşuyorsa, alanın yönü boyunca hizalanır ve ek bir faktör eklenir (α_d). Dördüncü bileşen α_s, uzay yükünden kaynaklanan polarizasyondur. Elektronik polarizasyon P_e, iyi bilinen Clausius-Mossotti ilişkisi ile yüksek frekanslı dielektrik sabitiyle ilgilidir [47,48].

$$P_e=\frac{\varepsilon_\infty-1}{\varepsilon_\infty+2}\frac{M}{\rho}=\frac{4}{3}\pi N_A\alpha_e \tag{3.3}$$

Burada, ε_∞, yüksek frekans (veya optik) dielektrik sabiti, M moleküler ağırlığı, ρ yoğunluk ve N_A Avogadro numarasıdır. Elektronik polarizasyon P_e da molar kırılma olarak bilinir ve Lorentz-Lorenz formülü ile α ve n kırılma indisi ile ilgilidir,

$$P_e=\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{\rho}=\frac{4}{3}\pi N_A\alpha_e \tag{3.4}$$

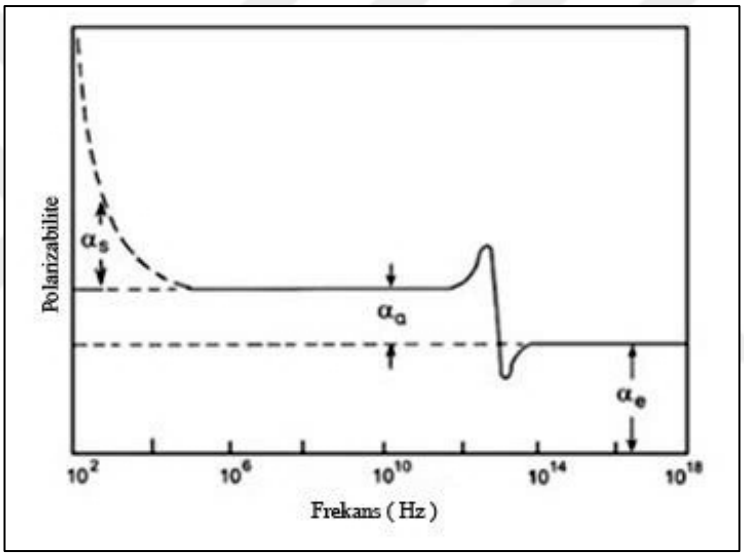
İyonik bir kristal için,

$$P_e+P_a=\frac{\varepsilon_\infty-1}{\varepsilon_\infty+2}\frac{M}{\rho}=\frac{4}{3}\pi N_A(\alpha_e+\alpha_a) \tag{3.5}$$

Burada statik dielektrik sabittir. Sürekli dipollu bir malzeme için modifiye edilmiş Clausius-Mossotti-Debye denklemi dielektrik sabitini ve toplam polarizasyonu Denklem (3.6)' da gösterilmektedir.

$$P_e+P_a+P_d=\frac{\varepsilon_\infty-1}{\varepsilon_\infty+2}\frac{M}{\rho}=\frac{4}{3}\pi N_A(\alpha_e+\alpha_a+\alpha_d) \tag{3.6}$$

İdeal bir iyonik kristal için (3.5) geçerlidir. Ancak laboratuar ortamında üretilen veya kristallerde, kusurlar ve safsızlıklar mevcuttur. Sıklıkla, kristal kafesine yerel olarak bağlı olmayan yüklerle sonuçlanırlar. Alanın etkisi altında, bu türden yükler, dielektrik içinde bir mesafe boyunca göç edebilir ve alanın bozulmasını sağlayabilir. Buna ek olarak, sıkışmış elektronlar ve boşluk, tane sınırları, kaymalar gibi kusurlarda malzemenin yüzeyindeki yüklerin birikmesine yol açmakta ve ilave polarizasyon (a) olarak gözlemlenen alan yük polarizasyonuna neden olmaktadır. Toplam polarizasyonun (a) frekans değişimi Şekil 3.1.'de gösterilmiştir. Uzay yükü polarizasyonu, kapasitansın artmasına ve dolayısıyla ölçülen dielektrik sabitinde bir artışa neden olur.



Şekil 3.1. İyonik kristalde frekansa bağlı polarizasyonun değişimi [47].

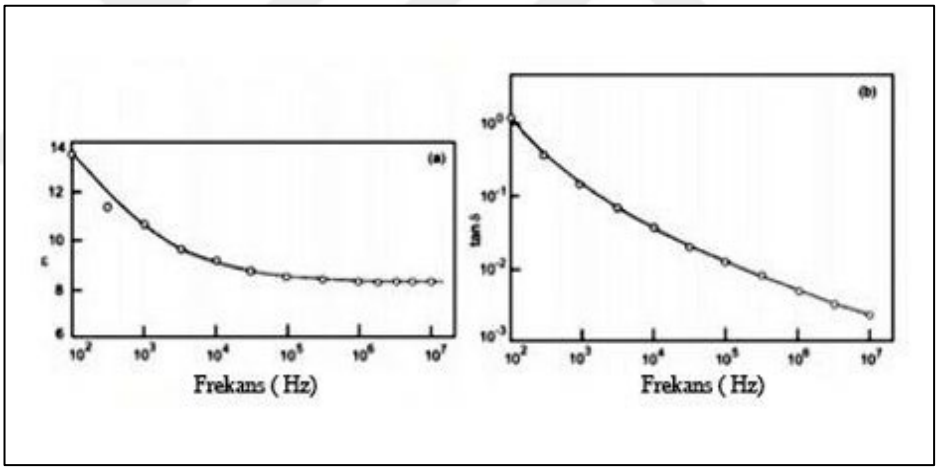
İyonik kristalin frekansıyla dielektrik sabitinin değişimi, polarizlenebilirlik ve polarizasyonun değişimine bağlıdır. Düşük frekanslarında, dielektrik sabiti, elektronik, atomik ve uzay yükü polarizasyonundan gelen katkılardan oluşur.

Ölçümler bir frekansa bağlı gerçekleştirlidiğinde, uzay yükü polarizasyonu belirli bir frekanstan sonra durur ve dielektrik sabiti frekanstan bağımsız olur. Değişimin sona erdiği frekans, birkaç kHz ila MHz aralığında olabilir [47,49]. Frekanstan bağımsız değer, gerçek statik dielektrik sabiti olarak alınır.

Bu nedenle, genellikle, dielektrik sabiti, gerçek statik dielektrik sabitini elde etmek için frekansın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Frekans bağımsız bölgesinde ölçülen

dielektrik sabiti statik veya düşük frekanslı dielektrik sabiti ε_s (bazen kızıl ötesi dielektrik sabiti ε_{ir} olarak adlandırılır) olarak alınır. Frekans, kızılötesi bölgede güçlü rezonans soğurma frekansına yaklaşılır ve sabitte değişim gözlenmez. Rezonans frekansının ötesinde, iyonlar alanı takip edemediğinden, tek başına elektronik katkıya bağlı kutuplaşma devam eder. Dolayısıyla bu bölgedeki dielektrik sabiti 'optik' (ε_{opt}) veya yüksek frekanslı dielektrik sabiti (ε_∞) olarak adlandırılır.

Statik alanın etkisi altında dielektrik sabiti reel sayı olarak kabul edilir. Sistemin, alanın uygulamasında anında polarize olduğu varsayılmaktadır. Dielektrik malzeme, bir alternatif elektrik alana maruz kaldığında, uzaysal yönelmiş kusurların eylemsizliği nedeniyle yönelme takip edemez. Böylece, dielektrik sabit, artık bir kompleks bileşen içermelidir (ω) olarak kabul edilir. Kompleks dielektrik sabitinin reel ve imajiner bileşenlerinin frekans ile değişimi, Debye denklemleri tarafından verilir [47,50]



Şekil 3.2. İyonik kristalin frekansı ile (a) ε ve (b) tan δ değişimleri [47].

Burada,

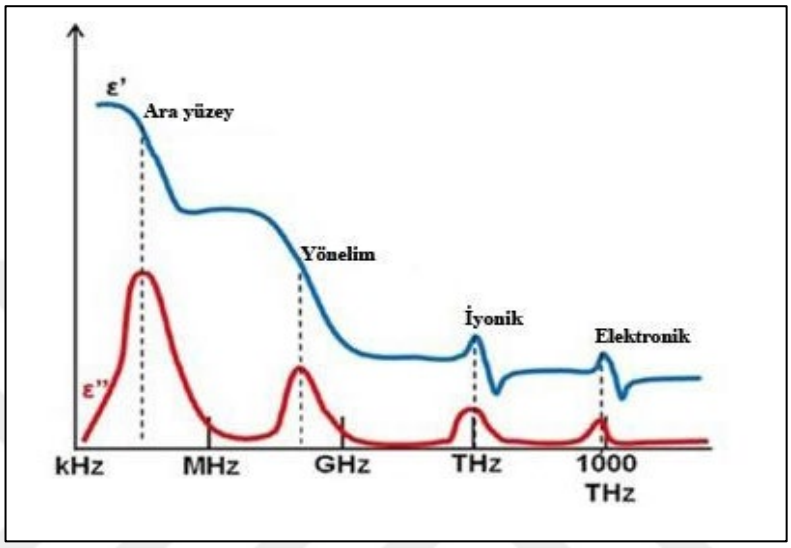
$$\bar{\varepsilon}(\omega)=\varepsilon'(\omega)-i\varepsilon''(\omega) \tag{3.7}$$

Formülünün kullanıldığı durumlar için Denklem (3.8) ve Denklem (3.9) verilmiştir;

$$\varepsilon'(\omega)=\varepsilon_\infty+\frac{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2} \tag{3.8}$$

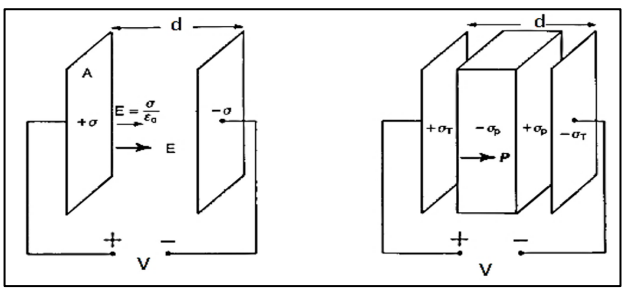
$$\varepsilon''(\omega)=(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \tag{3.9}$$

τ gevşeme (relaksasyon) zamanıdır. ε′ permitiviteyi, ε′′ ise dielektrik kayıbı tanımlanır ve ε sistemdeki ortalama güç kaybının bir ölçüsüdür. Çoğu zaman kayıp, faz açısı δ olarak ifade edilir. Bir dış alternatif elektrik alanda, malzemenin dielektrik sabitlerinin (ε′ permitivite, ε′′ dielektrik kayıbı) frekansa bağımlılığı Şekil 1.18'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Dielektrik sabitin gerçek (ε ') ve hayali kısmı (ε "), yüzeysel, oryantasyonlu, iyonik ve elektronik polarizasyona sahip bir polimerde frekansın bir fonksiyonu olarak frekans işlevi [46].

Kapasitans (C) yük depolama kabiliyetinin bir ifadesidir. İletken plakaların geometrisine ve plakalar arasındaki malzemenin özelliklerine bağlıdır. Paralel iki iletken plakaya voltaj uygulandığında iletken plakalar pozitif ve negatif olarak yüklenir böylece plakalar arasında bir elektrik alan oluşur. İletken plakalar arasında dielektrik malzeme yokken ortamda sadece elektrik alan bulunur. Elektrik alana giren dielektrik malzemenin elektriksel alan doğrultusundaki polarizasyonu şekildeki gibidir.



Şekil 3.4. Paralel tabakalı kapasitör [43].

Paralel tabakalı kapasitörlerde iletken levhalar arasındaki ortam boşluk (hava) ile dolu olduğunda elektrik alan aşağıda Denklem (3.10)' da gösterildiği gibi yazılabilir ,

$$E_0 = \frac{\sigma_s}{\varepsilon_0} \tag{3.10}$$

Tabakalar arası uygulanan potansiyel fark ise (denklem 3.11),

$$V = E_0\, d \tag{3.11}$$

Buradan kapasitans (denklem 3.12),

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\varepsilon_0\, A}{d} \tag{3.12}$$

şeklinde bulunur.

Vakumun dielektrik sabiti "1" dir. Gazların çoğunun dielektrik sabitleri buna yakındır,

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{C}{C_0} \tag{3.13}$$

Levhaların arasına dielektrik malzeme konduğunda madde kutuplanacak ve bunun sonucunda dielektrik madde kapasitans değerini arttıracaktır [51],

$$C_K = \kappa\, C_0 \tag{3.14}$$

Bu özellikten faydalanarak yük depolayan sistemler geliştirilmiştir. Bu sistemlere kapasitör denmektedir.

4. POLİMER –KİL KOMPOZİTLER

4.1. PMMA-Kil Kompozitlerin Özellikleri

PMMA-kil kompozitleri ile ilgili yapılan literatür taramasında karşılaşılan sonuçlar kısaca şu şekildedir:

De Maria ve arkadaşları, Sodyum kili ve organo-kil kullanarak bir sililasyon reaksiyonu ile elde edilmiş kompozit kullanmışlardır. Bu silili killer, IR, XRD, termogravimetrik analizler ile karakterize edilir ve ilgili açılar ölçüldü. Metil metakrilatın interkalatif polimerizasyonu yoluyla farklı yükleme yüzdelerinde nanokompozitler hazırlamak için kullandılar ve nanokompozitlerin morfolojisi ve termal özelliklerini incelediler. Sonuç olarak ise, klorodimetil-oktadesilsilan ile bir sodyum montmorillonit ve bir alkil amonyum değişimi montmorillonit sililasyonları incelenmiştir. Silile edilmiş dellitler (Del HPS-OS ve Del 72T-OS), kil tabakalarında organosilanın varlığını doğrulayan IR ve XRD analizleriyle karakterize edilir. Organomodifikasyon, TGA'nın gösterdiği gibi dellitlerin termal stabilitesini geliştirir ve PMMA matrisinde Dellite HPS-OS ve Dellite 72T-OS'nin daha iyi dağılımına izin vererek killere daha fazla hidrofobiklik kazanmasını sağlamıştır. XRD analizlerinde, nanokompozit karakterizasyonları, tüm yükleme yüzdelerinde kompozitler için pullu bir yapı gösterdiğini gözlemlemişlerdir [52].

Yan Li ve arkadaşları, PMMA- MMT nanokompozitleri, interkalasyon polimerizasyonu ile sentezlemişler ve geniş açı XRD, transmisyon elektron mikroskopisi (TEM), termal gravimetrik analiz (TGA), dinamik mekanik analiz (DMA) ve Fourier dönüşümü infrared (FT-IR) analizi vasıtasıyla karakterize etmişlerdir. Nanokompozitlerin kısmen pul pul dökülmüş ve kısmen ara tabakalı yapıları olduğunu; burada silikat tabakalarının nanometre (nm) boyutlarda olduğunu, saf PMMA'ya kıyasla, polimerin termal kararlılığı, cam geçiş sıcaklığı ve mekanik özellikleri, nanometrik silikat katmanlarının varlığı ile belirgin şekilde geliştirilebileceğini, nanokompozitlerde PMMA zincirlerinin bir kısmının katmanlı silikatlar içerisinde iyi veya hareketsiz kalabileceğini ve bu nedenle,

nanokompozitlerin eşsiz özellikleri, nanometrik silikat katmanları ve polimer zincirleri arasındaki kuvvetli etkileşimlerden kaynaklandığını ispat etmişlerdir [53].

Dong Choo Lee ve arkadaşları, nanokompozitler, metil metakrilat (MMA) monomer ve Na^{+} -montmorillonit kullanılarak basit bir emülsiyon polimerizasyon tekniği ile hazırlanmış olup, ürünler sıcak toluen ekstraksiyonu ile saflaştırılıp, FT-IR, XRD, TGA, DSC ve gerilme testi ile karakterize edilmiş. Yapılan araştırmalar sonucunda ise, ürünlerin katman tabakalarının yönüne paralel olarak yönlendirilen PMMA zincir molekülleri ile interkale edildiğini ve bunun da ayrışmanın polimer içermeyen kilden daha geniş olduğunu onaylamışlardır. DSC sonuçları, termogramda gözlemlenebilir bir geçiş göstermeyerek polimerin inorganik katmandaki kapanımını doğrulamıştır. Ürünlerin termal stabilite ve gerilme özellikleri önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. İyon-dipol bağlanmasının, montmorillonit arayüzlerine organik polimerin girmesi ve sabitlenmesi için itici güç olduğu savunulmaktadır [54].

Stefanescu ve arkadaşları, kalsiyum bakır titanatın (CCTO) ve montmorillonitin (MMT) çok fonksiyonlu yapı için, termal olarak aktif hale getirilmiş, radikal bir polimerizasyon ile hazırlanmış, (poli-metil metakrilat) PMMA bazlı kompozitlerin termo-mekanik ve dielektrik özellikleri üzerindeki etkisini inceleyen bir çalışma yapmışlardır. MMT, viskoz monomer çamularının üretilmesi yoluyla CCTO parçacıklarını dağıtma ve askıya alma kabiliyeti için kullanmışlardır. Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) analizi ile birlikte X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleri, MMT tabakalarnın, polimer matrisi içinde hem birleştirilmiş hem de pul pul bir yapıya sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Dolgu ilavesinin, kompozitlerde termal kararlılığı ve PMMA'nın camsı geçiş sıcaklığını arttırdığını belirlemiş, elde edilen kompozitlerin elastik sertliği ve dielektrik sabitinin dolgu yükü ile sabit şekilde arttığı gözlenmiş, bununla birlikte kompozit numunelerin dielektrik bozulma dayanımının, artan dolgu maddesi doldurma ile azaldığı sonucuna varmışlardır [55].

Hong-Wen Wang ve arkadaşları, poli (metil metakrilat) (PMMA) ve kil nano-kompozitlerini interkalatif polimerizasyon yoluyla sentezlemişlerdir. Katyonik bir yüzey aktif cisim olan [2 (dimetilamino) etil] trifenilfosfonyum bromürü ham Na-montmorillonit (MMT) ile bir arada kullanmışlardır. Sentezlenen kompozit malzemeler X ışını kırınımı, Fourier dönüşümü IR spektroskopisi, transmisyon

elektron mikroskobu, termogravimetrik analiz ve diferansiyel taramalı kalorimetri gibi bir dizi karakterizasyon tekniği ile incelenmişlerdir, ham PMMA ile karşılaştırıldığında, kompozit malzemelerin daha yüksek termal bozunma sıcaklıkları ve camsı geçiş sıcaklıkları gösterdiklerini gözlemlemişlerdir. İnce film formunda hazırlanan PMMA materyali ile karıştırılan kompozitlerin dielektrik özellikleri 100 Hz-1 MHz frekansları altında ölçülmüş olup, elde edilen kompozit malzemeler için önemli ölçüde düşüş göstermiş dielektrik sabitleri ve kayıpları gözlemişlerdir [56].

5. MALZEME VE YÖNTEM

5.1. Kil ve Kimyasallar

- Na-Bentonit, Imerys firmasından satın alındı ve alındığı formda kullanıldı.
- Ham Bentonit Eczacıbaşı Esan firmasından temin edilmiştir.
- PMMA, Alfa Easer firmasından alındı ve satın alındığı formda kullanıldı. Molekül ağırlığı 120000'dir.
- Kloroform çözücüsü Merck firmasından alımdı. PMMA polimerini çözmek için kullanıldı.

5.2. PMMA-Kil Kompozitlerin Hazırlanması

Solüsyon karıştırma yöntemi kullanılarak, 1 gram (gr) Na-Bentonite farklı oranlarda (25, 50, 75, 100 ve 150 miligram (mg)) PMMA çözeltileri eklenerek kompozitler elde edildi. Kompoztilerin hazırlanmasında, öncelikle molekül ağırlığı 120000 olan PMMA polimeri istenilen oranlarda hassas terazi ile tartılarak 30 mililitre (ml) kloroform içerisinde, homojen olarak çözünebilmesi için 2 saat boyunca manyetik karıştırıcı yardımı ile 200 rpm hızla karıştırıldı. PMMA' nın karışma işlemi devam ederken, hassas terazi yardımıyla ölçülen 1gr Na-Bentonit, 20 ml kloroform içerisinde, 30 dakika, 200 rpm hızla diğer bir manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Oluşturulan Na-Bentonit/kloroform çözeltisi, PMMA/kloroform çözeltisinin üzerine eklenerek 30 dakika daha karıştırıldı. Elde edilen PMMA/Na-Bentonit kompoziti orta kalınlıktaki süzgeç kâğıdı yardımıyla süzülerek, 1 gece oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

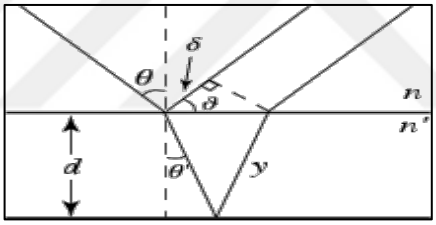
5.3. Karakterizasyon Yöntemi

5.3.1. X-Işınları kırınımı (XRD)

İlk olarak 1895 yılında Alman fizikçi C.Wilhelm Röntgen tarafından keşfedilen X-ışınlarının, elektromanyetik spektrumdaki yeri gama ışınları ile mor ötesi ışınların arasında bulunmaktadır. İlk kez 1912 yılında, Max van Laue tarafından kristal yapı

ve yapı içindeki atomların dizilişleri X-ışını kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir. Malzemenin atomik yapısını görebilmek, yüksek çözünürlüğe sahip elektron mikroskopları yardımı ile mümkün olmuştur, ancak bilinmeyen yapıları belirlemek veya yapısal parametreleri bulmak için kırınım tekniklerini kullanmak gerekmektedir. Katı malzemelerin incelenmesinde kullanılan X-ışınlarının dalga boyları, atomların birbirine olan uzaklıkları ile kıyaslanabilir, yaklaşık olarak 0,5 Å ile 2,5Å arasında değişir. Kristal yapılı atomlar arası mesafeler 0,15-0,4 nm civarındadır. X-ısınları kristal yüzey üzerine düşürüldüğünde, ışınlar katı yüzeyinden geliş açılarıyla tam yansımaya uğrarlar ve ışınlar kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Kristal yüzeydeki bu saçılmalar kırınım olarak isimlendirilir. Kırınım çok sayıda atomu içeren saçılmalardan meydana gelir. X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır ve Bragg kanunu 5.1 denklemi ile formülize edilebilir [57].

$$2d.\sin = n\lambda \tag{5.1}$$



Şekil 5.1. Bir kristalde X-ısını kırınımı.

Yapılan çalışmada, X-ışını kırınımı analizleri, İstanbul Medeniyet Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü Laboratuarı'nda bulunan Bruker D8 Discover X-Işını Difraktometresi cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.3.2. Fourier transform infrared spectroskopy (FT-IR)

Fourier transform infrared spectroskopy (FT-IR) IR ışınının moleküller üzerinde oluşturduğu titreşimlerin neden olduğu karakteristik frekans değerlerinin kullanılması sonucu moleküler düzeyde malzeme analizi yapılmasını sağlar. Elektromanyetik ışık dizisinin kızıl ötesi bölgesi 14000 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} arasındadır, yakın dalga boylu kızıl ötesi (NIR; 4000~14000 cm^{-1}), orta dalga boylu kızıl ötesi (MIR; 400~4000 cm^{-1}) ve uzak dalga boylu kızıl ötesi (FIR; 4~400 cm^{-1}) olmak

üzere üç ana bölgeden oluşmaktadır [58,59]. Bir IR spektrumu elde etmek için, örneğe IR ışını gönderilir. Bir molekülün IR ışınını soğurabilmesi için, molekülün titreşimi sonucunda dipol momentinde bir değişikliğin olması gerekir. Örneğe iletilen ışığın ne kadarının enerjide soğurulduğuna bakılır. Soğurma spektrumunda bir bandın elde edildiği enerji, örnek molekülün titreşim frekansını verir [43]. Bir molekülde bulunan atomların birbirine göre durumları tam olarak sabit olmamakla birlikte, moleküldeki bağlar etrafında çok sayıda titreşim ve dönme hareketine bağlı olarak sürekli değişmektedir. Moleküllerin titreşim modları bağ açısına ve uzunluğuna bağlı olarak değişim göstermektedir. Bu modlar, bağ uzunluklarına göre simetrik ve asimetrik gerilme; bağ açılarına göre de makaslama, salınma, sallanma ve burkulma şeklinde isimlendirilmişlerdir. FT-IR yöntemi, ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen bir analiz yöntemdir. Bu çalışmadaki FT-IR ölçümleri Perkin Elmer Spectrum 2 spektroskometrisi ile elde edilmiştir.

5.3.3. Dielektrik ölçümler

Bu çalışmada bulunan dielektrik ölçümleri, Nova Control Concept 50 dielektrik spektrometre ile oda sıcaklığında 1Hz- 10MHz aralığında gerçekleştirilmiştir.

5.3.4. X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF)

Bentonitlerin kimyasal kompozisyonları X-ışını floresans spektrometresi (XRF) Bruker S8 Tiger operated at 60kV ile belirlenmiştir. Tablo 2.1'de Ham Bentonit ve Na-Bentonit (Imerys) killerinin kimyasal kompozisyonları verilmiştir.

Tablo 5.1. Ham Bentonit ve Na-bentonit kompozitlerinin XRF sonuçları.

	Ham Bentonit	**Na-Bentonit**
SiO_2	79,9	58,68
Al_2O_3	13,1	19
Fe_2O_3	0,78	5,87
TiO_2	-	0,96
CaO	1,61	5,86
MgO	2,92	3,61
Na_2O	0,31	3,62
K_2O	0,82	1,04
Yanma Kaybı	0,56	1,36

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

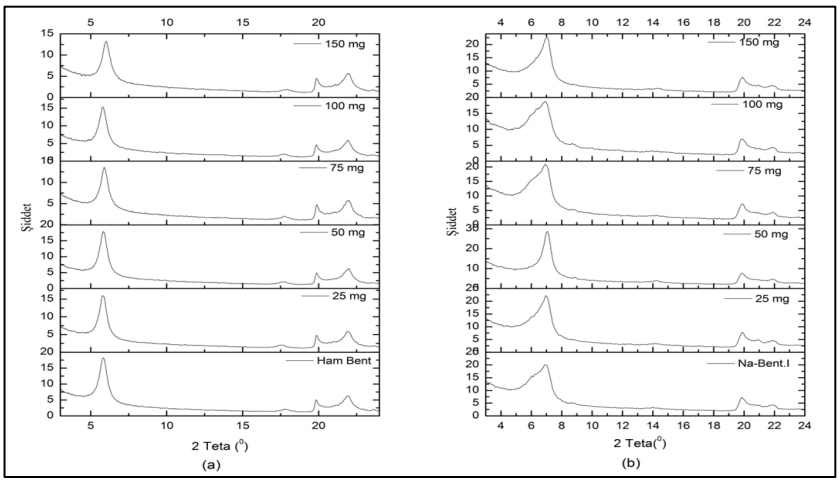
6.1. PMMA-Kil Kompozitlerinin XRD Karakterizasyonu

Şekil 6.1.'de ham bentonit, sodyum bentonit ve PMMA ile kompozitlerinin X ışını difraksiyonları verilmiştir (3-24°). Basal düzlem için (d_{001}) düzlemler arası mesafe ham bentonit için 1,51 nm olarak hesaplanmıştır (Denklem 2.1). Yapıda bulunan serbest SiO_2 (kuvarz) ve kilin diğer düzlemlerinden gerçekleşen kırılmalar, yüksek açı değerlerinde gözlenmiştir. Tablo 6.1'te her iki bentonit ve kompozitleri için bazal düzlem kırınım açıları ve düzlemler arası mesafe değerleri verilmiştir. Şekil 3.1. de PMMA/Ham Bentonit kompozitler ile PMMA/Na-Bentonit kompozitlerin basal düzlem için XRD değişimleri verilmiştir. PMMA/Ham Bentonit kompozitler için, basal düzlemde kayda değer değişimler olmadığı görülür (Şekil.6.1.(a)). Genelde interkalasyon işlemi alkil amonyum ya da alkil fosfonyum gibi organik surfaktantlar ile iyon değişim işlemiyle gerçekleşir [60,61]. Organik tuzlar yerine polimerlerin kil tabakaları arasına interkalasyonu, termal etkiler gibi ekstra işlemler ile gerçekleştirilir [61]. Böylece, bu çalışmada direk polimer interkalasyondan bahsetmek oldukça güçtür. Bununla birlikte düzlem arası mesafede küçük değişimlerin nedeni, çözücü etkisi ile kil tabakalarının şişmesi ve bu esnada polimer moleküllerinin kil tabakaları arasına yerleşmesidir [62]. Bu etki oldukça nadirdir ve tam bir interkalasyonu temsil etmez. Polimer moleküllerinin tabaka kenarlarında zayıf sızmaları olarak tanımlanabilir. Na-Bentonit ve kompozitleri içinde benzer sonuçlardan bahsedilebilir. Bununla birlikte, ham bentonit için 1,5 nm civarı gözlenen düzlemler arası mesafe Na-Bentonit için 1,28 nm olarak belirlenmiştir. Na-Bentonitin orijini incelendiğinde, Imerys (S&B Minerals) firmasının kil teminini Milos (Yunanistan) adasından gerçekleştirdiği belirlenmiştir. Milos killerinin farklı jeolojik oluşumlarla, alındığı deposite bağlı olarak değişim gösterdiği bilinmektedir. Bu nedenle bu kilin orijini, ayrıca önem teşkil etmektedir. Kilin orijinin belirlenmesinde X ışını çalışması kullanılacak metotlardan biridir. Buna göre Na-Bentonitin (Imerys) basal düzleminde gözlenen yayvan pik, kilin ham halinin kalsiyum bentonit olduğu firmanın bu kile sodyum zenginleştirme işlemi

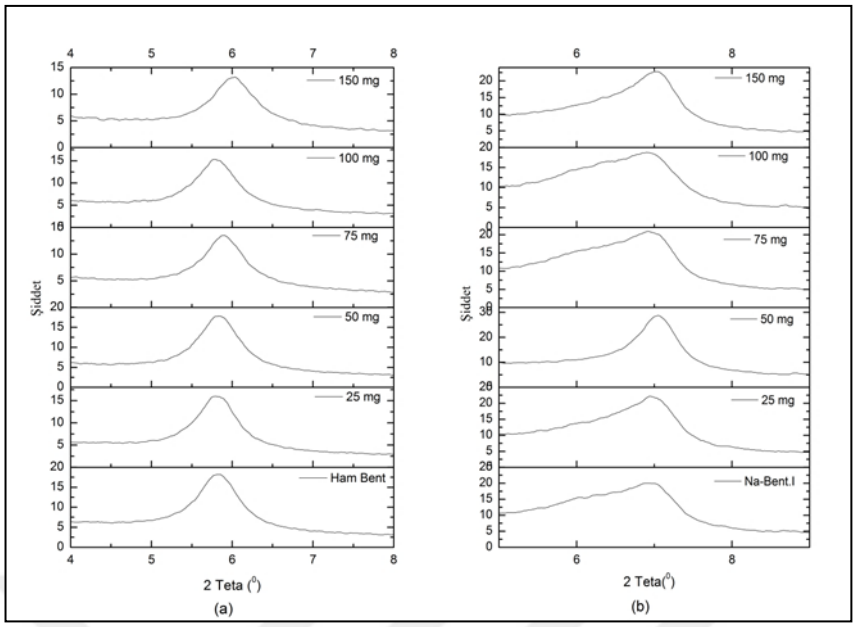
gerçekleştirdiği anlaşılmaktadır. Bu kille ilgili, literatür çalışmaları incelendiğinde var olan kalsit ($CaCO_3$) kalıntılarının kilin Aspro-Horio depositinden alındığını doğrular. Literatürdeki çalışmalarda bu depositten alınan kalsiyum bentonitin için bazal düzlemde düzlemler arası mesafenin 1,5 nm olduğu belirlenmiştir. Bu kile sodyum zenginleştirme işlemi ile düzlemler arası mesafenin 1,27 nm düştüğü belirtilmiştir [63,64]. Kütahya'dan temin edilen kalsiyum bentonitte de sodyum zenginleştirme işlemi ile düzlemler arası mesafede benzer düşüşler belirtilmiştir [65]. Düzlemler arası mesafenin katyon zenginleştirme işlemi ile düşüşünün nedeni düzlemler arası elektrostatik kuvvetlerin değişmesidir. Negatif yük merkezi olarak davranan tetrahedral tabakalar, pozitif yük oranı değiştirilimiş katyonik bölge tarafından kuvvetlice çekilir. Sonuç olarak, her iki kil için PMMA'nın kilin tabakaları arasına interkalasyonu söz konusu değildir. Sodyum Bentonitin, Ham Bentonite göre, düşük düzlemler arası mesafe (d_{001}) değerine sahip olması, sodyum zenginleştirme işleminden kaynaklanır.

Tablo 6.1. PMMA Ham Bentonit ve PMMA- Na Bentonit X-ışını spektrumu maksimumları ve düzlemler arası mesafeleri.

	2θ()	**θ()**	**d(nm)**		**2θ()**	**θ()**	**d(nm)**
Ham Bentonit	5,84	2,92	1,51	Na-Bentonit	6,97	3,48	1,28
25 mg PMMA	5,81	2,90	1,51	25 mg PMMA	6,93	3,46	1,28
50 mg PMMA	5,83	2,91	1,51	50 mg PMMA	7,03	3,15	1,26
75 mg PMMA	5,89	2,94	1,50	75 mg PMMA	7,03	3,15	1,26
100 mg PMMA	5,78	2,89	1,54	100 mg PMMA	7,25	3,62	1,22
150 mg PMMA	6,04	3,01	1,45	150 mg PMMA	7,09	3,54	1,26



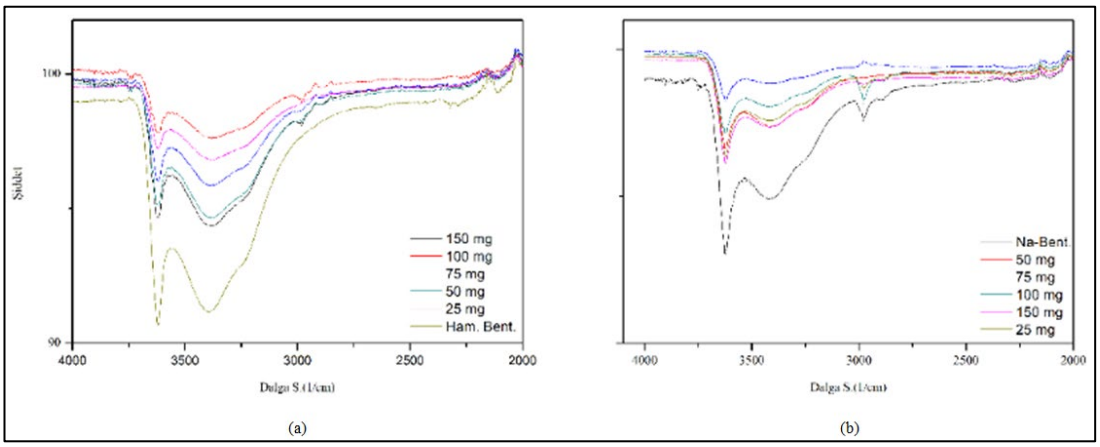
Şekil 6.1.Ham Bentonit ve PMMA/Ham Bentonit kompozitlerin XRD değişimleri (a), Na-Bentonit (Imerys) ve PMMA/Na-Bentonit (Imerys) kompozitlerin (3-24º) XRD değişimleri.



Şekil 6.2. Ham Bentonit ve PMMA/Ham Bentonit kompozitlerinin XRD değişimleri (a),Na-Bentonit (Imerys) ve PMMA/Na-Bentonit (Imerys) kompozitlerin (4-8□) XRD değişimleri.

6.2. PMMA-Kil Kompozitlerinin FT-IR Karakterizasyonu

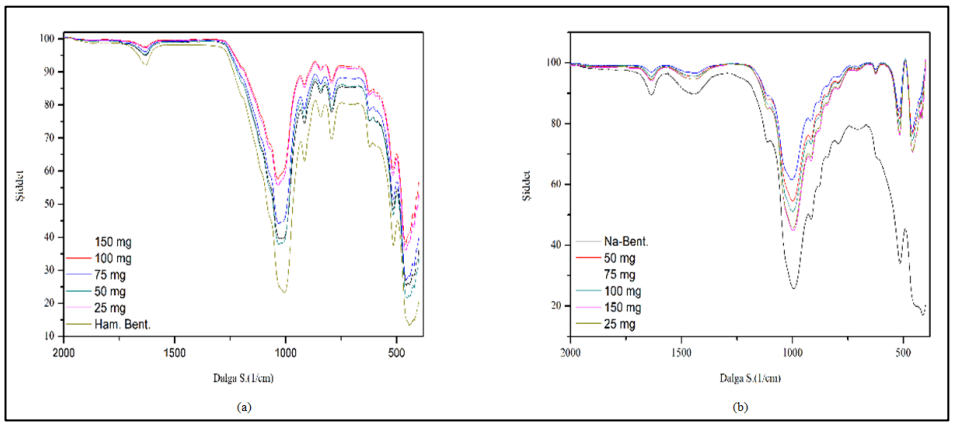
Numuneler için Kızılötesi Spektrumu, Perkin Elmer Spektrumu 2 ile gerçekleştirildi. Spektrum, ATR modunda gerçekleştirildi. Kil minerali ile ilgili yapılan çalışmalarda, yapısal OH ve Si-O gruplarından kaynaklanan adsorpsiyon bantları, kil minerallerinin birbirinden ayrılmasında önemli rol oynar. Şekil 3.3 de Ham Bentonit, Sodyum Bentonit ve PMMA ile kompozitlerinin FTIR spektrumları gösterilmektedir.



Şekil 6.3. Numunelerin kızılötesi spektrumları (4000-2000 cm-1) (a) Ham Bentonit ve PMMA/Ham Bent Kompozitleri, (b) Na-Bentonit ve PMMA/Na-Bentonit kompozitleri.

3621 cm^{-1} 'deki pik, Ham Bentonitin'in yapısal hidroksil grubunun OH gerilme titreşimleriyle ilişkilidir. PMMA/Ham Bentonit için bu pikte bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu nedenle, polimer moleküllerinin kil tabakaları arasına herhangi bir araya girme (interkalasyon) işlemine maruz kalmadığı söylenir. Bu gözlem, X ışını kırınım sonuçlarıyla da desteklenir. Yüzey suyu ile ilişkili, H-O-H pikleri, adsorblanan suyun gerilme titreşimlerini temsil eder. (3400 cm^{-1}). PMMA artan yükleme oranlarıyla piklerin şiddetleri azalmış ve oldukça yayvanlaşmıştır. Bu sonuç, PMMA moleküllerinin kil yüzeyi ile etkileşmesini temsil eder. PMMA için 2845 cm^{-1} ve 2950 cm^{-1} arasındaki C-H gerilme pikleridir. Düşük PMMA yüklemelerinde bu pikler oldukça zayıf iken artan kütle ile pikler belirgindir ve küçük kaymalar gösterir.

PMMA/Na-Bentonit kompozitlerinde, yapısal hidroksilin OH gerilme titreşiminin tepe değeri 3626 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Bu pikte herhangi bir değişiklik olmamıştır. Benzer bir şekilde, Ham Bentonit kompozitlerde olduğu gibi, Sodyum Bentonit kompozitlerde de interkalasyon varlığı söylenemez. H-O-H bağlarıyla ilgili tepe, adsorblanan suyun titreşiminin gerilmesi için 3400 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. Bu piklerde yayvanlaşma ve PMMA yüklemesiyle piklerin şiddetinde azalma, Ham Bentonit kompozitlere nazaran daha fazladır. Bunun nedeni Sodyum Bentonitte yüzey yük dağılımı Ham Bentonite göre fazla olmasıdır. PMMA/Na-Bentonit kompozitlerinde C-H titreşim pikleri sırasıyla 2855 cm^{-1} ve 2981 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Bu pikler, PMMA yüklenmesiyle oldukça zayıflamıştır. Bu sonuç ta PMMA'nın Sodyum Bentonitte etkileşme düzeyinin yüksekliğini gösterir.



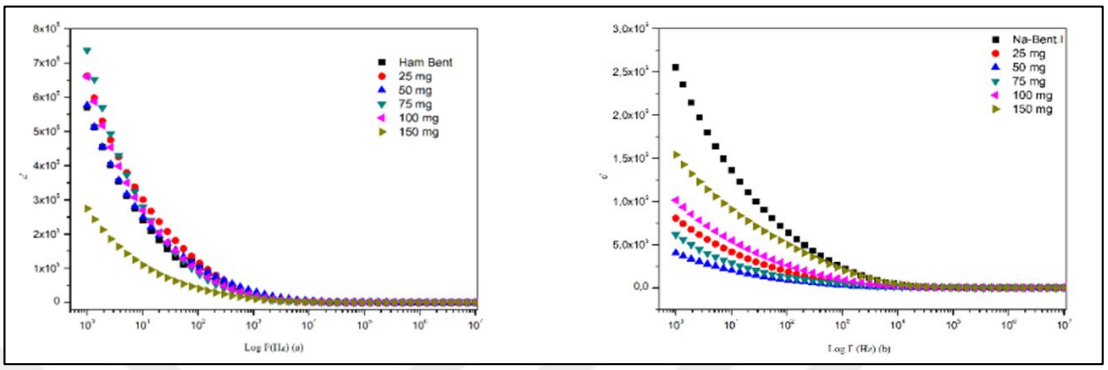
Şekil 6.4. Numunelerin kızılötesi spektrumları (2000-400 cm-1)(a) Ham Bentonit ve PMMA-Ham Bent. Kompozitleri, (b) Na-Bent.I ve PMMA-Na-Bent. Kompozitleri.

1732 cm^{-1}'de gözlenen pik, karbonil (C=O) gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Ham Bentonit kompozitlerde bu pik, yüksek PMMA kütlelerinde 1739 cm^{-1} değerine kaymıştır. Bu sonuç, PMMA moleküllerinin karbonil grubu ile yüzeyde tetrahedral tabaka arasındaki etkileşmeyi doğrular (Si-OH titreşimleri). Sodyum Bentonit kompozitlerde de benzer bulgular gözlenmiştir. Bu sonuçlar literatürle uyum içerisindedir [61]. Ham Bentonitte, 1632 cm^{-1}'de gözlenen pik, absorblanan suyun bükülme titreşimi ile ilgilidir. Artan PMMA kütlesi ile bu pikte yayvanlaşma gözlenmiştir. Aynı pik Sodyum Bentonitte 1635 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Benzer durum PMMA/Na-Bentonit kompozitlerde de gözlenmiştir. Bentonite göre, Na-Bentonitin belirgin farkı 1433 cm^{-1}'de gözlenen piktir. Bu pik, bentonit içindeki kalsit (CaCO3) safsızlıkları ile ilgilidir. Ham Bentonitte 1112 cm^{-1}'de gözlenen pik, amorf silisyumla ilişkilidir. Bu pikte herhangi bir değişim olmaması, yapıda düşük miktardaki amorf silisyumdan ziyade PMMA moleküllerinin tetrahedral tabaka ile etkileştiğini doğrular (Si-O). Bu pik Sodyum Bentonitte oldukça zayıftır. Bunun nedeni, sodyum zenginleştirme işlemi boyunca yapılan yıkama-temizleme işlemi ile amorf silisyumun yapıdan uzaklaştırılmasıdır. Ham Bentonitte, Si-O gerilmesine karşılık gelen 1030-1005cm^{-1} civarında yayvan iki omuzlu pik gözlenmiştir. PMMA yüklenmesi ile bu omuzun 1033 cm^{-1}'deki kısmını belirginleşmiştir. Yine bu gözlem, PMMA'nın kil yüzeyi ile etkileşmesini temsil eder. Sodyum Bentonitte bu pik sodyum zengileştirme ile 994 cm^{-1}'ye kaymıştır. Sodyum Bentonit kompozitlerde, PMMA yüklenmesi ile bu pikte yayvanlaşma gözlenmiştir. Ham Bentonitte 916 cm^{-1}'de gözlenen pik dioktohedral 2:1 tabaka silikatlardaki OH bükülme titreşimine ilişkilidir. Aynı pik sodyum bentonitte gözlenmiştir. Her iki bentonitin kompozitlerinde bu pik için belirgin değişim gözlenmemiştir. Al-Mg-OH' de, 840 cm^{-1}'de OH titreşim zirvesi gözlenmiştir. 792 cm^{-1}'de, Mg-Fe-OH ile ilişkili OH titreşim tepe noktası gözlenmiştir. Katyon bölgesinde PMMA'nın interkalasyonu gerçekleşmediğinden Parmak izi bölgesinde gözlenen bu piklerde herhangi bir değişim gözlenmemiştir.

Sonuç olarak, her iki kilin kompozitlerinde PMMA moleküllerinin tabakalar arasına interkalasyona uğramadığı söylenir. Etkileşmelerin genelde kil yüzeyi ile tabaka kenarlarında olduğu, Sodyum Bentonit kompozitlerde etkileşmenin kalıntı sodyum

iyonları kalsiyum karbonat kalıntılarından kaynaklı yüzey yük yoğunlu değişimiyle daha etkin olduğu gözlenmiştir.

6.3. PMMA-Kil Kompoztlerinin Dielektrik Ölçümleri



Şekil 6.5. Reel permitivite Ham Bentonit (a), Reel permitivite Na-Bentonit (b).

Şekil 6.5.'te PMMA/Ham Bentonit ve PMMA/Na-Bentonit kompozitlerinin permitivite değerlerinin frekansa göre değişimleri görülmektedir. Şekil 6.5 (a)'dan görüldüğü gibi, PMMA/Ham Bentonit kompozitlerde özellikle yüksek katkı oranında (150 mg) kile göre düşük permitivite değeri gözlenmiştir.

Kil, elektrostatik olarak tetrahedral ve oktahedral tabakalardaki yük eşitliğinden dolayı dengededir. Yüksek frekans bölgesinde dielektrik sabitlere elektronik polarizasyondan gelecek katkı oldukça düşüktür. İyonik katkı ise sadece katyon bölgesinin yük değişimi sonucu ortaya çıkar ve sınırlı mertebededir. Düşük frekans bölgesinde gözlenen yüksek dielektrik sabitin orijini, elektrot polarizasyonudur. Bu polarizasyon tamamen kilin su içeriğine bağlıdır [66]. Kilin su içeriği, düşük katkılarla da olsa tüm frekans bölgesinde etkindir [67]. Kilin tabakalar arasına giren ya da yüzeye adsorblanan polimer molekülleri, güçlü dipol etkisi veren yüzey suyunun oryantasyonunu etkiler. Aynı zamanda bu etkileşme polimerin, polar gruplarının da oryantasyonunu etkiler [56]. Böylece, bu çalışmada gözlenen PMMA'nın yüksek katkı oranlı kompozitte kile göre düşük permitivite değerlerinin gözlenmesinin nedeni, polimer moleküllerinin kil yüzeyinde hem su moleküllerinin oryantasyonunu hem de bu etkileşme sonucu kendi polar grubunun oryantasyonunun azalması olarak gösterilir. Düşük yükleme oranlarında polimerin Ham Bentonite adsorbsiyonu zayıftır. Bu sonuç kızılötesi çalışmasından da görülebilir. Adsorbsiyonun önemli göstergesi olan 3400 cm^{-1} civarı yüzey suyu OH titreşim

pikleri artan PMMA oranıyla iyice yayvanlaşmıştır. Benzer davranış, 2850 ve 2950 cm^{-1} de gözlenen C-H gerilme piklerinde de gözlenmiştir. Kompozitte artan PMMA kütlesi ile bu etkiler belirginleşmiştir.

PMMA/Na-Bentonit kompozitlerde ise, düşük frekans bölgesinde, permitivite değerleri tüm kompozitlerde Sodyum Bentonit permitivite değerine göre düşük değerler almıştır.

Normalde Kalsiyum Bentonit olarak bulunan Milos kili, sodyum zenginleştirme işlemi ile şişme kabiliyeti arttırılmıştır. Tabakalar arasında değerlik durumuna bağlı olarak bentonit kilinin şişme kapasitesinden sorumlu olan değişebilir katyonlar (Na^{+}, Ca^{++}ve Mg^{++}) yerleştirilir. Sodyum Bentonit kuru ağırlığının yüzde yüzüne şişebilirken, kalsiyum ve magnezyum varlığı düşük şişme kapasitesine yol açar [67]. Böylece saf haliyle Ca-Bentonitin düşük şişme kabiliyeti, yüzey suyu kökenli ara yüzey polarizasyonunun Na-Bentonite göre düşük seviyede kalmasına neden olur. Ayrıca kil tarafından tutulan bağlı su, yarı kristallerin içindeki tabakaları arasında tutulan ara tabaka sularına ve yarı kristallerin dış yüzeylerinde tutulan suya bölünebilir. iki veya üç ayrı su molekülü tabakası Na-Bentonitin ara tabaka boşluğunda bulunur. Yarı-kristallerinin dış yüzeyleri ile ilişkili katyonlar ekstra su emer, fakat genellikle toplam suyun %20'sinden azdır [68]. Böylece, daha yoğun amorf silisyum oksiti içeren Ham Bentonit ya da 2 değerlikli katyona sahip bentonite göre Na-Bentonitte daha yüksek ara yüzey polarizasyonu beklenir. Bunun sonucunda düşük frekans bölgesinde Na-Bentonit, Ham Bentonite göre daha yüksek dielektrik permitiviteye sahip olur. Şekil 6.5'te bu farklılık, düşük frekans bölgesinde dielektrik permitivitede 10 kat fark olarak görülür. PMMA'nın kompozitte artan kütle ile dielektrik sabitte monoton düşüş, kil yüzeyindeki kararlı su tabakasının varlığını işaret eder. Bununla birlikte, sodyum zenginleştirme işlemi sonrasında kalıntı sodyum iyonları da ayrı bir yük merkezi olarak davranır. PMMA'nın Na-Bentonit yüzeyine Ham Bentonit yüzeyine nazaran daha homojen etkileşme göstermesi, kızıl ötesi çalışma ile desteklenir. PMMA/Na-Bentonit kompozitlerde 3400 cm^{-1}'de gözlenen yüzey suyu gerilme pikleri Ham Bentonit kompozitlerdeki piklere göre daha da yayvandır. Etkileşmenin varlığını teyit eden 2485 ve 2950 cm^{-1}'de gözlenen C-H titreşim piklerinde belirginleşme ve küçük kaymalar mevcuttur. 1732 cm^{-1}'de gözlenen (C=O) karbonil piki artan PMMA kütlesi ile 1739 cm^{-1}'e kaymıştır. Tüm

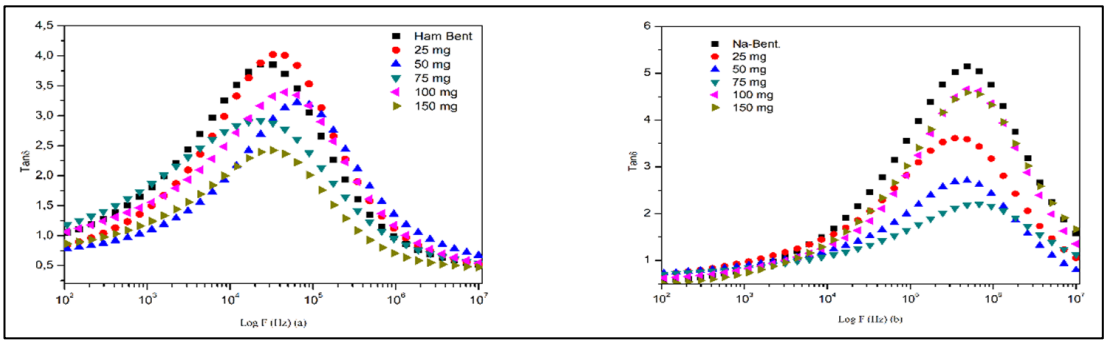
bu gözlemler ışığında, Ham Bentonite göre daha yoğun etkileşmenin gözlendiği Na-Bentonit kompozitlerde düşük frekans bölgesinde, yüksek permitivitenin kaynağı olan elektrot ve ara yüzey polarizasyonu PMMA'nın varlığı ile sınırlandırılmıştır.

Şekil 6.6'da PMMA/Ham Bentonit ve PMMA/Na-Bentonit kompozitlerin kayıp faktörü değişimleri verilmiştir. Ham Bentonit relaksasyon frekansı 32 kHz Civarında gözlenmiştir. Sadece 75 mg katkılı PMMA/Ham Bentonit kompozitte relaksasyon frekansı için düşük frekans bölgesine kayma gözlenmiştir. 50 ve 100 mg PMMA katkılı Ham Bentonit kompozitlerde yüksek frekans değerlerine kaymalar mevcuttur. 25 mg ve 150 mg PMMA katkılı Ham Bentonit kompozitlerde frekans kaymaları yok denecek kadar azdır. Relaksasyon pikini düşük frekanslara kayması kilde azalan su içeriğini yani elektrot polarizasyon etkisinin azaldığını gösterir [69]. Bu davranış permitivitede değerlerinde düşüşe karşılık gelir. Şekil 3.5 a'dan 75 mg PMMA katkılı kompozitte permitivite değeri, Ham Bentonit permitivite değerine göre hafifce düşmüştür. Yüksek frekans relaksasyon piki veren 50 mg ve 100 mg PMMA katkılı kompozitlerde beklendiği gibi yüksek permitivite değerleri gözlenmiştir. 25 mg ve 150 mg PMMA katkılı Ham Bentonit kompozitler ise beklenen davranışın tersini sergilemişlerdir. 25 mg PMMA katkılı kompozitte düşük frekans relaksasyon piki gözlenirken permitivite değeri Ham Bentonit permitivite değeri civarındadır. Tersi bir şekilde 150 mg PMMA katkılı kompozitte relaksasyon piki Ham Bentonit frekansına yakın iken, permitivite değeri oldukça düşüktür. Bunun nedeni kil yüzeyinde etkileşen PMMA moleküllerinin kütlesel farkıdır.

PMMA/Na-Bentonit kompozitlerde ise yüksek frekans relaksasyon pikleri mevuttur. Na-bentonit için relaksasyon piki 484 kHz'de gözlenmiştir. PMMA'nın, düşük katkı oranlarında relaksasyon frekansları düşük frekans değerlerine kaymıştır. 25 mg PMMA yüklü kompozitte relaksasyon piki 345 kHz iken 75 mg PMMA katkılı kompozitte 670 kHz değerinde relaksasyon piki gözlenmiştir. 50, 100 ve 150 mg PMMA katkılı kompozitlerin relaksasyon frekansları Na-Bentonit relaksasyon frekasına yakındır.

Sonuç olarak, PMMA/Na-Bentonit kompozitlerde, polimer kil etkileşmesi, ham Bentonit kompozitlere nazaran daha kararlıdır. Bunun sonucu olarak, PMMA/Na-Bentonit kompozitlerde, daha düşük permitivite değerleri gözlenmiştir. Polimer kil

etkileşmesi için safsızlıklardan arındırılmış veya katyon değişimi yapılmış killerin kullanımı kile göre düşük dielektrik sabitli kompozit üretimi için daha etkindir.



Şekil 6.6. Kayıp faktörü (tan□), (a) PMMA/Ham Bentonite, (b)PMMA/Na-Bentonit.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, ham ve sodyum zenginleştirilmiş bentonit kili ile PMMA polimerinin kompozitleri üretilmiştir. Düşük frekans bölgesinde yüksek dilektrik sabite sahip kil ile düşük dielektrik sabitli polimer olan PMMA'nın etkileşmesi sonucunda kilin dielektrik sabitlerinde düşüş hedeflenmiştir. Mikro elektronikte istenen düşük dielektrikli malzeme ihtiyacına polimerlerin çoğu düşük termal dayanım yüzünden cevap vermezler. Killer ise yüksek termal dayanıma sahip olmalarına karşın dielektrik sabitleri yüksektir. Çalışmada, üretilen kompozitlerin kalıplanabilme ve kolay şekillendirme ihtiyacı için, kil ev sahibi mazleme, polimer misafir malzeme olarak seçilmiştir. Kompozitlerde polimer kütle oranı maksimum %13 seçilmiştir. Böylece elde edilen kompozit polimerik filmden ziyade granül ya da toz halindedir. PMMA için uygun çözücü olarak kloroform seçilmiş ve aynı çözüzücü ile kilin kloroformlu süspansiyonları hazırlanmıştır. Her iki süspansiyon (PMMA+Kloroform ve Kil+Kloroform) birbirine eklenerek kompozit süspansiyonları 30 dakika karıştırılarak filtre kağıdından süzülmüş ve son ürün kompozitler elde edilmiştir.

PMMA ile killer arasındaki etkileşme mekanizmalarının aydınlatılabilmesi için, kompozitlerin yapısal analizleri gerçekleştirilmiştir. Öncelikle tabakalı yapıdaki kil ile polimerin etkileşmesi için kompozitlerin X-ışını difraksiyonları incelenmiştir. Tetrahedral-oktahedral-tetrahedral paketlenmiş tabakaların bir arada durması için katyonik bölge varlığıyla oluşmuş kilin basal düzleminde değişimler incelenmiştir.

Her iki kilde de Ham Bentonitin basal düzlem için düzlemler arası mesafe (d) 1,51 nm dir. Yüklenen PMMA ile elde edilen kompozitlerin basal düzlemlerinde değişim gözlenmemesi PMMA moleküllerinin Ham Bentonit düzlemleri arasına giremediğini göstermiştir. Böylece etkileşmenin polimer molekülleri ile kil yüzeyi arasında olması beklenmiştir. Bunun için bir yapısal analiz olan infrared spektrokopisine başvurulmuştur.

Benzer bir şekilde PMMA/Na-kompozitlerde basal düzlem değerlerinde bir değişim olmadığı dolayısı ile PMMA moleküllerinin Na-Bentonit düzlemleri arasına

giremediği sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte Ham Bentonitde 1,51 nm olarak belirlenen düzlemler arası mesafe değeri Na-Bentonitte 1,28 nm olarak belirlenmiştir. Bunun nedeni, Na zenginleştirme işlemiyle katyon bölgesinde pozitif yük artışı sonucu negatif yüklü tabakaların kendine doğru çekilmesi ve böylece düzlemler arası mesafenin düştüğü belirtilmiştir. Imerys firmasından temin edilen Na-Bentonitin Yunanistan'ın Milos adasında bulunan Ca-Bentonit yataklarından olduğu sonucu X ışını difraksiyonları gözlemlerinden belirlenmiştir.

İnfrared spektrokopisi çalışmalarından polimer ve kilin karakteristik titreşim pikleri incelenerek polimer kil arasındaki etkileşme mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır. Her iki kilin kompozitlerinde 3620 cm^{-1} civarı gözlenen yapısal hidroksil grubunun titreşim pikinde herhangi bir değişim gözlenmemesi, polimerin kil tabakalarının arasına giremediğini göstermiştir. Bu sonuç X ışını difraksiyonları gözlemlerinde basal düzlem değerlerinde değişim olmaması ile paraleldir. Böylece polimer kil arasındaki etkileşme için kilin yüzey suyu ile polimerin yan grup ve ana zincir titreşimlerine yoğunlaşılmıştır. Yüzey suyu ile ilişkili 3400 cm^{-1} de gözlenen H-O-H pikleri için her iki kilin kompozitlerinde artan polimer kütlesi ile piklerde yayvanlaşma ve pik şiddetlerinde azalma gözlenmiştir.2845 ve 2950 cm^{-1} aralığında gözlenen polimerin CH gerilme pikleri artan polimer kütlesi ile daha da belirginleşmiştir.

PMMA/Na-Bentonit kompozitlerde 3400 cm^{-1} civarında gözlenen yüzey suyu ile ilgili pikler için yayvanlaşma Ham Bentonit kompozitlere nazaran daha da fazladır.Benzer şekilde PMMA/Na-Bentonit kompozitlerde CH piklerindeki zayıflama Ham Bentonite göre daha fazladır.

Bu iki gözlem PMMA'nın Ham Bentonite nazaran Na-Bentonit ile daha fazla etkileştiğini gösterir. Polimerin ana zincir üzerindeki karbonil yapısını temsil eden 1732 cm^{-1} gözlenen karbonil piki PMMA/Na-Bentonit de polimer kil etkileşmesinin diğer bir izi olarak karşımıza çıkmıştır. Ayrıca Na-Bentonitin, Ca-Bentonit orjini 1433 cm^{-1} de gözlenen kalsit ($CaCO_3$) safsızlıklarının tespiti ile teyit edilmiştir.

Bu çalışmanın temelini oluşturan dielektrik özelliklerdeki değişimler yukarıda sıralanan gözlemler ışığında dielektrik spektrum yardımı ile gerçekleştirilmiştir.

Dielektrik sabiti yüksek kil ile düşük dielektrik sabite sahip PMMA'nın kompozitlerinde artan PMMA kütlesi ile dielektrik permitivite değerleri düşmüştür. Yüksek dielektrik permitivitenin nedeni olan kil yüzeyindeki hidroksil gruplarının polarizasyonları PMMA varlığıyla sınırlandırılmıştır. Böylece yüksek elektrot polarizasyon etkisi ve ara yüzey polarizasyonu düşük dielektriğe sahip PMMA ile engellenmiştir.

PMMA/Ham Bentonit kompozitlerde kuvarz gibi safsızlıkların varlığından PMMA kil etkileşmesi sınırlı mertebede kalmış ancak 150 mg gibi yüksek PMMA kütlesinde düşük dielektrikli kompozit elde edilmiştir. PMMA/Ham Bentonit kompozitlerinde sınırlı mertebedeki etkileşme kayıp faktörü (tgδ) sonuçlarından da görülmüştür.

PMMA/Na-Bentonit kompozitlerinde ise safsızlıkların azalması ve sodyum varlığı dielektrik permitivitede daha kararlı düşüşler görülmesine neden olmuştur. Özellikle düşük kütleli PMMA yüklü kompozitlerde polimer moleküllerinin yüzeyle aktif etkileşmesi veya su moleküllerinin polarizasyonunu etkileyecek şekilde yüzey gözeneklerine yerleşmesi düşük permitiviteye neden olmuştur. PMMA/Na-Bentonit kompozitlerde yüksek katkı oranlarına çıkıldıkça permitivitedeki düşüş azalmıştır. Bunun nedeni olarak polimerin kil yüzeyinde topaklanması gösterilmiştir. PMMA/Na-Bentonit kompozitlerinin relaksasyon frekanslarına bakıldığında Ham Bentonit kompozitlerine göre yüksek frekans değerleri gözlenmiştir.

Sonuç olarak PMMA kil kompozitlerinde düşük dielektrik sabitleri oluşturulabilmesi için Na-Bentonit tercihi daha sağlıklıdır. Bununla birlikte bu tip kompozitlerin üretilmesinde seçilen kilin ister ham isterse katyon değiştirilmiş kil olsun temizleme ve saflaştırma işleminin sağlıklı yapılması gerekir.

Yapısal analiz çalışmalarında infrared spektroskopisi için ATR modundan ziyade infrared spektrokopisi geçirgenlik modu tercih edilmelidir. Bu işlem için KBr (potayum bromür) pellet hazırlama sürecinde kompozit KBr kütle oranı oldukça düşük seçilmelidir (maksimum %5).

Bu çalışmanın devamında hem su içeriği azaltılmış hemde organo kil haline getirilmiş killer ile düşük dielektrik sabite sahip polimerler ile mikro elektronik

uygulamalarda kullanılmak üzere düşük dielektrik sabitli, yüksek termal dayanımlı, kolay işlenebilir kompozitler hedeflenmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Bergaya F., Lagaly F., General Introduction: Clays, Clay Minerals and Clay Sience, *Developments in Clay Sience*, 2. Baskı, Elsevier, İngiltere, 1-19, 2013.

[2] Guggenheim S., Martin R.T., Definition of Clay and Clay Mineral, *Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees*, 255-256, 1995.

[3] Bergaya F., Jaber M., Lambert J.F., Clays and Clay Minerals as Layered Nanofillers for (bio) Polymers, Editörler: Averous L., Environmental Silicates Nano-Biocomposites*, Green Energy and Techonology*, Sprinter-Verlang, London, 41-75, 2012.

[4] Bergaya F., Lagaly F., Structure and Mineralogy of Clay Minerals, *Developments in Clay Sience*, 2. Baskı, Elsevier, İngiltere, 21-81, 2013.

[5] Veblen D.R., Wylie A.G., Mineralogy of Amphiboles and 1:1 Layer Silicates, *Rewiews in Mineralogy and Geochemistry, 28. Mineralogical Society of Amerika*, Washington, 61-131, 1993.

[6] Ferrage F., Reichel A., Battacharya S., Cowburn D., Ghose R., On the Measurement of 15N{1H} Nuclear Overhauser Effects.2.Effects of the Saturation Scheme and Water Signal Supperession, *Journal of Magnetic Resonence,* DOI: 10.1016/j.jmr.2010.09.014.

[7] Kuşçu M., Endüstriyel Kayaçlar ve Mineraller, *S.D.Ü. Yayınları,*381, 2001.

[8] Suquet M., De la Calle, Pezerat H., Swelling and Structural Organization of Saponite, *Clays and Clay Minerals,* 1-9, 1975.

[9] Slade P.G., Quirk J.P., Norrish K., Crystalline Swelling of Smectite Samples in Concentrated NaCl Solution in Relation to Layer Charge, *Clays and Clay Minerals,* 234-238, 1991.

[10] Sato T., Watanabe T., Qtuska R., Effects of Layer Charge, Charge Location and Energy Change on Expansion Properties of Dioctahedral Smectit, *Clays and Clay Minerals,* 103-113, 1992.

[11] Laird D.A., Shang C., Relationship Between Cation Exchange Selectivity and Crystalline Swelling in Expanding 2:1 Phyllosilicates, *Clays and Clay Minerals,* 681-689, 1997.

[12] Kuş L., Kil Minerolojisinin ve Kimyasal Katkıların Killerin Dayanımı Özelliklerine Etkisi, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2015, 394534.

[13] Özdemir A., Özcan E., Bentonitin Sondaj Mühendisliği Özellikleri, *Jeofizik Bülteni,* Sayı: 54, 352-357Pauling (1930), 2007.

[14] Ertürk E., Marmara Bölgesi Bentonit Bilgi Sisteminin Oluşturulması Üzerine Bir Araştırma, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006, 182490.

[15] Magzoub M.I., Nasser M.S., Hussein I.A., Benamor A., Onaizi S.A., Sultanc A.S., Mahmoud M.A., Effects of Sodium Carbonate Addition, Heat and Agitation on Swelling and Rheological Behavior of Ca-Bentonite Collidal Dispersions, *Applied Clay Sience,* DOI: 10.1016/j.clay.2017.07.032.

[16] Luckham P.F., Rossi S., Collidal and Rheological Properties of Bentonite Suspension, *Adv. Colloid Interf. Sci.,* 82,43-92, 1999.

[17] Rand B., Pekenc E., Goodwin J.W., Smith R.H., Investigation into the existence of Edge-face Coagulated Structures in Na-Montmorillonite Suspensions, *J.Chem. Soc. Faraday Trans*, 76, 225-235, 1980.

[18] Lagaly G., Principles of Flow of Kaolin and Bentonite Dispersions, *Appl. Clay Sci*., **4**,105,123, 1989.

[19] Tombacz E., Szekeres M., Collidal Behavior of Aqueous Montmorillonite Suspensions: the Specific Role of pH in the Presence of İndifferent Electrolytes, *Appl. Clay Sci*., **27**, 75-94, 2004.

[20] Nasser M.S., Onaizi S.A., Hussein I.A.,Saad M.A., Al-Marri M.J., Benamor A., Intercalation of Ionic Liquids into Bentonite: Swelling and Rheological Behaviors, *Collids Surf. A Physicochem.Eng.Asp.*, **507**, 141-151, 2016.

[21] Van Olphen H., Forces Between Suspended Bentonite Particles, Part 2, Calcium Bentonite, *Clays and Clay Minerals*, **6**, 196-206, 1959.

[22] Murray H.H., Traditional and New Applications for Kaolin, Smectite and Palygorskite: a General Overview, *Appl. Clay Sci*., **17**, 2007-221, 2000.

[23] Kummar R., Kumar V., Rajak D.K., Guria C., An İmproved Estimation of Shear Rate Using Rotating Coaxial-cylinder Fann Viscometer: a Rheological Study of Bentonite and Fly Ash Suspensions, *Int. J. Miner. Process*, **126**, 74-83, 2014.

[24] Agha M.A., Ferrell R.E., Hart G.F., Abu El Ghar M.S., Abdel Motelib A., Physical Properties and Na-activation of Egyptian Bentonitic Clays for Appraisal of Industrial Applications, *Appl. Clay Sci*., **131**, 74-83, 2016.

[25] Komadel P., Acid Activated Clays: Materials in Continuous Demand, *Appl. Clay Sci.,* **131**, 84-89, 2016.

[26] Mokni N., Barnichon J.D., Dick P., Nguyen T.S.,Effect of Technological Macro Voids on the Performance of Compacted Bentonite/Sand Seals for Deep Geological Repositories, *Int. J. Rock Mech. Min. Sci*., **88**, 87-97, 2016.

[27] Xu L., Ye W.M., Chen B., Chen Y.G., Cui Y.J., Experimental İnvestigations on Thermo-hydro-mechanical Properties of Compacted GMZ01 Bentonite-sand Mixture Using as Buffer Materials, *Eng. Geol*., **213**, 46-54, 2016.

[28] Kirsner J., D S., Lawson K., Carbajal D., Robb I. and Jamison D.E., Metohods of Drilling Fluids, *in Patenet*, U.S.(Ed.),2008.

[29] Kurecic M., Smole M.S., Stana-Kleinschek K., Use of Polysaccharide Based Surfactans to Stabilize Organically Modified Clay Particles Aqueous Dispersion, *Carbohydr. Polym*, **94**,687-694, 2013.

[30] Labedenko F., Plee D., Some Considerations on the Ageing of Na_2CO_3-Activated Bentonites, *Appl. Clay Sci*., **3**, 1-10, 1988.

[31] Yıldız N., Sarıkaya Y., Çalımlı A., The Effect of the Electrolyte Concentration and Ph on the Rheological Properties of the Original and the Na_2CO_3-activated Kütahya Bentonite, *Appl. Clay Sci*., **14**, 319-327, 1999.

[32] Karagüzel C., Çetinel T., Boylu F., Çinku K., Çelik M.S., Activation of (Na, Ca)-Bentonites with Soda MgO and Their Utilization as Drilling Mud., *Appl. Clay Sci*., **48**, 398-404, 2010.

[33] Eades J.L., Grim R.E., Reaction of Hydrated Lime with Pure Clay Minerals in Soil Stabilization, *Highw. Res. Board Bull*.(**262**), 1960.

[34] Önal M., Sarıkaya Y., Thermal Behavior of a Bentonite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*., **90(1)**, 167-172, 2007.

[35] Bayrak İ., Polyvinylpyrolidone Serbest Radikal Polimeriasyonunun Dielektrik , Spektroskopisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005, 166362.

[36] Saçak M., Polimer Kimyası, 2.Baskı, *Gazi Kitapevi*, Ankara, 2004.

[37] Evcin A., Polimer Malzemeler, Afyon Kocatepe Üniversitesi, http://blog.aku.edu.tr/evcin/files/2017/05/10-polimer-uygulamalar%C4%B1-polimer-borular.pdf, (Ziyaret tarihi: 23 Nisan 2019).

[38] Ambrosio L., Tanner E., Wood Head Publishing, *Biomaterials for Spinal Surgery 1st Edition*, Philadelpia, USA, 2012.

[39] Kösem G., Farklı Oksit-Polimer Kompozitlerin Yapısal ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2016, 432974.

[40] Baysal B., Polimer Kimyası,1. Baskı, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi*, Ankara, 1981.

[41] Koleva M., Poly(methyl methacrylate)(PMMA), *CAE DS-Injection Moulding Material*, 1-5, 2014.

[42] Erdik E., Sarıkaya Y., Temel Üniversite Kimyası, 5. Baskı, *Gazi Kitapevi*, Ankara, 1991.

[43] Özcan E., PMMA-Baryum Stronsiyum Titanyum Oksit Katkılı Kompozitlerin Yapısal ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2016, 432975.

[44] Chang W., (Ba,Sr)TiO_3 Ferroelectric Thin Films for Tunable Microwave Applications, *Revista Mexicana De fi'sica*, **50(5)**, 501-505, 2004.

[45] Kobayashi Y., Fabrication of Barium Titanete Nanoparticle Polymethyl Methacrylate Composite Films and Their Dielectric Properties, *Polymer Engineering and Sci*., DOI: 10.1002-1069-1075.

[46] Huang X., Zhi C., Polymer Nanocomposites Electrical and Thermal Properties, *Springer e-kitapları,* DOI: 10.1007/978-3-319-28238-1.

[47] Sirdeshmukh D.B., Sirdeshmukh L., Subhadra K.G., Micro and Macro Properties of Solids, *Springer e-kitapları*, USA, 2006.

[48] Hamilton J.F., The Photographıc Process, Progress in Solid State Chemistry, DOI: 10.1016/0079-6789(73)90006-X.

[49] Rao V., Smakula A., Dielectric Properties of Alkaline Earth Fluoride Single Crystals, *Journal of Appl. Physics*, DOI: 10.1063/1.1707834.

[50] Dekker J.A.,Electrical Engineering Materials, *Solid State Physiscs*, Prentice-Hall, New York, 1957.

[51] Taarev B., Physics of Dielectric Materials, 2nd Edition, *Mir Publishers Moskow*, 1975.

[52] De Maria A., Synthesis and Characterization of PMMA/silylated MMTs, DOI: 0.1007/s11051-011-0496-7.

[53] Li Y., Cation Exchange, Interlayer Spacing, and Thermal Analysis of Na/Ca-Montmorillonite Modified with Alkaline and Alkaline Earth Metal Ions, J Therm Anal Calorim, DOI: 10.1007/s10973-011-2109-1.

[54] Lee D.C., Jang W.L., Characterization pf Epoxy-clay Hybrid Composite Prepared by Emulsion Polymerization, *App. Poly*., **68**, 1997.

[55] Stefanescu E.A., Multifunctional PMMA-Ceramic Composite as Structural Dielectrics, *Polym. Sci*., DOI: 10.1016/j.polymer.2010.09.025.

[56] Wang W.H., Synthesis and Dielectric Properties of Poly(methyl methacrylate)-Clay Nanocomposite Materials Published Online in Wiley Inter Science, *App. Polym. Sci*., DOI: 10.1002/app.21817.

[57] Kabak M., X Işınları Kristalografisi, 1. Baskı, *Bıçaklar Kitapevi*, Ankara, 2004.

[58] Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A., Principles of Instrumental Analysis, 5th Edition, Çeviri Editörü: Kılıç E., Köseoğlu F., Yılmaz H., *Bilim Yayıncılık*, Ankara, 850, 1998.

[59] Kılıç G., Karahan A.G., Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektrokopisi ve Laktik Asit Bakterilerinin Tanısında Kullanılması, *Gıda*, **35(6)**, 445-452, 2010.

[60] Ray S.S., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: a Review From Prepartion to Processing, *Prog. Polym. Sci*., DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002.

[61] Kaya U.A., Güner S., Esmer K., Effects of Solution Mixing Temperature on Dielectric Properties of PMMA/Pristine Bentonite Nanocomposites, *Journal of App. Polym. Sci*., DOI: 10.1002/app.39907.

[62] Huskic M., Zigon M.J., The Effects of Experimental Parameters on the Extent of Intercalation of PMMA/MMT Nanocomposites Prepared in Solution, *Wiley Inter Sci*., DOI: 10.1002/app.29977.

[63] Christidis G., Scott P.W., Marcopoulos T., Origin of the Bentonite Deposite of Eastern Milos, Aegean Greece: Geological, Mineralogical and Geochemical Evidence, *Clay & Clay Miner*, **43**, 63-77, 1995.

[64] Bourliva A., Michailidis K., Sikalidis C., Filippidis C., Spectroscopic and Thermal Study of Bentonites from Milos Island, Greece, *Nationel Documentation Center*, DOI: 10.12681/bgsg.11030.

[65] Yıldız N., The Effects of the Electrolyte Concentration and Ph on the Rheological Properties of the Original and the Na_2CO_3-Activated Kütahya Bentonite, *Appl. Clay Sci*., **14,** 319-327, 1999.

[66] Kavitrana P.D., Dıelectrıc Properties of Smectite Clays, *J. Phys. Chem Solids*, 1906-1996, 1996.

[67] Saltas V., Dıelectrıc Properties of Non-swelling Bnetonite: The Effect of Temperature and Water Saturation, Journal of Non Crystalline Solids, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2008.03.050.

[68] Longsdon S.D., Dıelectrıc Spectra of Bound Water in Hydrated Ca-Smectite, Non Crystalline Solids, 243-246, 2002.

[69] Sengwa R.J., Effects of Melt Compouding Temperature on Dielectric Relaxation and Ionıc Conduction in PEO-$NaClO_4$-MMT Nanocomposite Electrolytes, Springer-Verlang, DOI: 10.1007/s11581-010-0453-y.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] **Tatoğlu E.**, Akar Y., Gözüak F.,Kaya A.U., Polimetilmetakrilat Katkılı Ham Bentonit ve Na-bentonitin Yapısal ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi, 17. Ulusal Kil Kongresi, Muğla, Türkiye, 4-7 Ekim 2017.

[2] Akar Y., **Tatoğlu E.**, Gözüak F., Kaya A.U., Polivinilalkol Katkılı Na-Bentonitin Yapısal ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi, 17. Ulusal Kil Kongresi, Muğla, Türkiye, 4-7 Ekim 2017.

[3] Gözüak F., Akar Y., **Tatoğlu E.**, Kaya A.U., Güner S., Can E., Poli(bisfenol a) Karbonat Katkılı Ham ve Na- Bentonitin Yapısal ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi, 17. Ulusal Kil Kongresi, Muğla, Türkiye, 4-7 Ekim 2017.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğretimini Gebze' de tamamladı. Lise öğrenimini Gebze Anibal Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2009 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fizik Bölümünü'nü 2016 yılında tamamladı. 2016 güz döneminde Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı ve tezini 2019 yılı Haziran ayında tamamladı.