KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİVİNİL ALKOL KATKILI Na-BENTONİT KOMPOZİTLERİN YAPISAL, TERMAL ve DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YEŞİM AKAR

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİVİNİLALKOL KATKILI Na-BENTONİT KOMPOZİTLERİN YAPISAL, TERMAL ve DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YEŞİM AKAR

Dr. Öğ. Üyesi Ahmet Uğur KAYA
Danışman, Kocaeli Üniv. .....

Prof. Dr. Kadir ESMER
Jüri Üyesi, Marmara Üniv. .....

Prof. Dr. Nalan IŞIK TEKİN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv. .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 16.07.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının konusu, "Polivinilalkol Katkılı Na-Bentonitin Yapısal ,Termal ve Dielektrik özelliklerinin İncelenmesi" üzerinedir.

Yüksek lisans eğitimim ve tez yazma sürecinde bana yol gösteren, destekleyen danışman hocam Dr. Öğr.Üyesi Ahmet Uğur KAYA'ya, tezimde başından sonuna kadar destek veren, yardımını esirgemeyen Kocaeli Üniveristesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Selahaddin GÜNER'e, bu çalışmanın analiz kısmında laboratuarlarını bize açan Medeniyet Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dekanı Prof. Dr. Emine CAN'a, desteklerini bu süreçte bizden esirgemeyen Marmara Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Kadir ERMER'e ve İstanbul Medeniyet Üniversitesi'nde Uzman Fatma GÖZÜAK'a teşekkürü borç bilirim.
Son olarak da bütün hayatım boyunca her türlü destek ve yardımlarını esirgemeyen aileme ve can arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Temmuz-2019 Yeşim AKAR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ viii
ÖZET x
ABSTRACT xi
GİRİŞ 1
1.GENEL BİLGİLER 4
1.1. Killer 4
1.1.1.Killerin tanımıve sınıflandırılması 4
1.1.2.Killerin kullanım alanları 12
1.1.3.Bentonit kilinin genel özellikleri ve katyon değişim özellikleri 13
1.1.4.Bentonitin termal ve dielektrik özellikleri 18
1.2. Polimerler 22
1.2.1.Polimer genel tanımı 22
1.2.2.Polimerlerin sınıflandırılması 23
1.2.3.PVA genel özellikleri 27
1.2.4.PVA nın termal ve dielektrik özellikleri 28
1.3.PVA-Kil Kompozitleri 30
1.3.1.Özellikleri ve kullanım alanları 30
1.3.2.PVA-NaBent kompozitlerin elde edilmesi 33
1.4. Dielektrik Özellikler 34
1.4.1.Dielektrik parametrelerinin belirlenmesi 34
1.5. Malzemelerin Termal Özellikleri 40
1.5.1.DSC (Diferansiyen Taramalı Kalorimetre) 40
1.5.2.TGA (Termo Gravimetrik Analiz) 41
1.6. Önceki Çalışmalar 42
2.MATERYAL VE YÖNTEM 50
2.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler 50
2.2. Kompozitlerin Elde Edilmesi 50
2.3. Karakterizasyon İşlemlerinde Kullanılan Teknikler 51
2.3.1.X-ışını floresans spektrometresi (XRF) 51
2.3.2.Fourier dönüşümlü kırmızı ötesi spektrokopisi (FT-IR) 52
2.3.3.X-ışınları kırınımı (XRD) 53
2.3.4.Termogravimetrik analiz (TGA) 54
2.3.5.Dielektrik ölçümler 55
3.BULGULAR VE TARTIŞMA 56
3.1. XRF Bulguları 56
3.2. FT-IR Bulguları 56
3.3. XRD Bulguları 61
3.4. TGA Bulguları 63
3.5. Dielektrik Bulgular 68

4.SONUÇLAR VE ÖNERİLER 72
KAYNAKLAR 75
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER 81
ÖZGEÇMİŞ 82

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 (A) kil mineral tabakası gösteren diyagram; (B) istiflenmiş tabakalardan oluşan bir partikül; Tabakalı çeviri ve deformasyon, gözeneklerine neden olabilir; (C) bir ara tabaka alanı ve parçacıklar arası boşluğu gösteren bir topak; Ve (D) topaklar arası bir göze-nek içeren bir topak yığını. 6

Şekil 1.2 (a) Tetrahedron [TO_4]; (B) tetrahedral tabaka. O_a ve O_b, sırasıyla apikal ve bazal oksijen atomlarına karşılık gelir. a ve b, birim hücre parametrelerini ifade eder 7

Şekil 1.3 (a) cis-oktahedron ve trans-oktahedronda O_{oct} (OH, F, Cl) yönelim; (B) oktahedral tabakadaki cis- ve trans-merkezlerinin yeri. O_a ve O_b, sırasıyla apikal ve bazal oksijen atomlarına karşılık gelir. a ve b, birim hücre parametrelerini ifade eder. 8

Şekil 1.4 Katmanlı silikatların başlıca alt bölümleri 9

Şekil 1.5 2: 1 katmanlı yapının modeli. O_a, O_b ve O_{oct} sırasıyla tetrahedral bazal, tetrahedral apikal ve oktahedral anyonik pozisyona karşılık gelir. M ve T sırasıyla oktahedral ve tetrahedral katyonu belirtmektedir. 10

Şekil 1.6 Bentonit kili…….15

Şekil 1.7 Montmorillonit kilinin kristal yapısı 15

Şekil 1.8 Diferansiyel yüklü duvarlar, hidratlı iyonların hareketsiz olduğu bir dielektrik sürekli tarafından ayrılır. Anlık konfigürasyonların ezici çoğunluğunda, dağılım ne orta düzlemde ne de simetriktir ve dikey eksen boyunca homojen değildir. Bazı yerlerde aşırı miktarda iyon yoğunluğu diğer yerlerde açığa yol açar. Bu, ozmotik itmenin üstesinden gelebilen ve geleneksel çift katman teorilerinde dikkate alınmayan çok çekici elektrostatik kuvvetler üretir. 20

Şekil 1.9 Sıvı su dielektrik sabiti ile bir dielektrik devamlılıkta kalsiyum karşı iyonları olan iki negatif yüklü yüzey için izobarik kontur haritası. 21

Şekil 1.10 Polimerizasyon tepkimesi 22

Şekil 1.11 Selüloz bileşik yapısı 23

Şekil 1.12 Silikon bileşik yapısı 24

Şekil 1.13 Doğrusal polimer yapısı 26

Şekil 1.14 Dallanmış polimer 26

Şekil 1.15 Çapraz bağlı polimer 27

Şekil 1.16 Kil taneciklerle takviye edilmi polimerik (mikro veya nano) kompozitlerin 30

Şekil 1.17 İyonik kristalde frekansa bağlı polarizasyonun değişimi 37

Şekil 1.18 İyonik kristalin frekansı ile (a) ε ve (b) tanδdeğişimleri. 38

Şekil 1.19 Paralel tabakalı kapasitör 39

Şekil 1.20 Nano-bentonit için DSC TGA. 41

Şekil 1.21 (a)PVA, (b) PULL / PVA karışım membranının DSC verileri, elektrospinning yöntemi kullanılarak (Uygulanan voltaj = 15 kV, TCD = 15 cm, Karışım oranı (PULL / PVA) = 80/20 ve Toplam polimer konsantrasyonu = 9 .%) ve (c) PULL. 42
Şekil 1.22 Termogravimetrik analiz (TGA) ile Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) arasındaki fark 42
Şekil 2.1 Filtre kağıdında süzülen PVA/Na-Bentonit kompoziti 50
Şekil 2.2 Bruker s8 tiger ; X-ışını floresans spektrometresi (XRF) 51
Şekil 2.3 Kızıl ötesi ölçümler PerkinElmer Spectrum 2 cihazı 52
Şekil 2.4 X-ışını kırınım analizi, Bruker D8 Discover cihazı 54
Şekil 2.5 PERKIN ELMER STA 6000 TGA cihazı 54
Şekil 3.1 Na-Bentonit ve Na-Bentonit-PVA kompozitlerin, kızıl ötesi spektrumları (4000-400 cm^{-1}). 57
Şekil 3.2 PVA'nın kızıl ötesi spektrumları verilmiştir (4000-400 cm^{-1}). 58
Şekil 3.3 Na-Bentonit ve Na-Bentonit-PVA kompozitlerin, kızıl ötesi spektrumları (2000-400 cm^{-1}). 59
Şekil 3.4 Na-Bentonit ve Na-Bentonit-PVA kompozitlerin, kızıl ötesi spektrumları (4000-2000 cm^{-1}). 61
Şekil 3.6 Na-Bentonit ve Na-Bentonit-PVA kompozitlerin, XRD spektrumları (5-9 ^{O}) 61
Şekil 3.5 Na-Bentonit ve Na-Bentonit-PVA kompozitlerin, XRD spektrumları (4-25o) 62
Şekil 3.7 PVA-Na Bentonit TGA Spektrumları (28-700ºC) 63
Şekil 3.8 Na-Bentonit TGA-DTA analizi 64
Şekil 3.9 25 mg PVA/Na-Bentonit TGA-DTA analizi verilmiştir. 65
Şekil 3.10 50 mg PVA/Na-Bentonit TGA-DTA analizi verilmiştir. 66
Şekil 3.11 75 mg PVA/Na-Bentonit TGA-DTA analizi verilmiştir. 66
Şekil 3.12 100 mg PVA/Na-Bentonit TGA-DTA analizi verilmiştir. 67
Şekil 3.13 150 mg PVA/Na-Bentonit TGA-DTA analizi verilmiştir. 67
Şekil 3.14 Saf Bentonit ve PVA-Na-Bentonit kompozit filmlerin dielektrik permitivitelerinin frekansa göre değişimi. 68
Şekil 3.15 PVA/Na-Bentonit kompozitin dielektrik kayıp (ε'') frekansa bağlı değişimi. 70
Şekil 3.16 PVA/Na-Bentonit kompozitlerinin dielekrtik kayıp faktörü ($\tan\delta$) grafiği. 70

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Kil ile kil minerali arasındaki farklar verilmiştir. 5
Tablo 1.2. Killerin sınıflandırılması 12
Tablo 1.3. Montmorillonite ile değişim reaksiyonları için McBride (1994) tarafından derlenen bazı termodinamik özellikler bildirilmiştir. 19
Tablo 1.4. Önemli polimerler ve kullanım alanları 25
Tablo 3.1. Bentonit kilinin XRF(X-ışını floresans spektrometresi) sonuçları 56
Tablo 3.2. Na-Bentonit ve Na-Bentonit-PVA kompozitlerin, kızıl ötesi spektrumları 59
Tablo 3.3. PVA yüklü Na-Bent bazal düzlem mesafesindeki değişim. 62

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

cm	: Santimetre
C	: Kapasitans
°C	: Santigrat derece
C_0	: Boşluğun kapasitansı
C_K	: Dielektrik malzemenin kapasitansı
d	: Düzlemler arası uzaklık
$\vec{E}$	: Uygulanan elektrik alan vektörü
eV	: Elektronvolt
ε_0	: Boşluğun dielektriksel geçirgenliği
ε	: Dielektrik sabiti
$\varepsilon^*(\omega)$	: Kompleks geçirgenlik
$\varepsilon'(\omega)$	: Kompleks geçirgenliğin reel kısmı
$\varepsilon''(\omega)$	: Kompleks geçirgenliğin imajiner kısmı
gr	: Gram
gr/cm^3	: Bir maddenin birim hacimdeki kütlesi
g/mol	: Mol başına düşen kütle miktarı
GHz	: Gigahertz
Hz	: Hertz
χ	: Dielektriksel alınganlık
κ	: Göreceli dielektrik sabit
kHz	: Kilohertz
kV/mm	: Dielektrik mukavemet
λ	: Işığın dalgaboyu
mg	: Miligram
MHz	: Megahertz
μm	: Mikrometre
ml	: Mililitre
nm	: Nanometre
Q	: Elektriksel yük
σ	: Boşluğun yük yoğunluğu (volt/m)
T	: Ortamın geçirgenliği (H/m)
T_e	: Erime sıcaklığı (J/g)
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı (^oC)
XRD	: X-ışını difraktometresi
PMMA	: Poli (metil metakrilat)
PVA	: Poli (vinil) alkol
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Al	: Alüminyum
ATR	: Azaltılmış toplam yansıma
C	: Karbon
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
H	: Hidrojen
IR	: Kızıl ötesi spektroskopisi

KBr : Potasyum bromür
MMA : Metil metakrilat
N_2 : Azot gazı
O : Oksijen
PC : Polikarbonat

POLİVİNİL ALKOL KATKILI Na-BENTONİT KOMPOZİTLERİN YAPISAL, TERMAL VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada Polivinilalkol (PVA)/Na-Bentonit (Imerys Türkiye) kompozitler hazırlanmıştır. Kompozitlerin hazırlanmasında kil'e maksimum kütlece %13 oranında polimer yüklemesi yapılmıştır. Solüsyon karıştırma tekniği ile hazırlanan kompozitlerin, yapısal özellikleri kızılötesi (IR) ve X-ışını kırınımı (XRD) teknikleri ile ve termal özellikleri ise termal gravimetik analiz ile incelenmiştir. Dielektrik özelllikler ise Dielektrik spektroskopi (DS) yardımıyla belirlenmiştir.

Çalışmada Ülkemizde işlenen Na-Bentonit ile PVA'nın sulu solusyonları ayrı ayrı karıştırlmış ardından her iki solusyon birleştirilerek kompozitler üretilmiştir. Yapısal, termal ve dielektrik özeliklerin belirlenmesi için her bir kompozitten uygun kütlelerde örnekler hazırlanmış ve analizleri gerçekleştirilmiştir.

Mikro elektronikte, termal kararlığı yüksek, düşük dielektrik sabitli malzeme talebi yoğundur. Bu ihtiyacı karşılamak üzere yapılan bu çalışmada, Na-Bentonite PVA ilavesi ile üretilen kompozitlerde düşük dielektrik sabitlere ulaşılmıştır. PVA ile Na-Bentonit arasındaki etkileşmenin kilin tabakaları arasına girmesinden cok kil yüzeyinde olduğu gösterilmiştir. PVA ile Na-Bentonit arasındaki yüzey etkileşmesi, düşük frekans bölgesinde elektrot polarizasyon etkisini azaltmıştır.

Anahtar Kelimeler: Infrared , Na-Bentonit (Imerys), PVA, TGA, XRD.

INVESTIGATION OF STRUCTURAL, THERMAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF POLYVINYL ALCOHOL ADDED Na-BENTONITE COMPOSITES

ABSTRACT

In this study, polyvinyl alcohol (PVA) / Na-bentonite (Imerys Turkey) composites were prepared. In the preparation of composites, a maximum polymer loading of 13% by mass was applied to the clay.Structural properties of composites prepared by solution mixing technique were investigated by infrared (IR) and X-ray diffraction (XRD) techniques and thermal properties were examined by thermal gravimetic analysis. Dielectric properties were determined with the help of dielectric spectroscopy (DS).

In this study, the aqueous solutions of Na-Bentonite which was Sodium activated in our country and PVA were mixed separately and both solutions were combined and composites were produced. In order to determine the structural, thermal and dielectric properties, samples were prepared from the appropriate masses and analyzed.

In microelectronics, the demand for materials with high thermal stability and low dielectric constant is intense. In this study to meet this need, low dielectric constants were obtained in composites produced by addition of Na-Bentonite PVA. It has been shown that the interaction between PVA and Na-Bentonite is on the clay surface rather than entering the clay layers. The surface interaction between PVA and Na-Bentonite reduced the electrode polarization effect in the low frequency region.

Keywords: Infrared, Na-Bentonite (Imerys),PVA, TGA, XRD.

GİRİŞ

Polivinil alkol mükemmel film oluşturucu, emülsiyon yapıcı ve yapışkan özelliklere sahiptir. Yağ, gres ve çözücüye karşı da dayanıklıdır. Kokusuz ve toksik değildir. Yüksek gerilme mukavemeti ve esnekliği ile yüksek oksijen ve aroma bariyeri özelliklerine sahiptir. Bununla birlikte, bu özellikler neme bağlıdır, başka bir deyişle daha yüksek nemle daha çok su emilir. Plastikleştirici olarak işlev gören su, çekme mukavemetini düşürecek, ancak uzama ve yıpranma mukavemetini artıracaktır. PVA tamamen bozunur ve çabucak erir. PVA sırasıyla tamamen hidrolize edilmiş ve kısmen hidrolize edilmiş sınıflar için 230 ° C ve 180-190 ° C (356-374 ° F) erime noktasına sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda pirolize olabileceğinden 200 ° C'nin üzerinde hızla ayrışır.PVA ataktik bir malzemedir, ancak hidroksil grupları kafese bozmadan çakabilecek kadar küçük olduğu için kristallik gösterir.

Polivinil alkol dispersiyonu yapmak için polivinil alkol koruyucu kolloid olarak emülsiyon polimerizasyon yardımcı maddesi olarak kullanılır. Bu, Çin'deki en büyük pazar uygulamasıdır. Japonya'da başlıca kullanımı vinylon fiber üretimidir. Polivinil alkolün diğer bazı kullanımları şunları içerir:

1-)Spiral boru sarma ve katı levha üretiminde borik asit ile kağıt yapıştırıcı
2-)Kalınlaştırıcı, modifiye edici, polivinil asetat yapıştırıcılar
3-)Tekstil boyacıları
4-)Kağıt kaplamalar, ayırıcı astar,
5-)Ambalaj için yararlı suda çözünür bir film olarak. Buna bir örnek "liqui-tabs" içindeki çamaşır deterjanı içeren zarf.
6-)Biyolojik olarak parçalanabilir plastik destek tabakası olarak kadınsı hijyen ve yetişkinlik bakımevi ürünleri.

7-)Polietilen tereftalat (PET) şişelerde karbondioksit bariyer

8-)Su transfer baskı sürecinde kullanılan bir film olarak

9-)Epoksi gibi malzemeler kendisine yapışmadığı için bir kalıp bırakma özelliği olarak

10-)Boraks ile kombine edildiğinde film pratik etkisi ve çocuk oyuncağı macunu veya oyun hamuru

11-)Göz damlası ve sert kontakt lens çözeltisinde yağlayıcı olarak kullanılır

12-)PVA lifi, betonarme donatı olarak

13-)Polimer kapsüllü nanobadların oluşumu için bir yüzey aktif madde olarak

14-)Koruyucu, kimyasala dayanıklı eldivenlerde kullanılır.

15-)Örnek toplanması için fiksatif olarak kullanılır, özellikle dışkı örnekleri

16-)İyotla katkılı olduğunda, PVA, ışığı polarize etmek için kullanılabilir

17-)Tıbbi prosedürlerde bir embolizasyon ajanı olarak

18-)Doppler akış testinde sentetik damarlar olarak kullanılmak üzere karotid fantomlar

19-)Kuru göz tedavisinde suni gözyaşı ajanı olarak.

Bentonit çoğunlukla smektit minerallerinden, çoğunlukla montmorillonitten oluşan volkanik külün değişmesinden sıkça çıkan bir kildir. Diğer simektit grubu mineralleri arasında hektorit, saponit, beidelit ve nontronit bulunur. Smektitler kil mineralleridir, diğer bir deyişle çoğunluğu <2μm olan en büyük boyutlu tek tek kristallerden oluşurlar. Smektit kristalitler kendileri üç katmanlı kil mineralleridir. Bunlar iki tetrahedral tabakadan ve bir oktahedral tabakadan oluşur. [Si04] - tetrahedronlardan oluşan montmorillonit tetrahedral tabakalarda [M (O5, OH)] - sekizyüzlü tabaka (M = ve çoğunlukla Al, Mg, fakat Fe de bulunur) bulunur. Silikat katmanları, interkristalit bölgedeki değiştirilebilir iyonlarla telafi edilen hafif bir negatif yüke sahiptir. Yük çok zayıf olduğundan katyonlar (doğal formda, çoğunlukla Ca2 +, Mg2 + veya Na + iyonları) bu bölgede hidrat kabuğu ile adsorbe edilebilir. Nemlendirme miktarı, interkristalin şişme üretir. Bentonitler, oluşumlarının doğasına bağlı olarak montmorillonit'e ek olarak çeşitli yardımcı mineraller içerirler. 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 özellikler sunar ve suyla temas ettiğinde jelatinimsi ve yapışkan bir sıvı oluşturarak hacmi birkaç kat artar. Bentonitin özel özellikleri (hidratasyon, şişme, su

emme, viskozite, tiksotropi) çok çeşitli kullanımlar ve uygulamalar için değerli bir malzeme haline getirir.

Bentonit, kil minerallerinin smektit grubuna aittir. 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 katmanları da mikrometre boyutunda plaka olarak düzenlenir. Kil tabakalarının taban düzleminde oksijen atomları altıgen ağı oluşturur.(Keller-Besrest 1995).

PVA-Kil nanokompozitlerin, dielektrik, mekanik tutucu özellik-membran , organik güneş pillerinin kaplanması Termal ve kristalizayonyon özelikleri gibi özellikleri genelde PVA'ya kil ve nanokilin eklenmsi ile incelenmiştir. Genelde literatürde PVA'ya kil katkılama işlemiyle kompozitler üretilmiştir Bu çalışmada ise NA Bentonite (Imerys) düşük katkılama oranlı PVA ile üretilmiş kompozitlerin yapısal ve termal özellikleri incelenmiştir. Literatürde pek rastlanmamış PVA yüklü killer için bu çalışma bir ön çalışma olacaktır. Böylece polimerlere göre termal mukavameti oldukça yüksek fakat dielektrik sabiti mikroelektronik uygulamalara uygun olmayan kilin dielektrik sabitlerinin düşürülmesi sağlanacaktır.

1. GENEL BİLGİ

1.1. Killer

1.1.1. Killerin tanımı ve sınıflandırılması

Kil, eski çağlardan günümüze kadar vazgeçilmez bir unsurdur. Porselen, tuğla ve fayans gibi çeşitli seramiklerin yanı sıra plastik, boya, kağıt, kauçuk ve kozmetik ürünlerinin üretiminde kullanılır. Kil, bir doğal malzeme olduğundan çevreyi kirletmediği gibi, şişme ve emme kabiliyetleri sayesinde kir giderici madde olarak da kullanılır. Yakın gelecek için büyük önem taşıyan bazı killerin, bir polimer fazında nanometre boyutunda birim parçacıklar olarak dağılması, üstün termo-mekanik özelliklere sahip yeni nano-kompozit malzemeler oluşturmasını sağlar[1].

Kil, geniş bir kullanım yelpazesi için büyük endüstriyel önemi olan yaygın olarak dağılmış, bol bir maden kaynağıdır. "Kil" terimi belirsizdir ve çoklu anlamlara sahiptir. İnce taneli mineral yani kil mineralleri veya çökelti (sedimantasyon) sonuçu oluşan kayaç olarak tanımlanır. Tortul kayalar ve killi toprakların alüminyum içermeyen silikatlı tabakaları da kil olarak tanımlanır.

Kil mineralleri, hidrotermal birikimler sonucunda ve her türlü çökelti (sediment) ve tortul kayaçlarda bol miktarda bulunurlar. İnce taneli kil mineralleri, tabakalar veya zincirler oluşturmak üzere düzenlenmiş tetrahedral (T) (Si, Al, Fe_3 $^+$) ve sekizgen (O) (Al, Fe3 +, Fe2 +, Mg) koordineli katyonlardan oluşur. Yer yüzünde doğal olarak oluşmuş kil materyalleri bir çok bölgede rahatlıkla bulunabilir ve günlük yaşamımızda sayısız kullanımlara ve uygulamalara sahiptir[1].

Tüm kil mineralleri suyu seven yapıdadır (hidrofilik). Killerin, mineral özellikleri çok karmaşıktır ve oluştukları bölgeye göre değişkenlik gösterir. Karmaşıklık, bölge şartlarına bağlı olarak farklı tür ve özelliklerin ortaya çıkması ve doğal killerin çeşitli

modifikasyonlarından kaynaklanır. Kil minerallerinin sınıflandırılmasını sağlayacak birçok özellikleri belirlenmiştir. Bunlar;

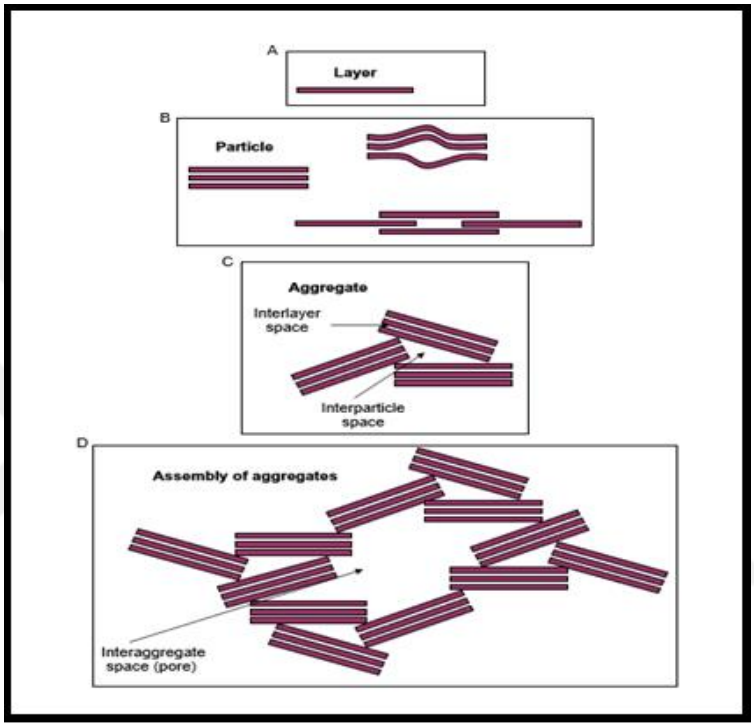
1. Nanometre aralığında bir boyuta sahip bir tabaka yapısı; 1:1 (TO) tabakasının kalınlığı yaklaşık 0,7 nm'dir ve 2: 1 (TOT) tabakanın kalınlığı yaklaşık 1 nm'dir,
2. Katmanlar veya parçacıklar anizotroptur,
3. Birkaç çeşit yüzey varlığı: dış düzlemler (bazal) ve kenar yüzeylerin yanı sıra iç (ara katman) yüzeyler,
4. Dış düzlemlerde iyon değişimi, absorpsiyon ve katkılama,
5. Plastisite ve
6. Kurutma veya fınınlama ile sertleşme; Bu çoğu kilde geçerlidir.

Tablo 1.1.Kil ile kil minerali arasındaki farklar verilmiştir.

KİL	**KİL MİNERALİ**
Doğal	Doğal ve sentetik
İnce taneli(<2μm veya <4μm)	Boyut ölçütü yok
temel bileşenler olarak filosilikatlar	filosilikatlar içerebilir
Plastik	Plastik
kurutma ya da ateşlenme üzerinde sertleşir	kurutma ya da ateşlenme üzerinde sertleşir

Kil mineralleri fillosilikatlara aittir. Tabakalı silikatların temel yapı birimleri, tetrahedral yapıda silisyum-oksijen iki boyutlu dizilişi ve iki boyutlu alüminyum- veya magnezyum-oksitin oktahedral tabakalarıdır. İlk tabaka, tetrahedral (T) ya da silis tabakası olarak adlandırılır. Brusit ya da jibsite tabakaları arasında, hidroksil iyonlarının iki düzlemi bulunur; bu düzlemler arasında, magnezyum ya da alüminyum iyon tabakaları okrahedtal tabakayı oluşturur (O).Bu tabakalar tetrahedronun uçlarındaki oksijenlerin oktahedral tabakada bir hidroksil düzlemi içine girmesi ve hidroksillerin üçte ikisinin değişimi ile birleştirilir. Çoğu kil mineralinde, tetrahedral ve oktahedral tabakalar farklı şekillerde üst üste yerleşirler.

Filosilikatların yapıları, anizotropik bir TO veya TOT tabakası oluşturmak üzere ya 1: 1 ya da 2: 1 oranında oluşan bir T ve O tabakasına dayalıdır. Tabaka yük yoğunluğu ve yük dengeleyici katyonun doğası , birçok önemli yüzey ve yapı özelliğini belirler. Tabakaların birleşimi bir 'parçacık' ve parçacıkların birleşimi bir topak (agrega) oluşturur. (Şekil 1.1) Dolayısıyla, bütün filosilikatlar gözeneklidir, çeşitli boyut ve şekillerde gözenekler içerir.



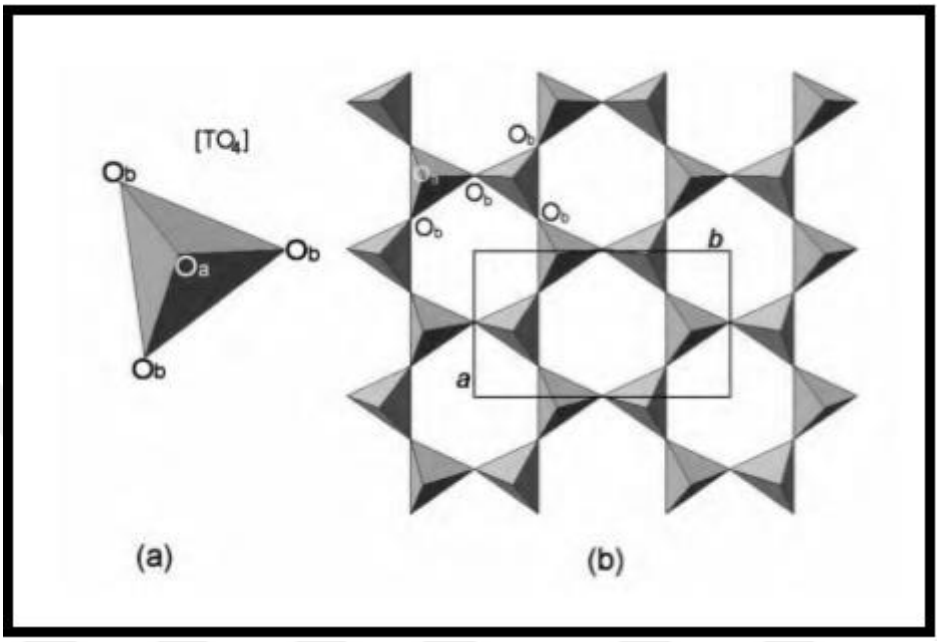
Şekil 1.1. (A) kil mineral tabakası gösteren diyagram; (B) istiflenmiş tabakalardan oluşan bir partikül; Tabakalı çeviri ve deformasyon, gözeneklerine neden olabilir; (C) bir ara tabaka alanı ve parçacıklar arası boşluğu gösteren bir topak; Ve (D) topaklar arası bir gözenek içeren bir topak yığını.

Kil minerallerinin yapıları ve mineralojisi:

3.1. Tetrahedral tabaka: Tetrahedral tabaka veya silika tabaka, silisyum atomlar dört oksijen atomuyla koordine edilir. Oksijen atomları, düzenli bir tetrahedronun dört köşesinde bulunur ve silisyum atomun merkezdedir. Her tetrahedronun dört atomundan üçü komşu tetrahedral tarafından paylaşılıyor. Her tetrahedronun dördüncü oksijen atomu dışa doğru yönlendirilir.

Aynı düzlemdeki köşeler altıgen bir ağ oluşturur.

Her tetrahedron, dört oksijen atomuyla koordine edilmiş ve a, b kristalografik yönleri boyunca sonsuz iki boyutlu bir 'altıgen' örgü örneği oluşturmak için üç köşe (bazal oksijen atomları, O_b) paylaşarak bitişik tetrahedra ile bağlantılı bir katyondan oluşur (Şekil 1.2)[1].



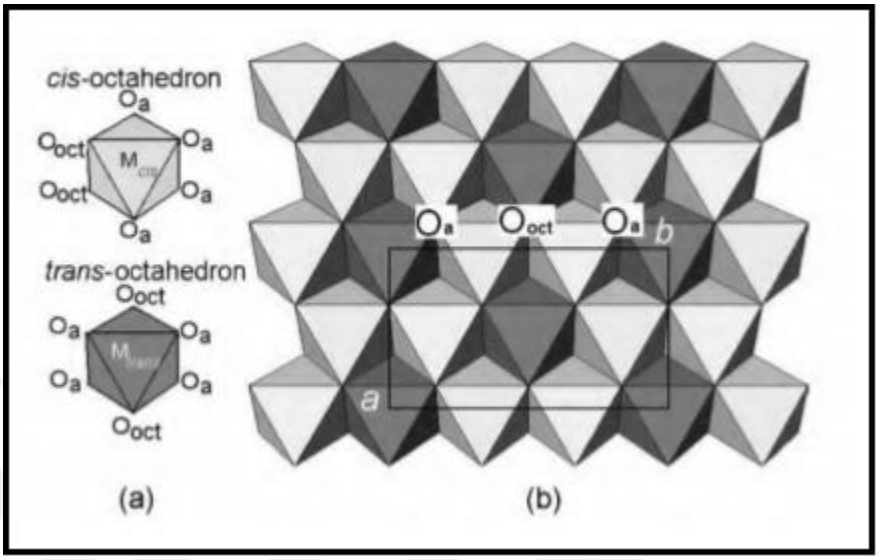
Şekil 1.2. (a) Tetrahedron [TO_4]; (B) tetrahedral tabaka. O_a ve O_b, sırasıyla apikal ve bazal oksijen atomlarına karşılık gelir. a ve b, birim hücre parametrelerini ifade eder

Oktahedral Tabaka:

Al-, Mg-O-OH tabakalarında, Al veya Mg atomları Al veya Mg atomunun etrafında bulunan altı oksijen atomu veya OH grubu ile koordineli olup düzenli bir oktahedronun altı köşesinde merkezleri bulunur. Komşu oktahedronlar tarafından oksijen atomlarının paylaşımı bir tabaka ile sonuçlanır. Oksijen atomları ve hidroksil grupları, bu düzlemler arasında Al veya Mg atomları bulunan iki paralel düzlemdedir. Oksijen ve hidroksil grupları altıgen bir kapalı paket oluştururlar. Bu yapıya oktahedral tabaka (O) adı verilir. Bu tabaka sırasıyla jibsit veya brusit tabaka olarak da adlandırılan alümina veya magnezyum plakalara bölünür.

Oktahedral tabakada, her bir oktahedron kenarlardan komşu oktahedrallerle bağlantılıdır. Kenar paylaşımlı oktahedral, hegzagonal ya da sanki hegzagonal (psedo) simetriği ouşturur. (Şekil 1.3). Ortak tetrahedral katyonlar Si^{4+}, Al3 + ve Fe3 + 'dır. Oktahedral katyonlar genellikle Al3 +, Fe3 +, Mg2 + ve Fe2 + olmakla birlikte

Li +, Mn2 +, Co2 +, Ni2 +, Cu2 +, Zn2 +, V3 +, Cr3 + ve Ti4 + gibi diğer katyonlar da tanımlanmaktadır. Oktahedral tabaka, OH pozisyonu yani cis ve trans oryantasyon ile ilgili iki farklı topolojiyi göstermektedir (Şekil 1.3)[1].



Şekil 1.3. (a) cis-oktahedron ve trans-oktahedronda O_{oct} (OH, F, Cl) yönelim; (B) oktahedral tabakadaki cis- ve trans-merkezlerinin yeri. O_a ve O_b, sırasıyla apikal ve bazal oksijen atomlarına karşılık gelir. a ve b, birim hücre parametrelerini ifade eder.

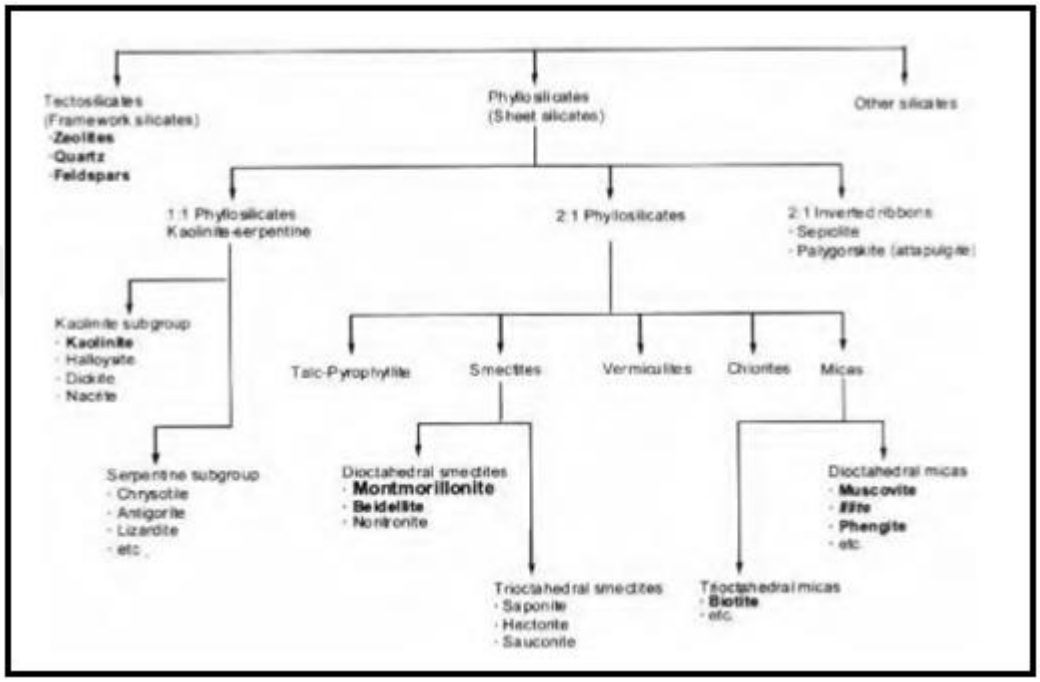
Örgü silikatlarının büyük bölümü tetrahedral ve octahedral tabakalarının kombinasyon türüne dayanır(Şekil 1.4). Ek olarak alt bölümler aşağıdaki gibi şekillenebilir.

*Oktahedral tabakanın, yarı birim hücre başına düşen katyon sayısına bağlı olarak şekillenimi (iki katon, di oktahedral yada üç karyon , trioktahedral)
*Tetrahedral-oktahedral birimlerin birbiri üzerine yığılma biçimi;
*Katyonların eş şekil(izomorf) dönüşümünün miktarı ve türü.

Benzer simetri nedeni ile tetrahedral ve oktahedral tabakalarda hemen hemen aynı boyutlar bu tabakalar arasında oksijen atomlarının paylaşılmasına izin verir. Tetrahedral tabakadan dışa bakan (aprical) dördüncü oksijen atomu oktahedral tabaka ile paylaşılır. Atomların bu paylaşımı, 1:1 katmanlı minerallerde olduğu gibi, bir silis ile bir alüminyum tabaka arasında gerçekleşebilir. 2:1 katmanlı minerallerde, bir alümina veya magnezyum tabaka iki taraflı birer silisyum tabaka ile oksijen

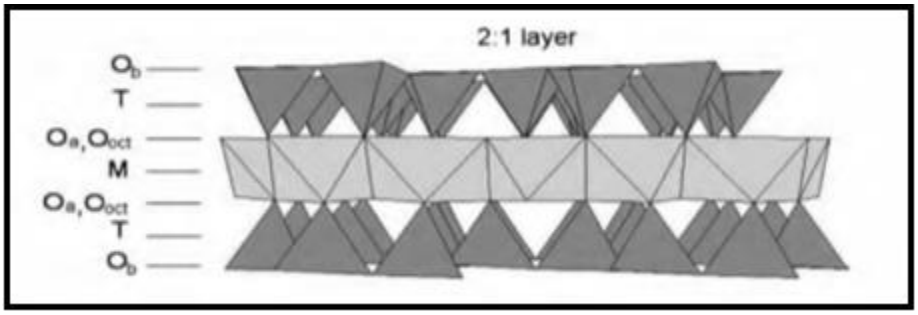
atomları paylaşır. Oktahedral plaka ile bir veya iki tetrahedral plakanın bu kombinasyonu bir tabaka olarak adlandırılır.

Çoğu kil minerali, birbirine paralel olarak istiflenmiş olan tabakalardan oluşur. Katmanlar arasındaki kohezyon kuvveti, esas olarak elektrostatiktir, ve van der Waals etkisiyle artar[1].



Şekil 1.4 Katmanlı silikatların başlıca alt bölümleri

Nötr 2: 1 katman yapısı, mineral pirofillitin yapısını göstermektedir. Bu materyalde olası üç oktahedral pozisyonlardan ikisi trivalent Al tarafından işgal edildiğinden, bu yapı dioktadesik olarak adlandırılır. Eğer üç oktahedral pozisyon üç çift değerli Mg atomuyla doldurulursa, mineral talkun elektro-nötr yapısı gösterilir. Bu düzenlemeye üç kathedral denir.



Şekil 1.5. 2: 1 katmanlı yapının modeli. O_a, O_b ve O_{oct} sırasıyla tetrahedral bazal, tetrahedral apikal ve oktahedral anyonik pozisyona karşılık gelir. M ve T sırasıyla oktahedral ve tetrahedral katyonu belirtmektedir.

Optik ve termal karakterizasyon …

Üç tabakalı veya 2: 1 katman örgü silikatlar

(Şekil 1.5) iki silika tetrahedral yaprak arasında oktahedral bir tabakadan oluşur. Bu üç tabaka yaklaşık 10 Å kalınlığında bir tabaka oluşturur. Tetrahedral ucundaki oksijenler, merkez oktadesik tabakaya işaret eder ve sekiz kenarlı koordineli hidroksillerin üçte ikisini ikame eder. 2:1 kil mineralleri, kil minerallerinin en çok bulunduğu mika ve smektit gruplarını içerir.

Kil mineralleri geleneksel olarak 'silikatlar' altında sınıflandırılır, ancak kimyasal bileşimleri Si, Al veya Mg'den daha fazla oksijene sahip olduğundan, bu mineraller muhtemelen silisyum, alüminyum veya magnezyumun hidroksitleri olarak düşünülebilir. Dolayısıyla, kil mineralleri ve ilgili katman malzemeleri, gözenekli katmanlı hidroksitler olarak ifade edilebilir. Kil mineralleri ayrıca, sonsuz yarıçaplı sert polianyonların ve telafi edici katyonlarının tuzları veya sürekli oktahedral levhanın bir oktahedron monomer tekrarına dayandığı inorganik polimerler olarak da düşünülebilir. Diğer temel monomer, oktahedral levhanın bir veya her iki tarafına bağlı silis tetrahedronudur[1].

Killerin Sınıflandırması :

Kil minerallerinin tanımlanması zordur. Kil mineralleri topluluğu ve uluslar arası kil çalışma derneğinin Ortak Terminoloji Komitesi (AIPEA-CMS JNC), “kile plastisite kazandıran ve kurutma ya da yakma işlemiyle sertleşen filosilikat mineralleri ve mineraller” olarak tanımlama yapmıştır (Guggenheim ve Martin, 1995). Malzemenin

kökeni, tanımın bir parçası olmadığı için, kil minerali (kilden farklı olarak) sentetik de olabilir. Tane boyutu, JNC kil minerali tanımında bir kriter olarak da görülmez. Buna göre, makroskopik mika, vermikulit ve klorit gibi herhangi bir boyuttaki fillosilikatlar, kil mineralleri olarak kabul edilir. Gerçekten de, temel ve ayrıntılı kil mineral yapıları anlayışımızın birçoğu, mikro kristaller ve vermikulitler olmak üzere, makrokristal formların X ışını kırınım analizinden türetilmiştir. Benzer bir tanımlamada Weaver (1989) tarafından, tane büyüklüğüne bakılmaksızın fillosilikatların (palygorskite ve sepiolit dahil) tüm "fizik" terimini öne süren savunucular tarafından savunulmuştur[1].

JNC ayrıca, fillosilikat olmayan minerallerin, kilin plastikleşmesini sağladıklarında ve kurutma veya yakma ile sertleştikleri durumda kil mineralleri olarak nitelendirebileceklerini söylenmiştir. Bununla birlikte , kil ile kil minerali arasındaki tanımlama farkının detaylı verilmesi gerekir.JNC' nin kil tanımı üzerindeki duruşu netlik kazanmasa da geçmiş kullanımlara dayanarak 'kil'teriminin bir kaya tortul bir çökelti ayrışmış birinci silikar minerallerinin ürünleri anlamına gelebileceği kabul edilir(Moore 1996). Buna göre literatürde kil topu, bentonit, ağartma toprağı ve fuller toprağı olarak isimler kullanılmıştır.

Tablo 1.2. Killerin sınıflandırılması

Minerolojik Özelliklerine Göre	**Yapılarına Gore Killer**	**Kimyasal İçeriklerine Göre Sınıflandırma**	**Fiziksel Sınıflandırma**
Kaolin Grubu	Amorf Grup	Yüksek alüminyum içerikli	Plastik özelliğine göre
Smektit (Montmorillonit) Grubu	Kristal Grup	Boksit içerikli	Tane boyutuna göre
Mika Grubu		Silikat içerikli	Refrakter özelliğine göre
Klorit Grubu		Demir içerikli	Renk özelliğine göre
İllit Grubu		Kalsit içerikli	Üretildikleri yatak veya bölgeye gore sınıflandırma
Attapulgit Grubu		Karbonat içerikli	

Kil mineral özellikleri

Kil mineralleri, aşağıdakileri içeren belirli özelliklerle karakterize edilir:

1. Nanometre aralığında bir boyutta bir katman yapısı; 1:1 (TO) tabakasının kalınlığı yaklaşık 0,7 nm'dir ve 2:1 (TOT) tabakanın kalınlığı yaklaşık 1 nm'dir.
2. Tabakaların veya parçacıkların anizotropisi,
3. Çeşitli yüzey tiplerinin varlığı: dış taban (düzlemsel) ve kenar yüzeyleri ile iç (ara katman) yüzeyler (ör. Annabi-Bergaya ve diğerleri, 1979),
4. Dış ve genellikle aynı zamanda iç yüzeyin modifiye edilebilme kolaylığı (adsorpsiyon, iyon değişimi veya aşılama ile),
5. Plastisite ve
6. Kuruma veya ateşlemede sertleşme; Bu çoğu (ama hepsi değil) kil mineralleri için geçerlidir.

Birçok kişi, aşağıdaki özelliklere sahip olan, simitleri kil mineralleri ile ilişkilendirir:

* kolloidal boyutta parçacıklar,
* yüksek düzeyde tabaka istiflenme bozukluğu,
* yüksek spesifik yüzey alanı,
* orta tabaka yükü
* Ortam pH'sından az veya çok bağımsız olan büyük katyon değişim kapasitesi,
* küçük pH bağımlı anyon değişim kapasitesi,
* ortam nemine bağlı olarak değişken ara katman ayırma,
* Organik bileşikler ve makromoleküller dahil interkalating yabancı maddeler için eğilim, ve Bazı üyelerin (örneğin, Li- ve Na-değiştirilmiş formlar), suda geniş bir aralıklı şişmeyi gösterme kabiliyeti; Optimum koşullar altında, parçacıklar tamamen delamine olabilir ve pul pul dökebilir[1].

1.1.2. Killerin kullanım alanları

Killerin birçok kullanım alanı mevcuttur. Bunlardan en önemli ve aynı zamanda da bizim çalışmamızda kullandığımız kil olan bentonit kili sanayi, gıda, inşaat, tarım, vb. Bir çok alabda çalışılması kolay bir kildir.Bentonitlerin kullanım alanlarının belirlenmesinde kimyasal bileşimlerinden çok fiziksel özellikleri önem taşımaktadır. Bentonit; su ile karıştırıldığında kolloidal özellik göstermektedir. Bununla birlikte su

ve bazı organik ortamlarda hacimsel bir şişmeye ve yüksek plastisiteye sahip olması gibi özellikleri nedini ile birçok kullanım alanına sahiptir. Bentonitin en fazla kullanılan kullanım alanları aşağıda sıralanmıştır[2].

- Sondajlarda; sondaj çamurunun yoğunlaştırılması amacıyla,
- Döküm kumu bağlayıcısı olarak kalıpların hazırlanmasında (1600 0C‟ye kadar)
- Demir tozlarının peletlenmesinde,
- İnşaatlarda temel ve baraj yapılarında su ve sıvı sızdırmazlığı oluşturulması istendiğinde
- Hayvan yemi yapımında
- Yemeklik sıvı yağların ağartılmasında
- Şarap ve meyve sularının berraklaştırılmasında
- İlaç, kağıt, lastik sanayinde dolgu maddesi olarak
- Çimento sanayinde , seramik sanayinde katkı maddesi olarak
- Evcil hayvanların atıklarının kolay temizlenmesini sağlayan hayvan altlığı olarak Petrol rafinasyonunda
- Atık sulardan modifikasyon sonrasında organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında
- Boya sanayinde ve yangın söndürücülerde
- Gübre yapımı ve toprak ıslahında

1.1.3.Bentonit kilinin genel özellikleri ve katyon değişim özellikleri

Bentonitler

Bütün bentonitler Montmorillonit grubu kil minerallerindendir. Tabakalar arasındaki değişebilen iyonlar ve de değişik safsızlıkların varlığı kilin karakteristik özelliklerini belirler. Endüstriyel kullanımlar da bentonitin kimyasal bileşimden çok fiziksel özelliklerine dikkat edilir. Ticari bentonitler, sülfırık aside karşı gösterdikleri reaksiyona göre dört guba ayrılırlar.

*Alkali Bentonit, asit ile işlem gördüğünde özelliklerini kaybetmeyen ve kolayca değiştirilebilen alkali bazları içeren bentonitler.

*Yarı Alkali Bentonit: Yer değiştirelebilen alkali bazlar içerir, asitle işlem gördüğünde orijinal özelliklerini kaybeder.
* Toprak Alkali Bentonit: Yer değiştirebilen toprak alkali baz içerir, alkali tuz işlemi ile alkali bentonit özelliği kazanabilir.
*Yarı Toprak Alkali Bentonit: Asitle işlem gördükten sonra alkali bentonit özelliği kazanmayan bentonittir.

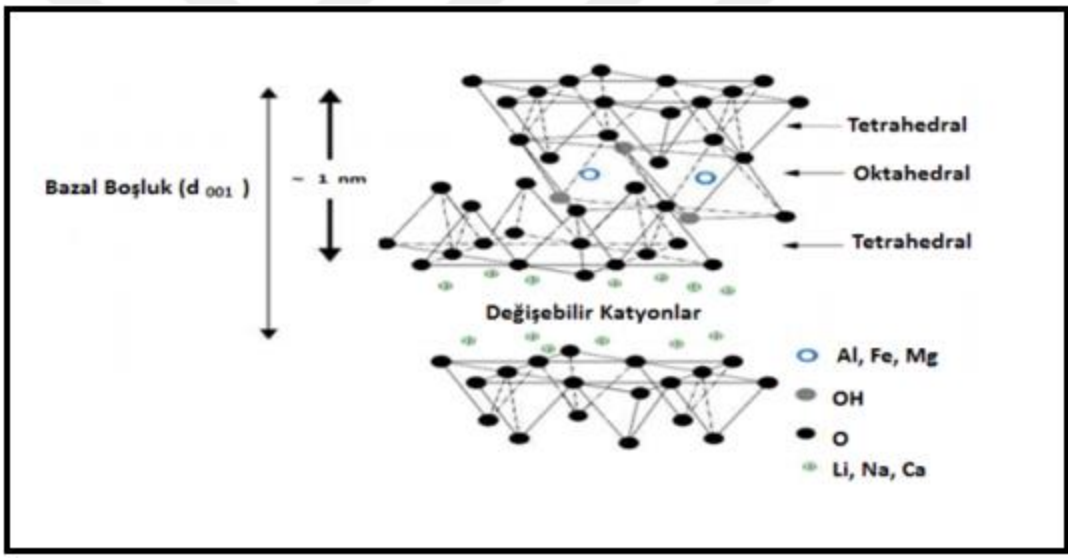
Bentonitler su emme kabiliyeti yüksektir. Ca-Bentonitin Na- bentonite göre su emme kabilyeti daha düşüktür.

Smektitler için eşsiz fraksiyonasyon prosedürü, diğer tüm kil minerallerinden smektitleri ayırır. Nadas iyonları ile ön-işlemler ile reaksiyonları ve doygunluk delaminasyonu arttırır, yani parçacıklar çökelme sırasında bireysel silikat tabakalarına pul pul dökülür. Sedimantasyon ile ölçülen eşdeğer çaplara sahip parçacıklar, bentonit içinde orijinal olarak bulunan parçacıklar değil, eserlerdir. Bununla birlikte, fraksiyonlama, farklı kökenlerin bentonitleri arasındaki farkları tespit etmek için hassas bir araçtır. Çeşitli kalınlıklara ve plaka genişliğine sahip parçacıklardan oluşan bir bentonit, tüm parçacıkların soyulmadığı koşullarda çökeltme ile parçalara ayrılabilir. Farklı parçacık boyutlu fraksiyonların kütle içeriği, daha sonra, daha kalın parçacıklara toplanmış olan belirli bir çapa (ortalama eşdeğer küresel çapa) sahip silikat tabakalarının sayısını temsil etmektedir. Doğal olarak, orijinal parçacıkların kalınlığı hakkında hiçbir şey söylenemez. Böylelikle, fraksiyonlama ile elde edilen parçacık boyutu dağılımı, ana bentonit içindeki plaka genişliği dağılımını temsil eder. Çok ince parçacıkların parçacıklarını üreten bir bentonit, küçük çaplı parçacıklar içermelidir. Aslında, çeşitli tortuların bentonitleri esas olarak 2 mm'nin altındaki parçacık boyutu dağılımında farklılık gösterir. Yine, sedimentasyon işleminden elde edilen çapın, herhangi bir gerçek parçacık çapına değil, Stokes'ın eşdeğer küresinin çapına sahip olduğuna dikkat edilmelidir[1].



Şekil 1.6.Bentonit kili

Bentonitin katyon değişim özelliği



Şekil 1.7. Montmorillonit kilinin kristal yapısı

Hidratlanmış kil mineralleri (simektit ve vermikülitler) durumda, ara katman, sulu çözeltiden katyonlarla etkileşime giren hidratlanmış katyonlar ile doldurulur. Bu işlem, ara katman katyonlarının hidrasyonuyla ilgili bir termodinamik olarak bazı sonuçlara sahiptir[3;4;5]

Katyon değişim özelliğinde, negatif yüklü bölgeler, alanların çevresindeki kompansatör katyonları tarafından tam olarak karşılamaktadır. Sodyum tuzları içeren bir dispersiyonda, z^+ katyon ile M^{z+} katyonu ile tepkime yükü olarak yazılır.

$$zXNa+Mz^{+}\xrightarrow{K_{ex}^{Na\rightarrow M}}X_{Z}M+zNa^{+} \quad (1.1)$$

X^- nerede bir katyon değiştirme bölgesidir (yukarıda verilen hipoteze bağlı olarak, serbest X^-bölgelerinin konsantrasyonu sıfır değerine ayarlanır, tüm bu bölgeler N^{a+} veya diğer katyonlarla ilişkilidir) ve $K_{ex}^{Na\rightarrow M}$ termodinamik sabittir. M^{z+} değişimi reaksiyonu için

$$K_{ex}^{Na\rightarrow M}=\frac{(MX_Z)(Na^+)^z}{(NaX)^Z(M^{Z+})} \quad (1.2)$$

Yuvarlak parantez içindeki değerler kimyasal aktiviteleri temsil eder. Denklemin çözünen kısmı için aktivite terimleri, çözünmüş aktivite katsayıları (ör., Davies, Debye-Hu ¨ckel, Pitzer) için geleneksel hesaplama yöntemleri kullanılarak elde edilir. Aksine, değiştirilen türlerin aktivitesini tanımlama yolu daha sorunludur ve değiş tokuş edilen türlerin aktivite katsayılarını hesaplamak için birleştirici bir teori yoktur. Bunlar genellikle değiş-kenlik değiştiricinin etkin olmayan katsayısı (NveyaE) olarak tanımlanırlar: bir değişim türü aktivite katsayısı (f veya g). Bu kısmi doluluk, Vanselow konvansiyonundaki [6] değişim türlerinin (N) molleri veya Gaines ve Thomas konvansiyonundaki (E) ve Gaines ve Thomas konvansiyonundaki (E) eşleri olarak tanımlanabilir[7]. Değişim türlerinin aktiviteleri bu şekilde tanımlanır.

$$(A_iX_{Zi})=f_{Ai}\sum_J\frac{(A_iX_{zi})}{(A_jX_{zj})}=f_{Ai}N_{Ai} \quad \text{(Vanselow)} \quad (1.3)$$

Veya

$$(A_iX_{zi})=g_{Ai}\frac{z_i[A_iX_{zi}]}{\sum_j z_j[A_jX_{ZJ}]}=g_{A_i}E_{A_i} \quad \text{(Gaines and Thomas)} \quad (1.4)$$

A_i, z_i yüklü bir kimyasal türdür.

“En iyi” sözleşmesi meselesi literatürde geniş çapta tartışılmıştır ve bu bölümün kapsamı dışındadır. Çoğu katyon değişimi çalışmaları ideal değişim davranışını temsil eden 1'e eşit bir aktivite katsayısı terimini kullanır. Bu durumda,

termodinamik sabit bir seçicilik katsayısı (K_v veya K_{GT}) ile yaklaşık olarak tahmin edilir:

$$K_V^{Na\rightarrow M} = \frac{N_M(Na^+)^Z}{N_{Na^z}(M^{Z+})} \quad \text{(Vanselow)} \qquad (1.5)$$

Veya

$$K_{GT}^{Na\rightarrow M} = \frac{E_M(Na^+)^Z}{E_{Na^z}(M^{Z+})} \quad \text{(Gaines and Thomas)} \qquad (1.6)$$

Vanselow sözleşmesi dikkate alındığında, bu varsayım, ideal bir katı çözüm modeline benzer bir katyon değişimi formalizmine yol açar. Bazı çalışmalar, çok çeşitli katyon değiştirici bileşimlerinde $Na^+ \rightarrow M^{2+}$ değişim için ideal bir davranış göstermiştir [8].Bununla birlikte, bu genel bir durum değildir ve literatür araştırması, Montmorillonite türünün bir fonksiyonu olarak, ara katman kompozisyonu veya Na^+ Ca^{2+} değişimi için iyonik kuvvetin bir fonksiyonu olarak geniş bir değer yelpazesini kanıtlamaktadır [9]. Log $K_v^{Na\rightarrow Ca}$ değerleri, E_{Na}-E_{Ca} için 0'a yakın bir ortalama değere sahip olan 1'den 1'e kadardır. Aynı görüş, aynı zamanda, Na^+ M^+ değişim reaksiyonları için de geçerlidir (bu özel durumda, Vanselow ve Gaines ve Thomas sözleşmeleri tamamen aynıdır). Na^+ li değişiminin neredeyse ideal olmasına rağmen, Na^+ exchange değişim çalışmalarında E_K'nin artması ile selektivite katsayısında azalma olduğu gösterilmiştir.

Tablo1.3.Montmorillonite ile değişim reaksiyonları için McBride (1994) tarafından derlenen bazı termodinamik özellikler bildirilmiştir.

Reaction	ΔG^o_r (kJ/mol)	ΔH^o_r (kJ/mol)	ΔS^o_r (J/mol/K)
$2XNH_4 \rightarrow MgX_2$	4.27	11.67	24.77
$2XNH_4 \rightarrow MnX_2$	4.18	11.46	24.39
$2XNH_4 \rightarrow CaX_2$	4.18	11.30	23.93
$2XNH_4 \rightarrow SrX_2$	4.14	9.20	17.28
$2XNH_4 \rightarrow BaX_2$	3.93	8.03	13.81
$2XK \rightarrow CaX_2$	7.78	16.19	28.03

ΔG^0_r ile gösterildiği gibi, iki değerlikli katyonlar, tek değerlikli katyonlar üzerinde tercih edilir. Bununla birlikte, kil mineral yüzeyleri (iç veya dış) için katyon afinitelerindeki farklılıklar, reaksiyon enerjilerini değiştirmek için tek katkı değildir. McBride'a [10] göre, katyon hidrasyon enerjilerindeki farklılıklar sadece termodinamik değişim reaksiyon özelliklerinin bir bölümünü açıklar.

1.1.4. Bentonitin termal ve dielektrik özellikleri

Bentonitin termal özellikleri

Kil minerallerinin yapısı ve bileşimi ısıtılarak modifiye edilir. Özelliklerdeki eşzamanlı değişiklikler pratik amaçlar için kullanılabilir. Değişimlerin gerçekleştiği gerçek sıcaklıklar, bir kil mineral grubundan diğerine ve hatta belirli bir gruptaki farklı örnekler arasında büyük ölçüde farklılık gösterir. Bu sıcaklıklar ayrıca parçacık büyüklüğüne ve ısıtma rejimine bağlıdır. Kil minerallerinin yapılarında önemli değişikliklerin meydana geldiği dört ana sıcaklık aralığı ayırt edilebilir [1].

i. Sıcaklıklar kil mineral dispersiyonlarının veya macunlarının (yaklaşık 5 °C'nin altında) kısmi donmasına neden olmak için yeterince düşüktür: bu sıcaklık aralığında suyun bir kısmı buza dönüştürülür. Bununla birlikte, 60 °C kadar düşük bir sıcaklıkta bile, mineral yüzeyini buzdan ayıran bir film oluşturan, sıvı veya yarı sıvı halde önemli miktarda su kalır.
ii. Dehidrasyondan önceki fakat dehidroksilasyonun altındaki sıcaklıklar: Sıcaklık ortamdan dehidroksilasyonun başlangıcına yükseldiğinde, kil mineralleri emilir ve hidrasyon suyu kaybeder. Sonuç olarak, ara tabakalar çökmekte, gözenek boşluğu değişmekte ve kil mineral yüzeylerinin ve ara tabakaların asitliği önemli ölçüde değişmektedir.
iii. Dehidroksilasyonun üzerindeki sıcaklıklar, ancak yapının tamamen tahrip olmasına neden olanların altında: bu sıcaklık aralığında meydana gelen değişiklikler farklı kil mineral gruplarına göre değişir. Dehidroksilasyon, trioctahedral 2:1 tip (TOT) minerallerin katman yapısını bozarken, dioktahedral muadilleri korunur. Yapısal çerçevenin bazı özellikleri korunmasına rağmen, Kaolinit grubu mineralleri X-ışınlarına şekilsiz hale gelir[1].

iv. Yeni fazların kristalleştiği sıcaklıklar: X-ışınlarına şekil değiştirmeyen dehidroksillenmiş kil mineralleri, yüksek sıcaklıktaki fazlar kristalize edilmeden önce, daha fazla ısıtmaya tabi tutulabilir. Trioctahedral kil mineralleri ve palygorskite ile aşamalar (iii) ve (iv) arasındaki aralık çok kısadır. Böylelikle, eğer oluşmuşsa ara fazlar tespitten kaçabilir. Yeni fazlar kristalleştiğinde, ürünlerin kristalografik yönelimi genellikle başlangıç materyalininkiyle ilişkili olsa da, kil mineralleri orijinal kimliklerini kaybeder.

Kil mineralleri farklı şekillerde ısıtılabilir:

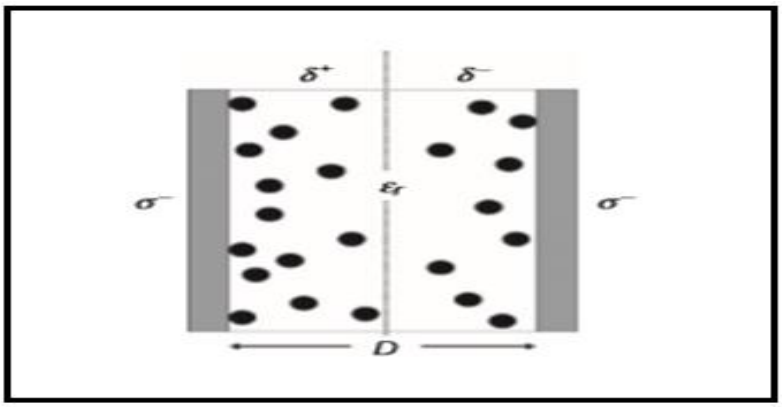
(i) herhangi bir katkı maddesi veya ön işlem yapılmadan;
(ii) ısıtmadan önce çeşitli reaktiflerle karıştırılır;
(iii) asit aktivasyonu gibi ön işlemden sonra; ve
(iv) ön ısıtma ve ön işlemden sonra, örneğin asit aktivasyonu ve müteakip yeniden ısıtma ile.

Çok çeşitli başlangıç malzemeleri ve ısıtma rejiminde yer alan birçok değişken göz önüne alındığında, kil minerallerinin termal modifikasyonu için bir dizi seçenek mevcuttur. Doğal killerdeki her türlü kirlilik de bir rol oynayabilir. İstenilen özellikleri geliştirmek veya istenmeyen özelliklerin gelişmesini önlemek için gerekli olan ön aktivasyon sıcaklıkları, farklı kil mineralleri ile değişir. Bazı mineraller tercihen susuz formda, diğerleri dehidroksile formda kullanılır.

Bentonitin dielektrik özellikleri

Kil mineralleri DDL'de daha yüksek viskoziteye sahip su ile çevrelenmiştir. Bu yüksek viskoziteli suyun akış işlemine katılması, sadece hidrolik gradyanın orantısal olarak arttığında mümkündür. Pratik kullanım için Darcy olmayan akış hakkında bilgi hala yetersizdir. Şu anda hidrolik gradyan ile geçirgenliğin azalması henüz kesin olarak kanıtlanmamıştır. Anlatılan soruşturmalar doğrulanmış olsa bile, sadece saf su için geçerli olacaktır. İlk olarak, Macey (1942),[11] polar olmayan akışkanların killerin geçirgenlik katsayısı üzerindeki etkisini ölçmüştür. Suya göre benzen için 105-106 akış hızını bildirmiştir. Daha sonra Mesri ve Olson (1971)[12], geçirgenlik katsayılarının polar olmayan akışkanlar için en büyük olduğunu, düşük dielektrik sabitli ve en düşük suya sahip kutupsal sıvılar için daha küçük olduğunu buldular. Farklı organik kimyasallar ile nüfuz edilen killer üzerinde çok sayıda çalışma yapılmıştır, çünkü toprak dolgu sızıntısının kil astarlarla temas etmesi, büzülme ve çatlama oluşumu ile sonuçlanabilir (örneğin, Mitchell ve Madsen, 1987[13]; Quigley ve Fernandez, 1989[14]. Yılmaz ve ark. (2008)[15], inorganik tuz çözeltilerine nüfuz eden sıkıştırılmış kil gömlekleri için, killerin hidrolik iletkenliğinin sırasıyla yüksek ve düşük plastisite için arttığını ve azaldığını bulmuştur. Ancak, Broderick ve Daniel (1990)[16], 70 kPa'lık yüksek bir kompakt çabanın, konsantre organik kimyasalların saldırıya maruz kalabileceği sıkıştırılmış

bir kil yapabildiğini bulmuşlardır. Öte yandan, çok düşük hidrolik iletkenliklere ve gradyanlara sahip jeolojik ve yapay mineral bariyerlerin kirletici taşınmasında daha önemli bir mekanizma, daha ziyade adveksiyon yerine difüzyon olacaktır. [18;19;20].

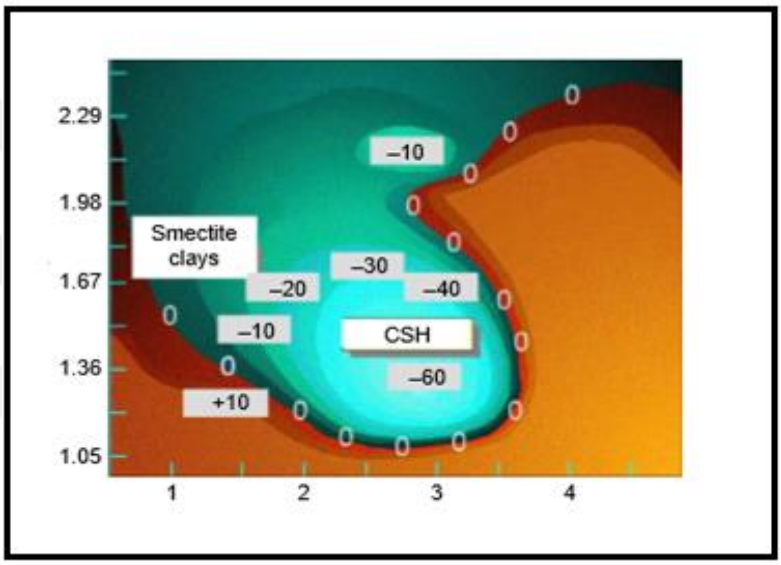


Şekil 1.8. Diferansiyel yüklü duvarlar, hidratlı iyonların hareketsiz olduğu bir dielektrik sürekli tarafından ayrılır. Anlık konfigürasyonların ezici çoğunluğunda, dağılım ne orta düzlemde ne de simetriktir ve dikey eksen boyunca homojen değildir. Bazı yerlerde aşırı miktarda iyon yoğunluğu diğer yerlerde açığa yol açar. Bu, ozmotik itmenin üstesinden gelebilen ve geleneksel çift katman teorilerinde dikkate alınmayan çok çekici elektrostatik kuvvetler üretir.

İyonik hareketlilik ortadan kalktığında farklı bir tür çekici elektrostatik etkileşim ortaya çıkabilir. Bir NaCl kristalindeki katyonların ve anyonların dağılımı güçlü bir Madelung kohezyon enerjisine yol açtığı gibi, adsorbe, translasyonel olarak hareket eden, şarj dengeleyici iyonların dar bir ara katman içinde dağıtımı güçlü bir birleşik enerjiye yol açabilir. Karşılıklı yüzey mesafelerinin küçük olması koşuluyla, aynı zamanda bir ortak eşanlamlılık da ortaya çıkar. Doğru bir modelleme, potansiyel enerji minimizasyonu veya doğrudan kuantum yöntemlerini kullanarak atomik seviyeli simülasyonları gerektirir.

Nispeten düşük Ca / Si oranında (0.83 ve 1) tobermorite benzer CSH'de çekici 'temas' etkileşimleri söz konusu atomistik modelleme yöntemleri kullanılarak ele alınmıştır [21;22;23].Ab initio kuantum yaklaşımı, elektronik dağılma etkileşimlerinin (van der Waals kuvvetleri) çekici katkısının, kohezyon enerjisinin yaklaşık% 20'si olduğunu göstermiştir. Atomlar üzerindeki kısmi elektronik yük, ara

tabaka mesafesine bağlı değildi; bu, tabakalar arasındaki ve içindeki bağların yapısının değişmeden kaldığı anlamına gelir. Katmanlardaki bağların iyonik karakteri% 60'a yakındı. Ara katmandaki kalsiyum iyonları üzerindeki yükler, tabakalar içindeki iyonlar için biraz daha yüksek olan ancak tamamen iyonik bir bağ için beklenen değerden çok daha düşük olan 1.138'dir. Eğer iyonlar tamamen hidratlanmış ve elektriksel bir çift katmanda yayılmaya müsait olsaydı, bunlar bir miktar s2'ye sahip olurlardı. Dahası, tabakalar arası kalsiyum iyonları ile katmanların oksijen atomları arasındaki mesafe, katmanlar içindeki Ca-O mesafesine çok yakındı.



Şekil 1.9. Sıvı su dielektrik sabiti ile bir dielektrik devamlılıkta kalsiyum karşı iyonları olan iki negatif yüklü yüzey için izobarik kontur haritası.

Ara katman mesafesi, tamamen hidratlanmış kalsiyum iyonu çapları cinsinden ifade edilir. Sıfır basınç hattı, denge konumlarının lokusudur. Grafik içindeki sayılar atm cinsinden ifade edilir. Mavi-yeşil bölgeler negatif basınç bölgeleridir: Sistemler denge oluşturma eğilimindedir, yani, ara katman ayrımını azaltır, dengeyi telafi eder (P¼0). Kırmızı-turuncu bölgeler pozitif basınç gösterir: sistem dengeyi kurtarmak için genleşmeye eğilimlidir [23]. Pellenq ve Van Damme'den [22] uyarlanmıştır.

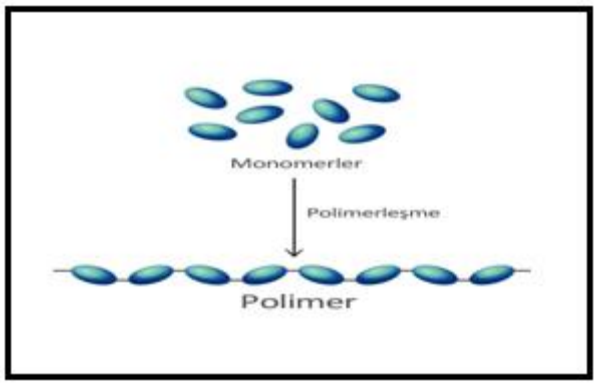
Bu, ara katmandaki kalsiyum iyonlarının, önemli bir kovalent karaktere sahip, güçlü bir iyonik bağ ile tabakalara bağlandığını göstermiştir.3 Potansiyel enerji (0 K'da), serbest enerji (300 K'da) ve türetme yoluyla, ara katman basıncı Yapının da ara katman mesafesinin bir fonksiyonu olarak hesaplandı. 5 koreğe ulaşan çekici

basınçlarla, iyon korelasyon kuvvetleri tarafından üretilen basıncın 1000 katına yakın, kuvvetli bir kohezif davranış elde edilmiştir. Karşılaştırılabilir bir sonuç (3 GPa), [22] Pellenq ve diğ. [23] Ca / Si¼1.65'de CSH model hücrelerini kullanmışlardır (Şekil 1.9.). Atomik simülasyonlar ayrıca atomik seviyedeki deformasyon mekanizmalarının incelenmesini de sağlar. Bu yönde bir ilk adım olarak, model düzlemine 0.005 adımlarında tabaka düzlemine paralel bir kesme gerilmesi uygulanmıştır. Stres ve tüm atomik deplasmanlar hesaplandı. Şaşırtıcı olmayan bir şekilde, suşlar bütünüyle ara katman bölgesinde lokalize olmuştur, bu da aynı şartlarda kesilen iki smektit tabakası için beklenecek bir sonuçtur.

1.2.Polimerler

1.2.1. Polimer genel tanımı

Polimerler; hafif, ucuz, kolay şekillenebilen, farklı amaçlarla kullanıma uygun, kimyasal açıdan asitleri dayanımlı ve korozyona uyramayan maddelerdir. Polimerler, bileşim ve yapı bakımından birbirleri ile aynı olan çok sayıda monomer adı verilen küçük birimlerin uygun koşullar altında polimerizasyon tepkimesi ile kendi aralarında kovalent bağlarla birbirlerine bağlanması sonucunda oluşmaktadırlar [23]. Yukarıda sıralanan özelliklerinden dolayı polimerler birçok mühendislik dalını ilgisini çekmektedir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji gibi sağlık alanlarında da polimerlerin önemi gittikçe artmaktadır.



Şekil 1.10.Polimerizasyon tepkimesi

Kristalin ve amorf yapıları birlikte bulunduran katı polimerler, uzun zincirli molekül yapısına sahip olduğundan dolayı, ısı etkisi altında direk sıvı hale geçemezler. Yüksek sıcaklık uygulandığında polimerler, zincir ya da bağ kırılması gibi ısısal

bozunma adı verilen kimyasal değişime uğramaktadır. Isısal bozunma sırasında, yüksek sıcaklığın etkisiyle polimerlerin mol kütleleri değiştiğinden ısısal, mekanik, optik özellikleri de değişmektedir [22].

1.2.2. Polimerlerin sınıflandırılması

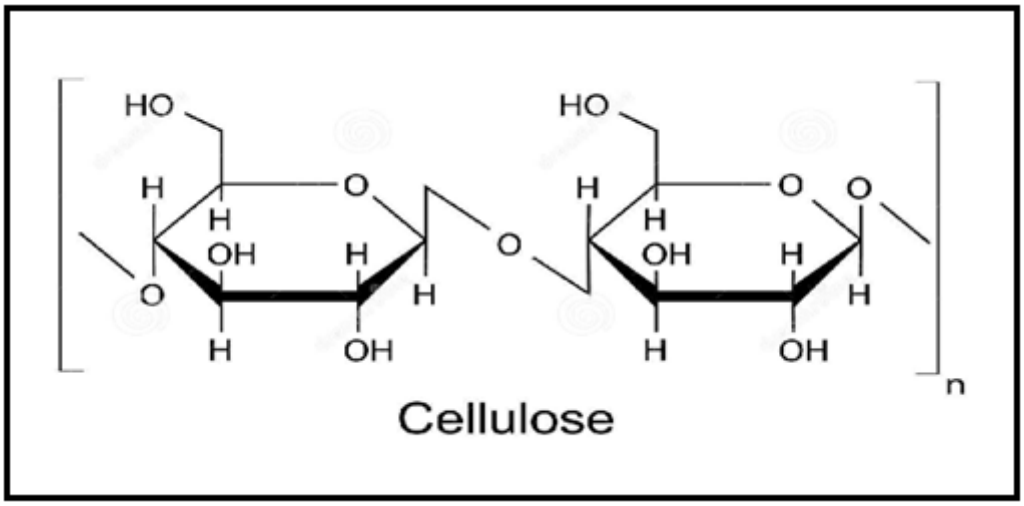
Polimerlerin incelenebilmesini kolaylaştırmak için polimerleri sınıflandırma ihtiyacı doğmuştur. Polimerler bu amaçla kimyasal veya fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılmıştır.

Polimerlerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması:

Polimerin atom zinciri yapısı açısından polimerler organik ve inorganik olarak sınıflandırılır.

Organik Polimerler yapılarında karbon (C) yanında genelde hidrojen (H) ve oksijen(O) atomu bulundurular. Kullanılan polimerlerin çoğu temel bileşemde karbon atomu içerir ve günlük hayatta canlılar tarafından da sentezlenebilir. Sentetik ve doğal polimerlerin büyük bir çoğunluğu organik polimerlerden oluşmaktadır.[22]

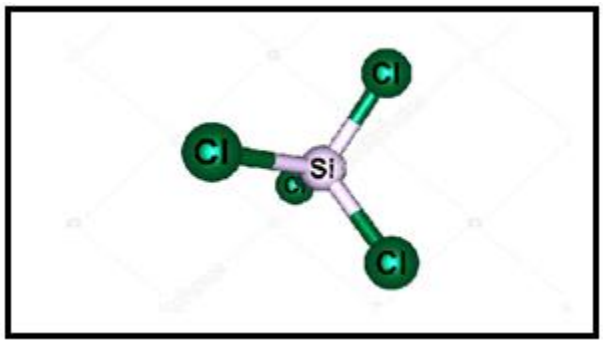
Polietilen, poliesterler, poliamidler, polipropilen, doğal kauçuk, proteinler, selüloz gibi polimerleri organik polimerlere örnek verilebilinir.



Şekil 1.11.Selüloz bileşik yapısı

İnorganik polimerlerin bir çoğunun temel bileşeni, organik polimerlerdeki karbon atomu yerine silisyum , fosfor ve sülfür gibi başka atomlardır. karbon atomudur.

Temel zincir de karbon atomu bulunmayan (Yan gruplarda olabilir) polimerlere inorganik polimerler denir. İnorganik polimerlerin yapılarında organik kısım da bulundurabilir. Barofan ve silikon bu polimerlere örnektir.



Şekil 1.12.Silikon bileşik yapısı

Polimerlerin bileşiklerin kaynağına göre sınıflandırılması :

Bileşiklerin kaynağına göre polimerler, sentetik, doğal ve yarı doğal olmak üzere üç grupta sınıflandırılır.

Doğal polimerler, doğada kendiliğinden oluşan polimerlerdir. Çok sayıda doğal polimer bulunmaktadır. Bitki ve ağaçların temel yapısını oluşturan selüloz doğada en çok bulunan polimerdendir ve pamuğun temel bileşeni de selülozdur. Doğal polimerlerin önemli bir kısmı canlıların yapısında bulunmaktadır. Yün, saç, tırnak protein yapısındaki doğal polimerlerdendir. Canlıların yapısında ayrıca polimerik yapıda bulunan karbonhidratlar, deoksiribonukleik asitler(DNA) ve ribonukleik asitler(RNA) de doğal polimerlere örnektir.. Canlıların hareketlilik, yaşlanma, duyu gibi özelliklerinden sorumlu olan bu polimerlere “biyopolimerler” denir.

Tablo 1.4.Önemli polimerler ve kullanım alanları

ÜRÜN	POLİMER
➢ CD, CD kabı, yalıtkan malzeme,elektrikaletleri, ➢ fotoğraffilmi, emniyetbaretleri	➢ Polikarbonat
➢ Çoraplar	➢ Pamuk
➢ Tekstilvekâğıtendüstrisi,manyetikbant, ➢ kalınlaştırıcı	➢ Selüloz
➢ Kap ve kutular,oyun vemutfakeşyaları, kaplamalar, ➢ boruve kablolarda yalıtkan tabakalar,paketleme ve ambalajfilmi	➢ Polietilen
➢ Şişe,lastik, lif, dikişipliği,dişlivana,misina	➢ Poliamit
➢ Elektrikdevreleri, yerdöşemesi, yapıştırıcılar, yüzey ➢ kaplamaları	➢ Epoksi
➢ Gözlensleri	➢ Poliakrilamitler
➢ Hortumlar	➢ Polibütadien
➢ Mutfaktezgâhları	➢ Melamin-formaldehit
➢ Otomobillastiği	➢ Yere değen kısımlarstiren- ➢ bütadiaen-stiren kopolimeri, yanları poliizopren,iç kısımları ➢ poliizobüten
➢ Saç spreylerive jölesi.	➢ Poli(N-vinilprolidon)
➢ Roketyakıtıbileşeni,izolasyon, köpük ve elastomer	➢ Poliüretan
➢ Yapımalzemeleri,levha ve plaka, lif, dekoratif ➢ malzeme,kayakmalzemesi	➢ Poliesterler
➢ Su saati parçaları, vanavepompa dişlileri	➢ Polieter
➢ Kauçuk, su iticimalzeme	➢ Silikon
➢ Boru ve tüp,inşaat malzemesi,su tesisatmalzemesi	➢ Polivinilklorür
➢ İzolasyonmalzemesi, ince kenarlı kaplar, soğutma ➢ kuleleri, kauçuk, otomobil parçalarıve paneller	➢ Polistiren

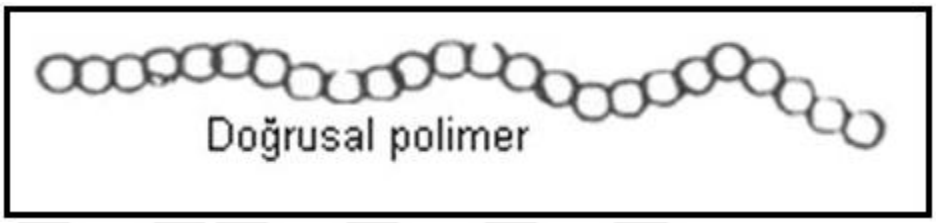
Doğal polimerlerin dışında değişik polimerizasyon işlemleri sayesinde elde edilen sentetik polimerlerin sayısı gittikçe artmaktadır. Bazı uygulamalarda doğal polimerlerin kimyasal yapıları bozularak yeni özelliklere sahip sentetik polimerler elde edilir. Ayrıca günümüz de kullanılan en önemli polimer petroldur. Bir çok sentetik polimer petrol tüvlerinden elde edilir.Dünyada işlenen petrolün %2'i polimer sanayinde kullanılmaktadır. Bu polimerler, monomerlerden başlayarak endüstride sentezlenir. Küçük moleküllerden yola çıkılarak hazırlanan ilk sentetik polimer fenol ve formaldehitten sentezlenen bakalittir. Bakalit ticari bir ürün hâline getirilerek vana parçaları, bıçak, alet sapları, düğme gibi kalıplanarak hazırlanan parçaların yapımında kullanılmıştır.[23]

Uygun işlemlerle doğal polimerlerin kimyasal yapıları bozulur ve başka özelliklere sahip polimerler elde edilir. Elde edilen bu polimerler yarı doğal polimerlerdir.Örneğin, çözünmez yapıdaki selülozun hidroksil gruplarının asetellenmesi ile çözülebilen selüloz triasetat elde edilir.Benzer bir şekilde selülozun azotla işlem görmesi sonucunda çözünebilen selüloz nitrat (selüloit) oluşur.

Polimerlerin zincir şekline göre sınıflandırılması :

Polimer zincirinin şekline göre polimerleri; düz zincirli, dallanmış ve çapraz bağlanmış olarak üç grupta inceleyebiliriz.

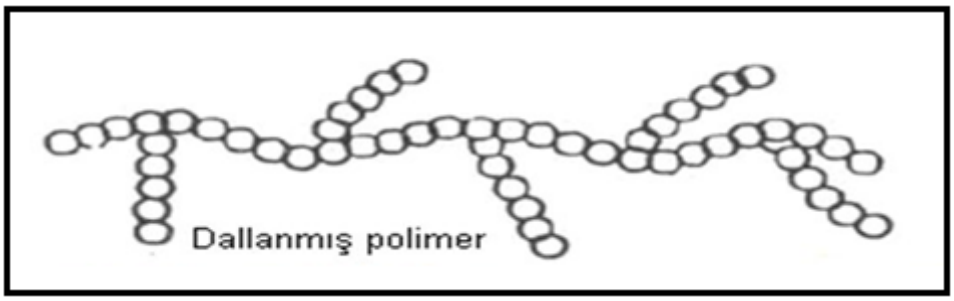
Düz zincirli polimerler monomerlerin düzbir zincir şeklinde bağlanması ile oluşur.düz zincirli polimerlerde ana iskelette aynı cins atomlar tek bağ ile bağlanırlar Doğrusal olan bu polimerler uygun çözücülerde çözünür ve eritilerek tekrar şekillendirilebilir. Polivinil klorür düz zincirli polimerdir.



Şekil 1.13.Doğrusal polimer yapısı

Dallanmış Polimerler

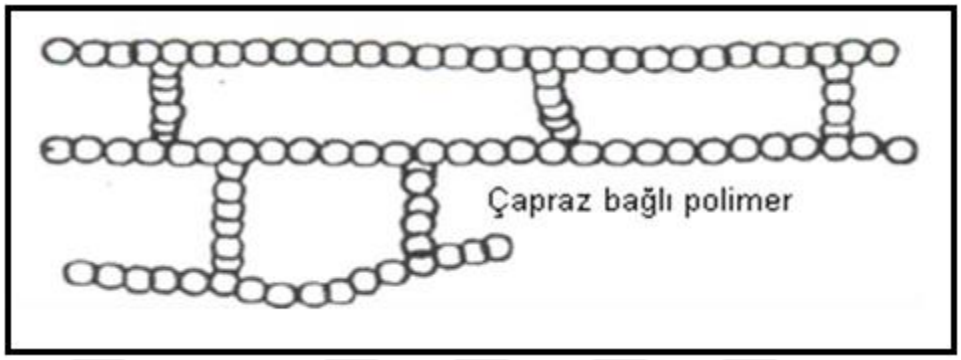
Bazı polimerlerin ana zincirlerinde kimyasal yapısı benzer dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlar ile bağlanmıştır. Bu polimerlere, dallanmış zincirli polimerler denir. Bu polimerlerin dallanmış zincirleri ise polimerizasyon sırasında yan tepkime yada ikincil tepkimelerin sonucu meydana gelebilir. Yan dalların boyları farklı uzunluklarda olabilir veya bu yan dalların üzerinde başka gruplarda bulunabilir (Yan gruplar, yan dal değildir.).



Şekil 1.14.Dallanmış polimer

Dallanmış ve düz zincirli polimerlerin özellikleri genellikle birbirine benzer. Viskozitesi farklı olmak koşulu ile aynı çözücülerde çözünebilir. Dallanmış polimerlerin yan dallarından dolayı kristallenme eğilimi daha azdır[24].

Çapraz bağlı polimerlerin bağlarında birden fazla ana zincir vardır ve bu zincirler birbirleriyle bağlı olduğundan dolayı ağ yapıya benzer bir özellik gösterir. Değişik uzunluktaki zincir parçaları birbirine kovalent bağlar ile bağlı olduğundan sistem tek bir molekül gibi düşünülebilir [24]



Şekil 1.15. Çapraz bağlı polimer

Bu tür polimerler çözünmez fakat uygun çözücülerle belli miktarda şişer. Şişme yoğunluğu çapraz bağ yoğunluğu ile ters orantılıdır. Çapraz bağ miktarı arttıkça polimerin çözücüdeki şişme miktarı azalır. Çok çapraz bağa sahip polimerler çözücülerden etkilenmez. Çapraz bağlanmayla polimer zincirleri hareket kabiliyetini kaybeder. Bu nedenle erimeyecekleri ya da akmayacaklarından dolayı kalıpla tekrar şekillendirilemezler.

1.2.3. PVA genel özellikleri

PVA, biyouyumluluk ve fiziksel özellikleri nedeni ile biyomedikal ve farmasötik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan hidrojelleri veya interpolimer kompleksleri oluşturabilen sentetik, suda çözünen bir polimerdir. Biyolojik özellikleri, biyoaktivitesi, biyo-bozunabilirliği ve biyo-uyumluluğundan dolayı kitosan, biyomateryaller alanında kapsamlı bir şekilde çalışılmaktadır [24].

Polivinil alkol (PVA), iyi kimyasal ve termal kararlılığa sahip yarı kristalli hidrofilik bir poli-mer'dir. PVA, yüksek suda çözünürlüğe sahip olan ve kolayca işlenebilen, yüksek oranda biyolojik açıdan uyumlu ve toksik olmayan bir polimerdir. PVA, tıbbi, kozmetik, gıda, eczacılık ve ambalaj sanayilerinde geniş bir uygulama yelpazesinde PVA kullanımına yol açan çeşitli tipte solventlerin fiziksel jelini oluşturabilir. Gelişmiş esnekliği ve dayanıklılığı nedeniyle, PVA, fiziksel özellikleri

kötü olan diğer malzemelerle karıştırılarak bir sistemin fiziksel özelliklerini iyileştirmek için kullanılabilir. Fonksiyonel gruplara sahip PVA, film olarak ve lifler olarak dökme materyal olarak kolay hazırlanması nedeniyle fonksiyonel polimerlerin pratik araştırmalarında yararlıdır.

Formül: $(C_2H_4O)x$

Erime noktası: 200 °C

Yoğunluk: 1,19 g/cm³

Kaynama noktası: 228 °C

İçinde çözündüğü madde: Su

Polivinil alkol (PVOH), vinil alkol ve vinil asetatın kopolimerlerini oluşturan hidrofilik bir doğrusal polimerdir. Bu nedenle, polivinil alkol polimerlerinin yapısal özellikleri, polimerizasyon ve hidrolizin derecesine bağlıdır. Bu değişiklikler polimerde esterleşme, eterleştirme, kristalleşme, iyon-polimer kompleksasyonu gibi kimyasal ve fiziksel modifikasyonlara neden olur. Modifiye edilmiş PVOH yapıları biyomedikal uygulamalarda faydalıdır. Na-zeolit parçacıkları, su-bütanol karışımlarının pervaporatif ayrılmasını incelemek için bir karışık matris membran hazırlamak için bir poli (vinil alkol) matrisinde dağıtılmıştır. [1] 3D kanser modelleri için poli (vinil alkol) / jelatin bazlı biyouyumlu polimerik iskeleler kullanılmıştır.

1.2.4. PVA ‘nın termal ve dielektrik özellikleri

DSC, maddeler kimyasal olarak değiştiğinde emilen veya salınan ısının miktarını belirlemek için kullanılan tekniktir.TGA, numunenin seçilen bir atmosferdeki sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kilo kaybını izleyerek, malzemenin termal stabilitesini ve uçucu bileşenlerin fraksiyonunu belirlemek için kullanılır. Nanokompozitlerin termal bozunumu, saf numuneye kıyasla daha azdı. Nanoclay polimeri termal bozulmaya karşı korur. Tüm örneklerin DTG sonuçları üç ayrı yıkım aşaması sergilemiştir PVA'nın yapısal ayrışmasına karşılık gelen tüm numuneler için 200−350 ° C civarında gerçekleşir. Üçüncü aşama, PVA'nın 430 ° civarındaki

yan zincir ayrışmasına karşılık gelir. Gözlenen üç evreli bozulma, literatürle desteklenmektedir[25]

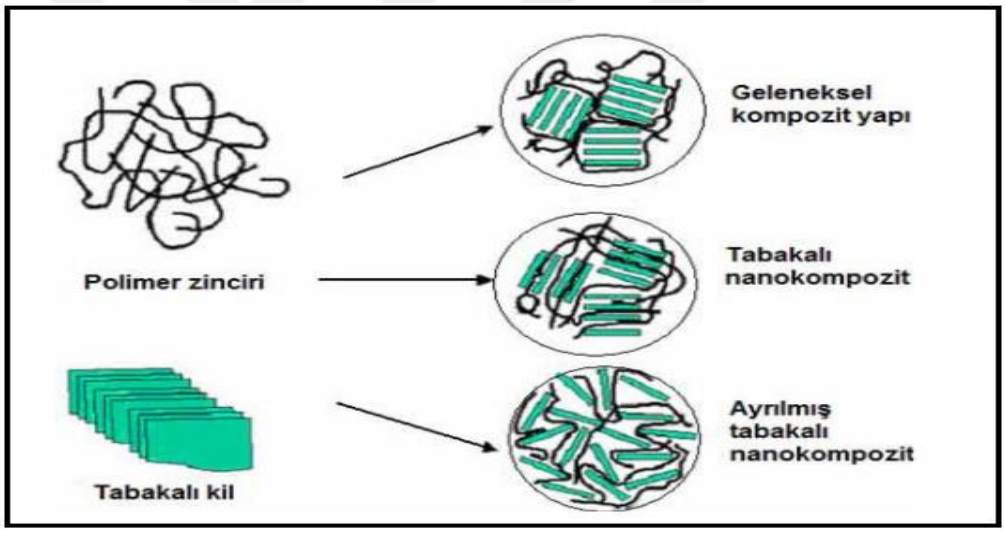
Saf PVA 85 ^{o}C'de cam geçiş sıcaklığı ve 220 ^{o}C'de erime sıcaklığı gösterir. 217 ^{o}C'deki geniş endotermik zirve, termal olarak indüklenen moleküler hareket veya Tg pik Serisin ve PVA erime zirvesi içerebilir[26]. Termal kararlılık, polimerik NC'lerin teknoloji uygulamaları ve işleme koşullarının her ikisinin de belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

Bir malzemenin elektriksel / dielektrik özellikleri yoğun miktarlarda, yani kompleks dielektrik fonksiyonu ε * (ω), elektriksel modül M * (ω) ve elektriksel iletkenlik * (ω) ve büyük miktarlarda, yani karmaşık olarak ifade edilir. giriş Y * (ω) veya karmaşık empedans Z * (ω). Maxwell – Wagner – Sillars (MWS) polarizasyonu, her üç biçimciliğin de tezahürüdür; dielektrik spektrumda ve iletkenlik spektrumunda bir omuz ve dielektrik modülün geniş pikinin bir parçası gibi görünmektedir . heterojenliğin dielektrik tepkisi üzerindeki etkisini en iyi tanımlamak ve yorumlamak için kullanılmıştır. PVA, PVP, PEG'deki iyon iletimi ve elektrot polarizasyon fenomeni üzerindeki kil konsantrasyonunun, polimer zincir uzunluğunun ve zincir dinamiğinin etkisi ve bu polimerlerin sulu kolloidal süspansiyonunun harmanları, 20 Hz ila 1 MHz frekans aralığındaki karşılaştırmalı dielektrik spektrumlarla araştırılmıştır[27]. Dielektrik parametrelerin malzemelerin pH değerlerine kuvvetle bağlı olduğunu ve kil trombositlerinin yüzleri ve kenarları arasındaki etkileşimlerin türü ve bu parçacıklarla ilişkili gevşeme fenomenleri tarafından yönetildiğini bulmuşlardır. Mevcut durumda kullanılan polimerler 7'den küçük pH değerlerine sahiptir, bu da MMT kilinin pH değerinden daha düşüktür. Ayrıca, PVA ve PEG, PVP'nin pH değerine kıyasla daha yüksek pH değerine sahiptir. Gözlemlenen dielektrik dispersiyon ve EDL gevşeme süresinin karşılaştırmalı değerleri, bu dielektrik parametrelerin, polimer-kil sulu kolloidal süspansiyonun bileşenlerinin pH değerine bağımlılığının göz ardı edilemeyeceğini göstermektedir.

1.3. PVA- Kil Kompozitleri

1.3.1. Özellikleri ve kullanım alanları

Kil organik polimer nanokompozitleri ile ilgili ilk araştırmalar, smektiklerde interkalasyon uygulanmış monomerlerin polimerizasyonu ile başlamaktadır. Her yıl yapılan 400 araştırmadan dörtte biri kil polimer nanokompozitleri (CPN) ni içermektedir. Muhtemelen kavramın en önemlisi kil bazlı polimer nanokompozitlerin (CPN) tasarımıdır .Bir polimerde dağılmış bir kil mineralinin küçük miktarları (tipik olarak% 5'ten az), bazı polimer özelliklerini önemli ölçüde iyileştirebilir. Aslında iki ana tip CPN düşünülebilir: interkalasyonlu veya pul pul dökülmüş. Şekil 1.16'da gösterilen (mikro veya nano) kompozitlerin üç temsili, idealize edilmiş durumlardır ve ara durumlar yaygındır.



Şekil 1.16.Kil taneciklerle takviye edilmi polimerik (mikro veya nano) kompozitlerin

1-) Mikro kompozitler, polimer matrisinde ince, mikro boyutlu kil mineral parçacıklarının dispersiyonudur. Bu, güçlendirici polimerlerin geleneksel formudur.

2-) İnterkalatlı nanokompozitler, katmanlı bir kil mineralinin ara tabakasında iyi sıralı bir şekilde polimer zincirlerinin interkalasyonundan oluşur. Bu durumda, c-ekseni katmanların sıralanması korunur. Bu durum delamine edilmiş nanokompozitler olarak adlandırılabilir.

3-) Eksfoliye edilmiş nanokompozitler, kil mineralinin tek tek katmanlarının tamamen ayrılmasıyla oluşur ve polimer matriksindeki tek tek kil mineral

tabakalarının düzensiz bir dispersiyonu ile sonuçlanır. Katmanlar birbirinden tamamen bağımsız hale gelir ve kristalografik yönelim kaybı vardır.

Nanokompozitlerin performansını optimize etmek için kil mineralinin en önemli özelliklerinden biri, parçacık başına en fazla tabaka sayısını elde etmektir. Engelleyici durum, parçacık başına bir tabakadır (Şekil 1.16.daki durum 3). CPN'nin gelişimi esas olarak smektit grubunu oluşturan 2: 1 fillosilikatlara dayanmaktadır, çünkü bunlar kolayca şişebilir ve çok sayıda ve çeşitli konakçılar araya sokulabilir.

Özellikle, kil mineral tabakası ve organik polimer arasındaki arayüzey etkileşimi, CPN'nin mukavemet ve reolojik özellikleri üzerinde bir etkiye sahip olmalıdır. Sonuç olarak, kil mineralinin yapısı CPN'nin özelliklerini etkilemelidir. Bu nedenle, smektit grubunun dışındaki tabakalı minerallerin delaminasyon ve soyma kimyası geliştirmeye ihtiyaç vardır.

Kullanım alanları

Naylon, poliamid, ilk ticari sentetik polimerlerden biridir ve günlük hayatta iyi bilinen kompozitlerdendir. Kompozitleri sıklıkla otomobil parçaları olarak kullanılır. Mt-naylon nanokompozit 1979'da sentezlendi, ancak kil mineralinin yüksek içeriği (~% 50) ile sentezlendi.

Yapışkanlar olarak epoksi polimerler veya poliepoksitler (bu durumda polimerizasyon bir 'sertleştirici' ilavesi ile tetiklenir) ve yapısal malzeme olarak kullanılır.

Uzun süre, karbon siyahı, cam elyafı veya talk (smektit değil, fakat TOT kil minerali) gibi dolgu maddeleri, mekanik özelliklerini ve yoğunluğunu artırmak için elastomerlere (kauçuk üretimi için kullanılır) eklendi.

Bir vermikülit bazlı nanokompozit , bozulmamış polimere kıyasla CO_2 için geçirgenliği azdı. CPN'nin iyi bariyer özelliklerinin doğrudan kullanılması, gıda paketlemesindeki kullanımında kullanılmıştır. Bu durumda, polimer bileşeni ideal olarak 'ekolojik olarak dost' olan, yani biyolojik olarak yok olabilen malzemelerdir.

Polimerler birçok biyopolimeri, yani canlılar tarafından sentezlenen malzemeleri içerir. Biyolojik bozunabilirlik, eninde sonunda 'sindirim' enzimlerinin reaktivitesi ile ilişkili bir biyokimyasal özelliktir. Omurgalarında oksijen atomları olan polimerler, yani eterler veya esterler genellikle biyolojik olarak parçalanabilir. Bunların arasında nişasta veya selüloz (veya mikrobik üretimle elde edilen PHA) gibi "agropolimerler" ve ayrıca PLA gibi insan yapımı polimerler bulunmaktadır. Bununla birlikte, ahşaptaki biyopolimer lignin, bazı özel mantar ve bakteriler haricinde, biyolojik bozunmaya karşı dirençlidir. Biyolojik olarak parçalanabilirlikten bağımsız olarak çevre dostu olma konusundaki bir başka soru, polimerlerin yenilenebilir veya yenilenemez kaynaklardan üretilip üretilmediğidir. Dolayısıyla, PLA, tarımdan üretilen monomerlerden üretilir ve bu nedenle sürdürülebilir olarak düşünülebilir.

Biyomedikal teknoloji katlanarak büyüyen bir alan oluşturur ve CPN, özelliklerinin moleküler seviyede ayarlanmasına izin verdikleri için önemli bir rol oynamaktadır. Kil minerallerinin avantajlarından biri, yani düşük maliyetleri, o kadar önemli değildir; ancak mükemmel biyouyumlulukları bir varlık olarak kalır. Kil mineralleri kendiliğinden toksik değildir ve bu nedenle, kil mineral-biyouyumlu polimer nanokompozitler mantıklı bir araştırma yönündedir. CPN gelişiminden birkaç biyomalzeme kategorisi yararlanabilir. PNIPAM gibi bazı polimerler hidrojel oluşturur, yani, kendi kütlesi suyunun bir çok katını koruyabilmektedir (birkaç yüz katına kadar). Bu hidrojeller su emme (atılabilir çocuk bezleri, topraklarda su rezervleri, yangın söndürme jeli) için kullanılabilir ve süper emici olarak da adlandırılırlar. Ayrıca doku mühendisliği (yara iyileşmesi, doku rejenerasyonu), hücre kültürü matrisleri ve ilaç verme için iskele olarak da kullanılabilir. Kalp pili gibi implantlar için farklı biomalzemeler kullanılır. Bunlar, vücut sıvılarıyla doğrudan temas sonucu aşınacak elektronik bileşenler içeren kapalı cihazlardır. Bariyer özellikleri bu durumda açıkça önemlidir ve CPN'nin bariyer özelliklerini geliştirme konusundaki ilgileri daha önce belirtilmiştir. Böylece, tıbbi dereceli PU'ya cloizit ilavesi, su geçirgenliğinde beş katlık bir düşüşe neden olmuştur.

Bazı polimer uygulamaları için kontrollü optik özellikler gereklidir. Örneğin, PC, CD, DVD ve Blu-Ray disklerin üretimi için kullanılır; çizilmeye karşı direnç gibi iyi mekanik özelliklere ek olarak şeffaflık talep edilmektedir. Refraktif indeks de önemli

bir optik özelliğidir. Kil mineral-PC nanokompozitlerin optik özellikleri (renk oluşumu) oluşturmaktadır.

1.3.2.PVA-NaBentonit Kompozitlerinin Elde Edilmesi

Bir kil mineralinin bir polimer matrisine dağılımı, herhangi bir kimyasal reaksiyon gibi, ancak serbest entalpinin azalmasına karşılık geldiğinde mümkün olur. Entropi değişimi olumsuzdur (diğer bir deyişle, entropi azalması), çünkü kil mineral katmanları arasında kısmen sınırlandırılmış polimer zincirleri konfigürasyonel entropi kaybeder. Bu etkinin üstesinden gelmek için entalpik etki olumlu olmalıdır; yani, polimer ve kil mineral tabakaları arasındaki etkileşim ekzotermik olmalıdır.

Saf kil minerallerinin yüzeyleri katman yükleri ve adsorbe edilmiş su moleküllerinin varlığı nedeniyle hidrofiliktir. Pektin gibi hidrofilik, suda çözünür biyopolimerleri olan kil mineral nanokompozitleri sulu dispersiyonlardan veya daha da iyisi doğrudan öğütme ile elde edilebilir [28]. Diğer durumlarda, polimer, susuz bir çözücü, örneğin Mt-sPEEK nanokompozitlerinde N, N-dimetil asetamid [29] kullanılarak, bozulmamış bir kil mineraline direkt olarak sokulabilir.

Hidrofilik-Lipofilik Dengeyi Ayarlayan Yöntemler CPN'de, özellikle elastomerler alanındaki polimerlerin birçoğu hidrofobiktir. Kil mineral yüzeyleriyle etkileşime girme eğiliminde çok azı vardır ve kil mineral dağılımı için bir itici güç yoktur. Bu, hidrofilik-lipofilik denge (HLB) ile ifade edilebilir. Bir molekül veya yüzey, suyla olumlu etkileşime girdiği zaman hidrofilik (su seven) bir karaktere ve apolar çözücülerle olumlu etkileşime girdiğinde bir lipofilik (yağ seven) bir karaktere sahiptir. Bu iki kavram genellikle bir sürekliliğin zıt uçları olarak temsil edilir. Kil mineral partiküllerini bir polimer matrisine dağıtırken, iki bileşenin HLB'si benzer olmalıdır.

Organokillerde Polimer Araya Girme Kısmi florinasyon (tabakaların OH gruplarının yerini alan flüorür iyonları), kil mineralini daha fazla lipofilik hale getirdiği ve PP ara-yüzasyonuna izin verdiği bildirilmiş olsa da, katmanların kimyasal doğasını doğrudan modifiye etmek nadiren kullanılan bir stratejidir [30].Çok daha yaygın bir strateji, organoklavları kullanmaktır. Nanokompozitin her iki komponenti (organoklavlar ve apolar polimer) arasındaki telaffuz edilen etkileşim, eriyik

interkalasyonu veya ekstrüzyon gibi çözücü içermeyen metotları "yeşil" hale getirir. Mt-PEO [31] ve çeşitli organokil / polar olmayan polimerler için eritme işlemi önerilmiştir [32]. Polimerin yumuşama noktasının üstünde katı haldeki iki bileşenden oluşan bir karışımın ısıtılmasını içerir. Alternatif olarak, her iki bileşen polar olmayan polimerler için tolüen ve organokiller gibi karşılıklı uyumlu bir çözeltiye dağıtıldığında solvent dökümü kullanılabilir.

Uyumlaştırıcıların Kullanılarak Polimer Modifikasyonu 'organokil stratejisi' kil mineralinin polimerle uyumlu hale getirilmesinden oluşur. Polimer kil mineraliyle uyumlu hale getirilir. Bu durumda, polimer zincirleri üzerinde hidrofilik gruplar aşılanabilir. Bu nedenle, maleik anhidrid, akrilik asit veya doğrusal alkollü zincir gibi kutup parçaları, PS'ye [30] dahil edilir ve eritme işlemi ile ilgili CPN'nin hazırlanıldı. Maleik anhidrid aslında bazı apolar polimerleri [33] veya hatta selüloz asetat gibi kutupları değiştirmek için kullanılan uygun bir bağdaştırıcıdır [34]. PS-NH3 Ģ [35] gibi kil minerali içinde protonlanabilen ve daha sonra iyon değiştirilebilen polimer zincirlerine iyonize edilebilir, grupların eklenmesi daha verimli olabilir. Polimer zincirleri tercihen nanofiller ile etkileşime girer böylece interkalasyona olanak sağlayan 'entalpik motor' sağlanır. Uyumlulaştırıcılar, hidrofilik / lipofilik paradigma tarafından iyi rasyonalize edilmeyen termodinamik itici güçlere dayanabilirler. Polimer üzerine aşılanmış maleik anhidrid gruplarının, organoklavdaki yüzey aktif cisimlerinin etil zincirleri üzerindeki alkol işlevselliği ile kovalent bağlar oluşturduğu bildirilmiştir [34;36]. Bu hem polimer hem de organokil bileşenlerin modifikasyonunu gerektirir.

1.4. Dielektrik özellikler

1.4.1. Dielektrik parametrelerinin belirlenmesi

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 :

$$\vec{p} = \alpha\vec{E} \tag{1.7}$$

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 [24;37;38].

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.

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_s \tag{1.8}$$

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 (1.10):

$$P_e = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2}\frac{M}{\rho} = \frac{4}{3}\pi N_A \alpha_e \quad (1.9)$$

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.

$$P_e = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{M}{\rho} = \frac{4}{3}\pi N_A \alpha_e, \quad (1.9)$$

İyonik bir kristal için

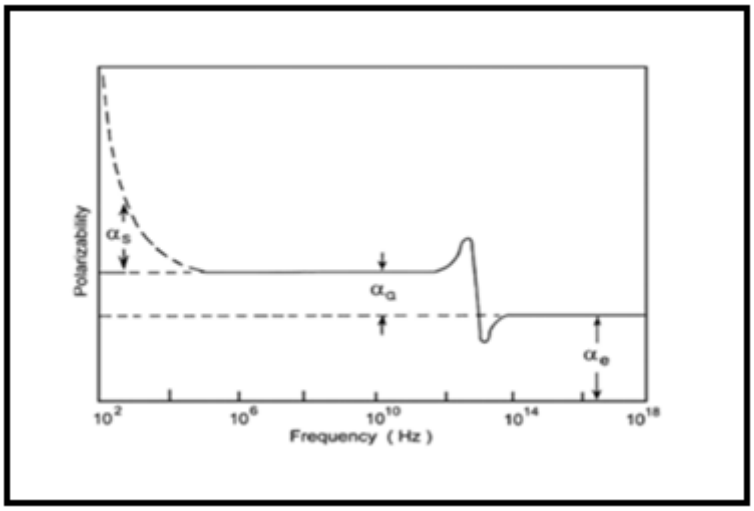
$$P_e + P_a = \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2}\frac{M}{\rho} = \frac{4}{3}\pi N_A(\alpha_e + \alpha_a) \quad (1.10)$$

Burada statik dielektrik sabittir. Sürekli dipollu bir malzeme için modifiye edilmiş Clausius-Mossotti-Debye denklemi dielektrik sabitini ve toplam polarizasyonu

$$P_e + P_a + P_d = \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2}\frac{M}{\rho} = \frac{4}{3}\pi N_A(\alpha_e + \alpha_a + \alpha_d) \quad (1.11)$$

İdeal bir iyonik kristal için (1.10) geçerlidir. Ancak laboratuarortamındaüretilen 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 1.17'de gösterilmiştir. Uzay yükü

polarizasyonu, kapasitansın artmasına ve dolayısıyla ölçülen dielektrik sabitinde bir artışa neden olur.



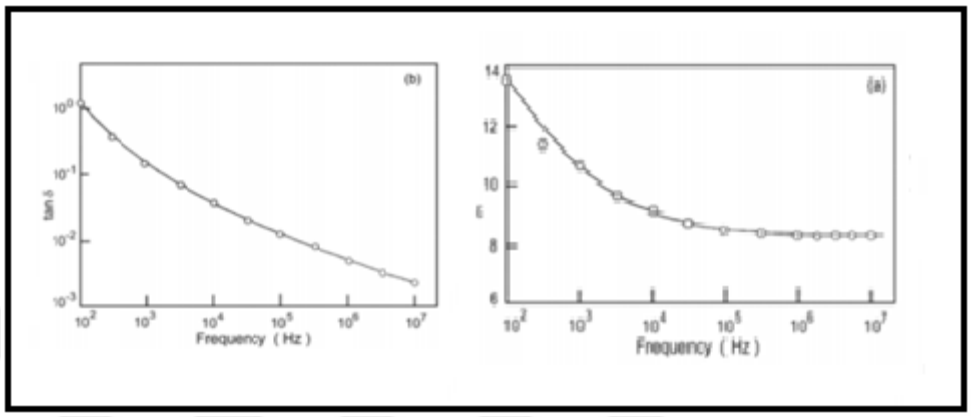
Şekil 1.17.İyonik kristalde frekansa bağlı polarizasyonun değişimi (Kitabi ref ver Micro and macro properites of Solids).

İyonik kristalin frekansıyla dielektrik sabitinin değişimi, polarizlenebilirlikve 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. 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 vesabitte 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 $\bar{\epsilon}(\omega)$ olarak kabul edilir. Kompleks dielektrik sabitinin reel ve imajinerbileşenlerinin frekans ile değişimi, Debye denklemleri tarafından verilir.



Şekil 1.18.İyonik kristalin frekansı ile (a) ε ve (b) tanδdeğişimleri.

Burada;

$$\bar{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega), \tag{1.12}$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2} \tag{1.13}$$

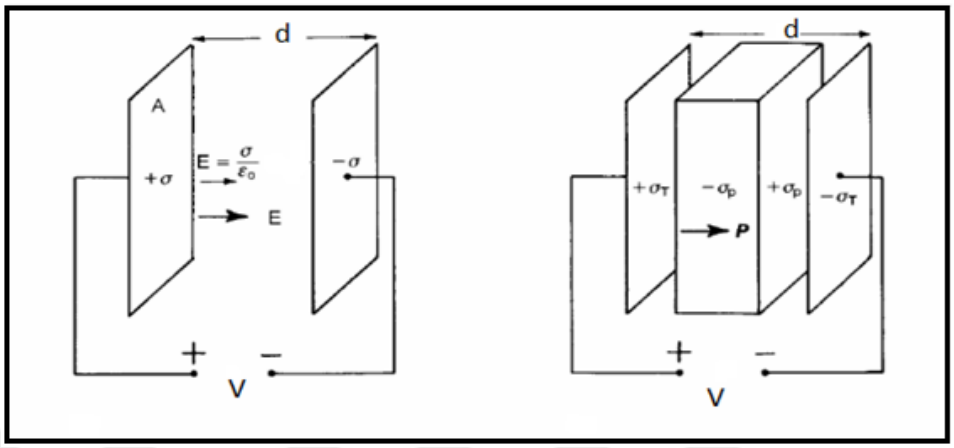
$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\frac{\omega r}{1+\omega^2\tau^2} \tag{1.14}$$

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 verilmiştir.

$$\tan\delta = {}^{\varepsilon''}/_{\varepsilon'} \tag{1.15}$$

Kapasitans (C) yük depolama kabiliyetinin bir ifadesidir. İletkenplakaların 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 yokkenortamda sadece elektrik alan bulunur. Elektrik alana giren dielektrik malzemenin elektriksel alandoğrultusundaki polarizasyonu şekildeki gibidir.



Şekil 1.19 Paralel tabakalı kapasitör

Paralel tabakalı kapasitörlerde iletken levhalar arasındaki ortam boşluk (hava) ile dolu olduğunda elektrik alan aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$E_0 = \frac{\sigma_S}{\varepsilon_0} \tag{1.16}$$

Tabakalar arası uygulanan potansiyel fark ise

$$V = E_0 d \tag{1.17}$$

Buradan kapasitans

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\varepsilon_0 A}{d} \tag{1.18}$$

şeklinde bulunur.

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

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{C}{C_0} \tag{1.19}$$

Levhaların arasına dielektrik malzeme konduğunda madde kutuplanacak ve bunun sonucunda dielektrik madde kapasitans değerini arttıracaktır [23].

$$C_K = KC_0 \quad (1.20)$$

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

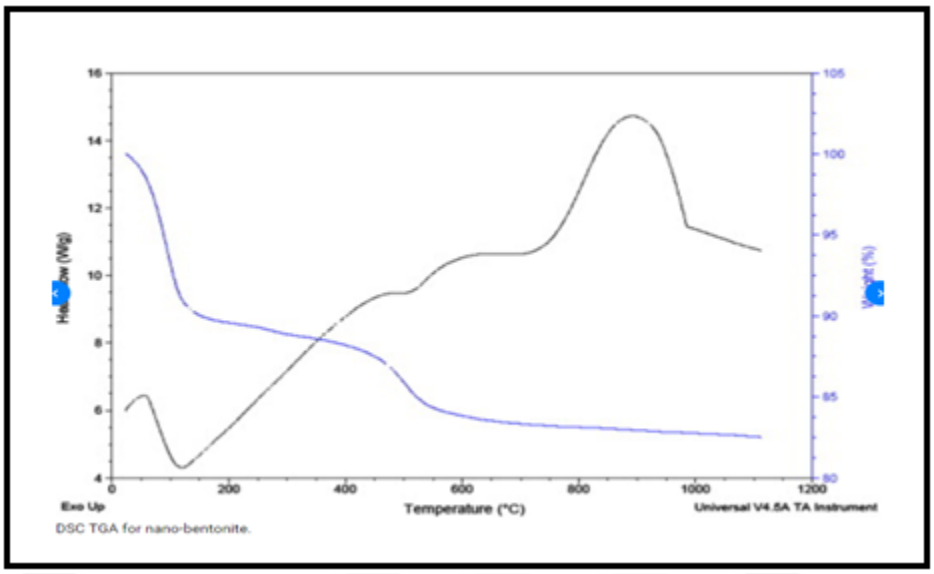
1.5. Malzemelerin termal özellikleri

1.5.1. DSC (diferansiyel taramalı kalorimetre)

DSC numunenin sıcaklık değişimlerinde soğurulan yada salıverilen enerji miktarını ölçer. Bu teknik referans ile örnekten gelen yada uzaklaşan ısı farkının sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilirmesini sağlar. Eğer örnek ile referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa sıcaklığı ayrı tutmak için örneğe verilen enerji miktarı değişebilir. Bu yöntemle örnekteki faz değişimi sırasında ısı transferi miktarını saptanaya biliriz.Taramalı diferansiyel kalorimetre, lineer sıcaklık doğrultusunda numuneyi ısıtır ve kalorimetrenin yaptığı tüm işleri yapabilir. Endotermik ısı numunenin içine doğru gider. Ekzotermik ısı numunenin dışına doğru akar. DSC kontrollü bir atmosfer ortamında sıcaklığın ve zamanın fonksiyonu olarak malzemedeki geçişleri ölçer. Bu geçişler gözlemlenen sıcaklık ve ısı akışlarına bağlıdır. Bu ölçümler endotermik, ekzotermik ve ısı kapasitesindeki değişiklikleri içeren fiziksel ve kimyasal değişimler hakkında kantitatif ve kalitatif bilgi verir.[39]

Cam geçiş sıcaklıkları bir diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülmektedir.[40]Zincir, ısı etkisiyle artan enerjisini kinetik enerji olarak harcar, kendini daha az enerjili bir duruma getirir. Aslında bu durum tüm sıcaklıklar için söz konusudur, ancak öyle bir sıcaklık değerine ulaşılır ki bu hareketlilik tüm zincirlere yayılır. Bu sıcaklığa "camsı geçiş sıcaklığı" denir.

Bunu biraz daha anlaşılır kılarsak; zincire enerji (ısı) verilince genleşir, çünkü sıcaklık arttıkça çekim kuvveti azalır. Öyle bir sıcaklık olur ki tüm zincirler harekete geçer. Zincirlerin harekete geçtiği bu sıcaklık da camsı geçiş sıcaklığıdır.[41]

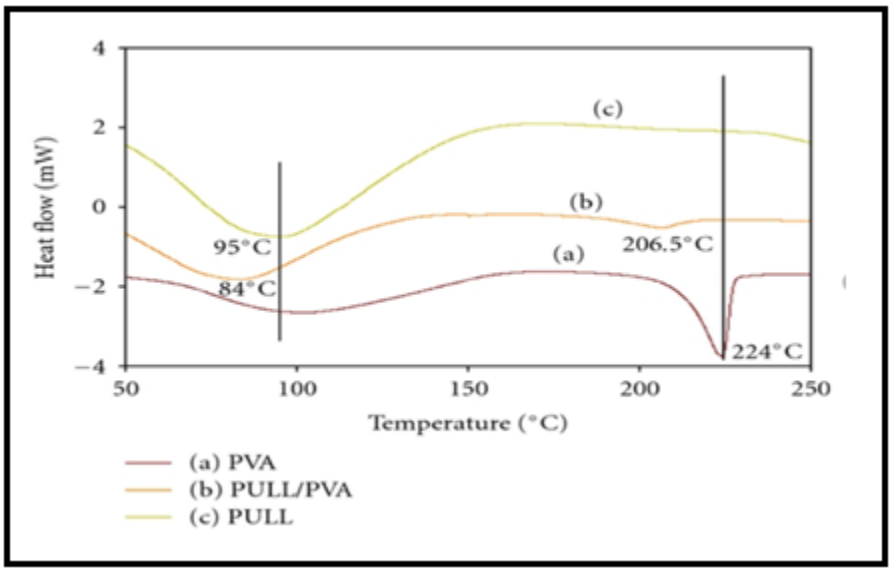


Şekil 1.20Nano-bentonit için DSC TGA.[23]

1.5.2. TGA (termogravimetrik analiz)

Termal yöntemler, sıcaklık ile bir sistemin kütle, reaksiyon hızı veya hacim gibi bazı özellikleri arasındaki dinamik ilişkinin incelenmesine dayanır. Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Termogravimetrik yöntemlerin en önemli uygulamaları polimerlerdir.

Termogravimetrik bir analizde, örnek sıcaklığı çevre koşullarından başlayarak 1200 ºC ‘ye ulaşan sıcaklıklara kadar ısıtılırken kütlesi(ağırlığı) sürekli olarak izlenir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin, zamana, sıcaklığa ve atmosferdeki değişime karşı grafiği, termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır ve kalitatif/kantitatif tayinlerde kullanılır. TGA ile bir örneğin saflığı, bozunma davranışı ve kimyasal kinetiği incelenir[42][43].



Şekil 1.21. (a)PVA, (b) PULL / PVA karışım membranının DSC verileri, elektrospinning yöntemi kullanılarak (Uygulanan voltaj = 15 kV, TCD = 15 cm, Karışım oranı (PULL / PVA) = 80/20 ve Toplam polimer konsantrasyonu = 9 .%) ve (c) PULL.[22]

Yöntem	Ölçülen büyüklük
Termogravimetrik analiz	Kütle
Diferansiyel taramalı kalorimetre	Isı

Şekil 1.22. Termogravimetrik analiz (TGA) ile Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) arasındaki fark

1.6. Önceki Çalışmalar

Yapılan çalışmalarda PVA/MMT kompozitlerinin çok geniş çaplı bir kullanım alanına sahip olduğunu görüyoruz. Öncelikle PVA'nın en belirgin özelliklerindn biri olan su emme kabiliyeti yanında şişme ve suda erime özellikleri en çok kullanılan özelliklerindendir. Kullanım alanlarında su emme özelliği en çok kullanılan özelliklerindendir ve Shahidul ISLAMA [44] bu özelliğini kullanarak süper emici malzeme üretiminde ,N.Ha THUC [45] Poliol yüzey aktif maddelerde , Hyun Mi Ji [46]; nano liflerin elektrospinlenmesi ve karakterizesinde kullanmıştır. Şişme özelliğini kulanarak ise yapılan çalışmalarda ise Magdy W. Sabaa [47] biyo bozunur çapraz bağlı karboksimetil kitosan kompozitlerin karakterizesinde , Guichoaliu [48] ise antimikrobiyal PVOH bazlı nanokompozit filmi yapımında kullanılmıştır. Bunun yanı sıra Pulwar [26] kompozit film yapımında ,Babul Reddyn[49] ilaç yapımının antimikrobiyal aktivitesinde ,Lia [50]izotermal olmayan işlem sırasında

kompozitlerin kristallenmesi ve ayrışmasında ,Liu [51] antimikrobiyal film yapımında ,Lee [52] nanofiber paspas yapımında ve daha birçok alanda pva kullanılarak geliştirilen ve üretilen çalışmalar yapılmıştır.

PVA -25oC ile +25oC aralığında bir döngüye maruz kaldığında PVA hidrojellerinin yapısı sistematik olarak incelenir. Rosa Ricciardi 2004 [54] te yaptığı çalışmanın XRD ölçününde oluşan sonuçlarda %80 'den yüksek bir su emmeye sahip yüksek stabil PVA hidrojellerinin donma ve çözme döngüleri üzerinde elde edileceğini bize göstermektedir. Islam 2015 [53]ise yaptığı çalışmada XRD , genel olarak fonon-madde etkileşimi sonuçu meydana gelen karakteristik X-ışınları ve saçılma fononların nicel ve nitel değerlendirilmesinden oluşur ve saf PVA 19,3 oC 'de belirgin bir kristal pik gösterir. Buda molekül içi homojen bağın oluşmasından kaynaklıdır.

FTIR spektroskopi polimerlerin kimyasal gruplarını tanımlamak için kullanılır Babul Reddy [49] 2016.3900 ve1405 cm -1 dalga sayılarının etrafındaki emilim tepeleri –NH veya –OH hruplarının germe ve bükme titreşimlerinde kaynaklanabilir.3640,1668,997 ve 516 cm -1 deki tepeler Si-O ve –OH baplarının bulunduğu anlamına gelir. Bu veriler 2015 te Pulwar [26] yaptığı çalışmada esnek serisin PVA ,kil karışım filmlerinin karakter analizinde FTIR kullanmış ve glutareldehidin serisin ve PVA hidrolsil grubu ile çapraz bağ oluşturduğu gözlemledi.

Maddenin yapısal ve kimyasal olarak değiştiğinde emilen veya salıverilen ısının miktarını belirlemek için kullanılan bir tenkildir DSC ölçüm tekniği. Pulwar 2015 [26] PVA 'nın bozunma sıcaklığı 270^{o}C olduğu 85^{o}C 'de camsı geçiş sıcaklığı ve 220 oC'de erime sıcaklığı olduğunu gösterir. Bu parametreler DSC ve TGA ölçüm cihazları ile belirlenir. Aynı kompozit çalışmalarında saf PVA ölçümleri Yang [55], Mallakpaur [56] ve Samer S. Ali [57]' de de aynı değerleri göstermektedir.

Dielektrik özelliklerin çoğu 298k dan yüksek adsorbsiyon sıcaklıklarından faydalanılarak hazırlanan numuneler incelenmektedir.

Montmorillonit , negatif yükleri dengelemek için katmanlar arasında var olan birçok metal katyon tipine sahip 2:1 tipinde katmanlı bir yapıya sahiptir.bu katmanlı yapı

genleşme, katyon değişimi ve araya girme özelliğine yol acar Z.Hang 2011[58]. Genişletilebilir 2:1 silikat mineralleri grubuna aittir ve toksin olmayan ,yüksek mukavemetli bol miktarda ve düşük maliyetli olması nedeni ile MMT yaygın bir kullanım ağına sahiptir Li 2015 [59]. MMT katyon değişim kapasitesini, iyi adsorpsiyon kapasitesine ,geniş sipesifik yüzey alanına ve ilaç taşıma yeteneğine sahiptir. Hidrofiliktir ve suda çözünebilir. Bu özellikler ilaç sanayisi için en önemli özelliklerden biridir Reddy 2016 [49]. MMT nin uzama ve darbe dayanımı güçlü bir etkiye sahiptir. Bu özelliği kullanarak Ha Thuc 2014 [45]. Polimer esaslı MMT karışımında dolgu maddesi olarak kullanımı için birçok çalışma yapmıştır.

X- ışını toz kırınımı (XRD) analizi 4o/dk tarama hızında bir Cu tüpü kullanarak 40Kv ‘tan başlayarak ölçülmektedir Z.Hang 2011[58]. Yapılan ölçümlerde Lee 2009 [52] MMT ‘nin katmanlarının çalışılan ve MMT ‘nin içerikleri üzerinde bir arada bulunduğunu gözlemlemiştir. Yapılan çalışmalarda tarama oranı 2Ɵ=2-20o aralığında 0,02o/sn tek boyutlu kırınımlar için olmuştur [45]. Kil süspansiyonun çökelmesi ile hazırlanan örneklerle yapılmaktadır. Aynı parametreler uygulanarak [60] PVA/MMT nanokompozitlerin mekanik , termal , ve mikro yapısal analizinde ,Sengwa 2009 [27] hidrofilik polimer karışımlarının yapısal karakterizasyonu / MMT kil kompozitlerinde de kullanılmıştır.

MMT FTIR spektrumları 3400cm -1 de geniş bir bant şeklindedir. Bu bant varlığı serbest su moleküllerinin titreşimini gösterir ve MMT nin su seven (hidrofilik) yapısını ve yapısındaki suyu gösterir. MMT spektrumları 467 cm -1 de Si-O bülükme , 525 cm -1 Al-O germe ,1051 cm -1 Si-O ve OH germesini gösteren pikler bulunmaktadır. 3627 cm -1 de amino asit ve 2500-3500 cm -1 bölgede araya giren malzemelerin pikleri gözlene bilir[56].

Yapılan çalışmalarda sıcaklık her 10 OC/ dk şeklinde değişmektedir ve sıcaklık aralığı 30 oc den başlayarak 1000 oc aralığında değişmektedir. Bu çalışalar sonucunda kil bol hidroksil gruplarının varlığın ve iyonik karakterleri nedeni ile suyu kolayca adsorbe eder böylece ilk kütle kaybı kil içeriğinin arttıkça azalan suyun dispersiyonundan kaynaklıdır (%5) [61]. MMT yoyunluğu arttıkça TGA ayrışma oranı azalmıştır. Bu MMT takviye parçalarının termal stabilitesine bağlıdır[60].

PVA ve kil kompozitleri bir çok çeşitli alanda kullanılmaktadır. Bunlardan ISLAMA süper emici malzeme özelliğinin kullanarak PVA,MMT ve PULL malzemelerini kullanarak nano fiber malzeme elde etmiştir.yapılan kompozitin sonucunda , MMT ilavesi , termal stabilite ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesine ve PULL/PVA/MMT kompozitlerini super emiciliğinin artması sağlanmıştır[62].

Magdy W. Sabaa Bu kompozitlerin antimikrobiyal özelliğini incelemiştir. Nanokompozitlerin karakterizasyonu farklı yöntemler kullanarak incelemiştir. Şime davranışı farklı çözeltilerde incelenmiştir. Sonucunda da antimikrobiyal aktivite ,gram pozitif bakterilere ,gramnegatif bakterilerie ve mantarlara karşı incelemiştir. Bu kompozitlerin çoğunun iyi antimikrobiyal potens olduğunu gözledi ve inkübasyon süresinin bir fonksiyonu olarak nanokompozitin çoğunda kütle kaybının arttığını gözlemiştir[47].

A . Babul Reddy Çitosan/PVA solvent döküm yöntemi ile farklı konsantrasyonlarda Na MMT ile karıştırmıştır. Kompozitin antimikrobiyal aktivitesi ,grampozitif ve gramnegatif ‘e karşı PVA-Çitosan/N_2MMT berli bir etkisini gözlemlemiştir. Sonucunda ilaç verme araçlarının ve biyolojik olarak parçalanabilir implantların hazırlanması ekonomik açıdan uygun bir yöntem olacaktır[49].

Guichao Liu antimikrobiyal aktivitesinde aminostearik asit ,metil , bishidroksietil, oktadesil amonyum, dimetil, dihidrojene donyağ ,amonyum /siloksan dahil olmak üzere dört tip MMT ve PVA nanokompozitlere kıyasla önemli ölçüde azalmıştır. Sonuç olarak test edilen nanokiller arasında Na_2-MMT fiziksel olarak daha fazla etki göstermiştir. PVA filmlerinin özellikleri kuatemer amonyum grubu ile belirtilmiş PVA filmi grampozitif bakterilere karşı belirgin antimikrobiyal etkinlik göstermiştir[51].

N.Ha Thuc güçlendirilmiş faz olarak MMT kullanılarak termo plastik poliüretan (TPU) nanokompoziti hazırlanmıştır.burada MMT nin kil tabakaları arasına polietilenoksit(PEO) ve polivinilalkol(PVA) molekülleri eklenerek takviye edilmiştir. Buna ek olarak orgonoküllerin PU nanokompozitlerin mekanik performansı ve su emme kabiliyeti ürezindeki etkilerini incelemiştir[45].

Jea Hyeung Park ise sulu çözeltide PVA/MMT/Ag nano fiberleri imal etmek için nanopartikülleri elektrospuanlanmıştır. PVA suda çözünür ve biyo uyumlu bir polimer olduğu için antibakteriyal nanofiber hazırlanmasında kullanılan en iyi malzemelerden biridir.MMT homopolimerik nanofiber özelliklerini arttırmak için in organik dolgu maddesi olarak kullanmıştır. PVA/MMT/Ag nanofiber çapı MMT ve Ag nanopartikülleri arttıkça artmıştır. Deneylerin sonucunda PVA/MMT/Ag nanofiber mükemmel bir antimikrobiyel performansa sahip olduğu bulunuştur ve PVA/MMT/Ag gelişmiş termal özelliklere sahip olduğu sonucunu ortaya koymuştur [63].

Yapılan bir çok deneyin XRD ölçümleri sonucunda

C.N.Ha Thuc 2014 yılında yaptığı deneylerde nanokompozitlerin karakterizasyonu için 0,5 mm kalınlığına sahip film numuneleri üzerine X-Ray kırınımı deneyi yapmıştır. Ölçümler 1sn/0,02^o aralıklar ile gerçekleştirilmiştir ve 0,5-10 2Θ aralığında gerçekleştirildi. Yapılan ölçümler sonucunda PVA yüklemesi arttıkça MMT nin aralıklarının arttığı sonucu ortaya çıkmıştır [45].

Park 2010 yılında yaptığı deneyin sonucunda aldığı XRD ölçümlerinde ise PVA /MMT/Ag nanofiber matlarının 2Θ kırınım pikleri sırasıyla 9,3^o,38,2^o ve 44,6^o kompozitlerinde MMT araya girmesi genelde 3-9^o (2Θ) aralığında bir pik te gösterir. XRD sonucunda MMT ve Ag partiküllerinin PVA nanofiber paspaslarda iyi dağıtılmış olduğıu ve MMT nin ağırlıklı olarak pul pul döküldüğünü gözlemlemiştir [63].

P.G.Alisson 2015 te yaptığı deneyde düşük bazal d- aralığına geniş %5ile %10 hacim arasında bir doyma durumuna ulaştığını ve MMT nin PVA ile tam olarak bir araya gelmediğini gözlemlemiştir [60].

Sengwa 2009 yaptığı deneylerde XRD analizlerini 2A 53,8 ile 30o açısal aralıkta 1,540 A aralığına bakılmıştır. Sonuç olarak XRD modelinde keskin pikler olmaması amorf davranışın olduğunu göstermiştir. (PVP-PVA-MMT) saf PVA-PEG kristal zirvelerinin yoğunluk değerleri ile karşılaştırdığımızda çok düşük bulunmuştur. PVA-PEG karışım yansıma piklerinin düşük yoğunlukları, kristal fazlaında büyük bir azalmaya neden olmuştur. Bu PEG ve PVA moleküllerinin fonksiyonel grupları

arasındaki geniş aralıklı H-bağ oluşumundan kaynaklanmaktadır, buda çapraz bağlanmış yapıların varlığı anlamına gelmektedir [27].

Sabaa 2015 te ise XRD araştırması tek başına PVA'nın iki tepe noktası , biri keskin $2\Theta=20^{o}$ ve diğeri $2\Theta=40^{o}$ de olduğu CMCh ise amorf bir yapıya sahip olduğu ve $2\Theta=10^{o}$ ve $2\Theta=20^{o}$ de iki geniş zayıf zirveye sahip olduğu kanıtlanmıştır. CMCh /PVA (2:1) nano kompozitler şekilsiz bir doğaya sahipken , CMCh/PVA(2:1)MMT $2\Theta=20^{o}$ de geniş bir piki vardır. Buda MMT kil içeriğinin hem öapraz bağlanmasını hemde nano kompozitlerin kristalliğinin artmasını sağlamaktadır [47].

PVA /MMT kompozitlerinin ölçümlerinde termal özellikleri, kütle kaybını, bozunma sıcaklığını hesaplaya bilmek için termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre(DSC) kullanılmaktadır. Daha öncede bahsettiğimiz gibi TGA kütle kaybını DSC ise ısı kaybını anlamamıza yardımcı olur. Literatürde yapılan çalışmalarda PULWAR : Serisin / PVA filmi çok aşamalı bozunma gösterdiğini. İlk 100 ºC'ye kadar olan küyle kaybı, Serisin / PVA filmlerinde nemin varlığına bağlı olduğunu. Karışım filminin başlangıç bozunma sıcaklığı 270 ºC ve film 600 ° C'de tamamen bozunurken genel ağırlık kaybı% 97'olduğunu. İlk 100 ºC'ye kadar kaybı nem kaynaklı,çapraz bağlanmış filmin ilk bozunma sıcaklığı 300 ºC ve 600 º C'de toplam ağırlık kaybı% 95 olduğunu gözlemlenmiştir [26].

Babul Reddy ise yaptığı termal ölçümler sonucu Na ^ MMT'nin su moleküllerinin kaybından dolayı 100ºC'nin altında% 10 oranında zayıflama gösterdiği, nanokompozit filmler saf chitosan, PVA veya karıştırılmış filmden daha yüksek termal tepkiye sahip olduğunu. Ayrışma için başlangıç sıcaklığı, kil yüklemesi arttıkça daha yüksek sıcaklıklara doğru kaydığını gözlemlemiş. Bunun nedeni, kilin varlığı, bozunma işlemi sırasında oluşan polimer zincirlerini ve serbest kökleri hareketsizleştirir (dolayısıyla bu işlemi yavaşlatır) veya kilin varlığı, uçucu ürünlerin nanokompozitlerin içerisinden difüzyonunu engeller (dolayısıyla nanokompozitlerin kütle kaybını geciktirir bozulma sırasında). Termal kararlılığındaki artış, kil galerilerindeki polimer zincirlerin kısıtlı termal hareketlerine atfedilebilir derecede olduğunu görmüştür [49].

Hong-Bing Chen ise yaptığı termla ölçümler sonucunda TGA testi şaşırtıcı bir şekilde, PVOH'nin radyolizinden dolayı artan radyasyon dozlarıyla aerogellerin

termal stabilitesinin hafifçe azaldığını, ancak kil içeriğinin artmasıyla arttığını göstermiştir. , İlk kütle kaybı evresi, kil içeriği arttıkça azalan suyun desorpsiyonundan (Td% 5) kaynaklanır. Absorbe edilen γ radyasyon dozu ilk kütle verme aşamasında belirgin bir etkiye sahip değildi. İkinci kütle verme basamağının yaklaşık 190 ° C'de Td% 10'dan başlayacağı gözlemlenir; bu, maksimum çözünme sıcaklığının emilen radyasyonun artmasıyla belirgin bir şekilde değişmediğine dikkat çekmek için ayrışma ile bağlantılıdır [64].

C.N. Ha Thuc de yaptığı deneylerde TGA ölçüm tekniğini kullanmaktadır. Polimerlerin termal bozunumları 30-12000 ° C sıcaklık aralığında 10 ° C / dak'lık bir ısıtma hızında termogravimetrik analiz (TGA) ile gözlemlemiştir. Kullanılan atmosfer hava ve örnek ağırlığı 80-100 mg idi [45].

FTIR analizi malzemenin karakteristik özelliklerini anlamamıza yardımcı olan bir ölçüm biçimidir. Bu alanda da yapılan çalışmalarda da Chengpeng LİA 2015'te yaptığı deneyin FTIR ölçümleri sonucunda düzgün PVA ve PVA / MMT kompozitleri için O-H gerilme bandının, karışımdan sonra yüksek dalga sayısına geçiş yaptığını gösterir. Bu arada hem saf PVA, hem de PVA / MMT kompozitler için C0 gerilme bandı ve karbür titreşim modları yoğunluğu, karışımdan sonra arttırılır. Ramanspectrum araştırması, tavlamadan sonra CH atımının, CH2CH salınımının, CH CO bükme modlarının, CH2'nin uyarıldığının amorf bölgelerde büyük ölçüde düştüğünü göstermektedir. Dahası, FTIR ve Raman, saf PVA ve PVA / MMT kompozitlerinin kristalinitesinin karışımdan sonra arttığını göstermiştir [50].

Hyun Woo Lee 2009 ise yaptığı çalışmada MMT kili ve PVA matrisi arasında olası bir etkileşimin olabileceğini ortaya koymuştur. MMT spektrumu sırasıyla 3200-3700 ve 900-1200 cm "1'de geniş hidroksil ve silanol bantlarından oluşturmuştur. Saf PVA, vinil polimerleri için tipik bantlar göstermiştir. 2800-3000 cm "1'deki bantlar, CH ve CH2 gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmakta ve 1300-1500 cm" 1 aralığında CH / CH2 deformasyon titreşimlerine bağlı bantlar mevcut bulunmakta olduğunu göstermiştir.. Ayrıca 3000-3600 cm "1'de çok yoğun, geniş hidroksil bandı oluşur ve buna eşlik eden CAO gerilimi 1000-1260 cm" 1'de bulunur. Artık asetat gruplarından kaynaklanan düşük yoğunluklu karbonil bant, PVA spektrumunda 1732 cm "1'de tespit edilmiştir. Bütün bu bantlar, MMT ile PVA kompozitlerinde de

mevcuttur. PVA'da karbonil gruplarının varlığı, polimer üretiminden kaynaklanmaktadır. Böylece, FTIR spektroskopisi, daha önce önerilmiş olan PVA matrisi ve MMT kili arasında muhtemel etkileşimlerin kanıtlarını da sağlamıştır [52].

Magdy W. Sabaa 2015 te yaptığı FTIR ölçümlerinde -OH ve -NH gruplarının germe vibrasyonu nedeniyle 3600 ve 3200 cm-1 arasında geniş bir bant gösterdi. Ek olarak, çapraz bağlayıcının aromatik halkasının karakteristik absorbansı 1604 cm "1'de göründü; Bu sonuçlar, -NH2 grubunun tereftaloil diizotiyosiyanat ile reaksiyona girdiğini gösterdi. Bu ayrıca, -NH2 grubuna tekabül eden 3435 ve 3170 cm-1'deki ikili pikin kaybolması ve -NH grubu için yaklaşık 3436 cm-1 etrafında tek bir zirvin görünüşü ile iyi gösterilmiştir. 1652 cm-1 civarındaki karakteristik geniş emme bandı, -C_O, -NH (sekonder amid) ve -C_C- (fenil) örtüşmesi için belirlenirken, 1060 cm-1 civarındaki güçlü geniş absorpsiyon bandı C_S grubuna karşılık geldi; C \ O O germe titreşimi. 1420 cm-1 ve 575 cm-1 civarında eğme titreşimi, N-C-S grubunun emilimini gösterdi. Sonuçta CH alifatik germe için 2940 cm "1'de bir başka zirve ve C0 \ OH gerilmesi için 1100 cm" 1 karakteristikte güçlü bir zirve noktası olan 339 cm-1'de güçlü zirveyi gösterdi ve 1750 ve 1735 cm-1 arasındaki tepeler, PVA'daki kalan asetat gruplarından C-O ve C0-O'nun gerilmesinden kaynaklanmaktadır [47].

2. MATERYAL VE YÖNTEMLER

2.1.Kullanılan Kimyasal Malzemeler

- Polivini alkol(PVA) ALDRICH Chemistry'den temin edilmiştir. Molekül ağırlığı 13,000-23,000 ve %98 hidrolizedir.
- Na-Bentonit İmerys'ten temin edildi.
- PVA 'nın çözücüsü olarak saf su kullanılmıştır.
- Na-Bentonit 'in süspansiyonu olarak ta saf su kullanılmıştır.

2.2. Kompozitlerin Elde Edilmesi

Bu tez çalışmasında incelenen PVA /Na-Bent kompozitlerini elde etmek için solüsyon karıştırma tekniği kullanılmıştır.

1 g Na- Bentonit, 20 ml saf su içerisinde 1 saat manyetik karıştırıcıda (200 rpm) karıştırıldı.30 ml saf su içerisine farklı kütlelerde (25,50,75,100,150 mg) beş farklı PVA- saf su çözeltisi 2 saat (200rpm) manyetik karıştırıcıda karıştırırıldı. Bu beş farklı PVA süspansiyonuna Na-Bentonit süspansiyonuna eklenerel beş farklı çözelti elde edilmiştir. Üretilen çözeltiler bir filtre kağıdı yardımı ile süzülmüştür ve yaklaşık 12 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Böylece kille etkileşmeyen fazlalık polimer yapıdan uzaklaştırılmıştır.



Şekil 2.1.Filtre kağıdında süzülen PVA/Na-Bentonit kompoziti

2.3. Karakterizasyon işlemlerinde kullanılan teknikler

Öncelikle bu çalışmada kullanılan Na Bentonitin kimyasal kompozistonunu belirlemek için x-ışını floresanas spektrometresi (XRF) ile kantitatif analiz yapılmıştır. Kompozitlerin termal ve yapı, Fourier dönüşümlü kırmızı ötesi spektrokopisi (FT-IR)(ATR mod), X-ışını kırınımı (XRD),Termogravimetrik analiz(TGA),Dilektrik ölçümler yapılmıştır. Bu karakterizasyon işlemleri sırasında kullanılan cihazların özellikleri ve çalışma prensipleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

2.3.1. X-ışını floresans spektrometresi (XRF)

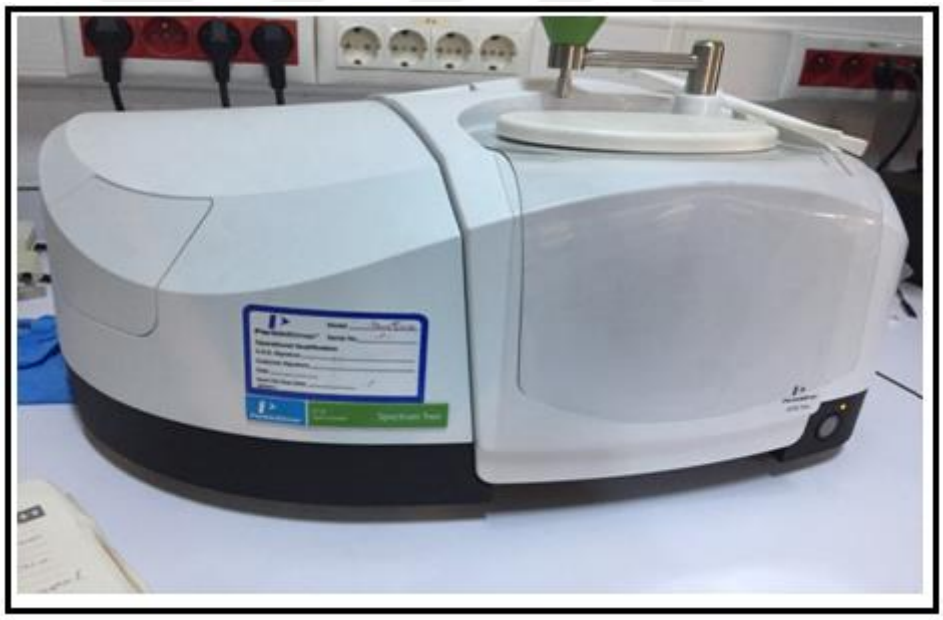


Şekil 2.2. Bruker s8 tiger ; X-ışını floresans spektrometresi (XRF)

Atom X ışınları gibi yüksek enerjili bir radyasyonla uyarılırsa, bu yüksek enerji girişi yakın yörüngelerdeki elektronları daha yüksek enerji düzeyine çıkarır. Uyarılan elektronlar ilk enerji düzeylerine döndüklerinde kazanmış oldukları fazla enerjiyi dalga boyu 0,1-50 Å olan X ışınları şeklinde geri verirler. Bu ikincil X ışınları yayımına floresans ışıma adı verilir. Elementlerin verdiği bu ışımaların dalga boyu her element için farklı ve ayırtmandır. Diğer bir ifadeyle bu ışımalar o elementin parmak izi gibidir. Işımanın dalga boyunun saptanmasıyla elementin cinsi (nitel), saptanan bu ışının yoğunluğunun ölçülmesiyle element konsantrasyonu (nicel) belirlenmektedir.

Dalgaboyu dağılımlı XRF cihazı ile yarı niceliksel olarak Bor'dan Uranyum'a kadar element taraması yapmak mümkündür. Bu yöntem kesin niceliksel sonuç vermemekle birlikte örneğin yapısını anlamak ve ileri aşama analizler için yol göstericiliği açısından çok faydalıdır. Uygun standart malzemeler kullanılarak tam niceliksel analiz ppm mertebesinden % seviyesine kadar gerçekleştirilebilir. Laboratuvarımızda toprak, kayaç, çökel ve cevher gibi jeolojik ve minerolojik örnekler için uygun standart malzemeler mevcuttur. Örnek hazırlığı örneğin yapısına, analizi yapılacak elementlerin niteliğine ve niceliğine göre farklılık gösterir. Katı örnekler doğrudan analiz edilebileceği gibi uygun parçacık boyutuna getirildikten sonra gerekli görülürse bağlayıcı maddeler kullanılarak preslenir veya eritiş ünitesinde akı halinde hazırlanabilirler. Örnek çeşitliliği sayesinde XRF'in uygulama alanları da çok geniş bir yelpazeye yayılmıştır.[64]

2.3.2. Fourier dönüşümlü kırmızı ötesi spektrokopisi (FT-IR)



Şekil 2.3.Kızıl ötesi ölçümler PerkinElmer Spectrum 2 cihazı

Kızıl ötesi ölçümler PerkinElmer Spectrum 2 cihazı ile gerçekleştirildi (4000-400 cm^{-1}aralığında).

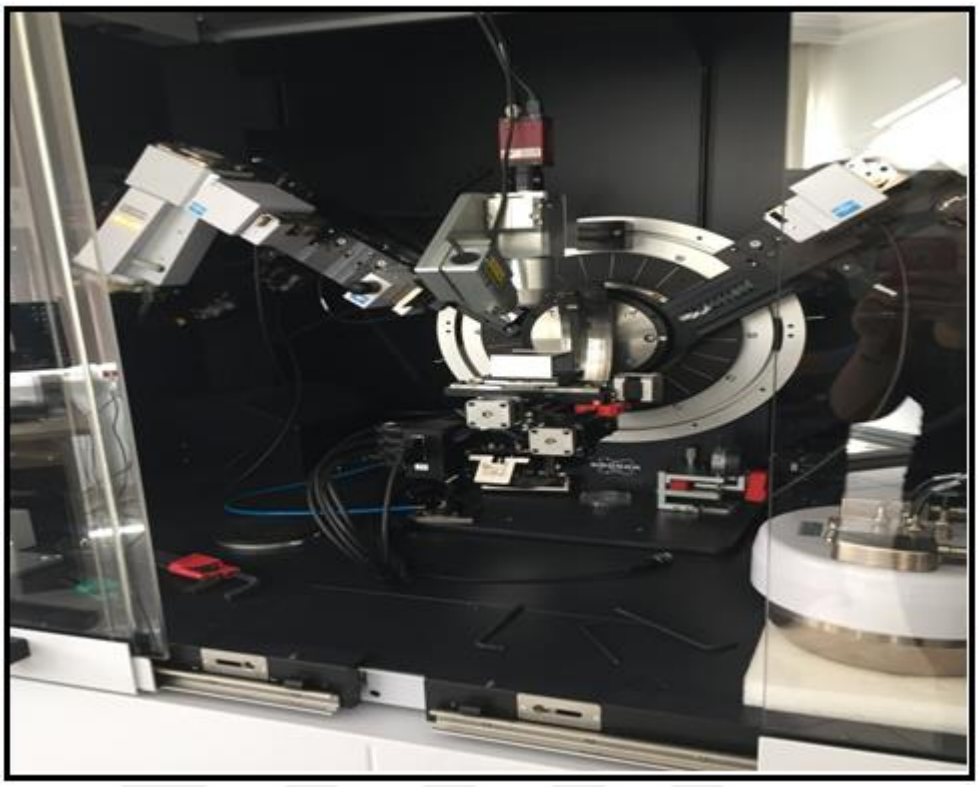
Fourier Transform Infrared (FTIR)" spektroskopi tekniğinde, hücresel bileşenlere zarar vermediği bilinen IR ışının soğurulması, moleküle özgü titreşime ve bunun sonucu olarak da belirli frekans değerlerinde karakteristik sinyallerin (bantların)

oluşmasına neden olmaktadır. Bu sinyallerin şiddetinde, bant genişliğinde ve frekans değerinde meydana gelen değişiklikler, incelenen sistem hakkında moleküler düzeyde önemli bilgiler vermektedir. FTIR mikrospektroskopi, FTIR spektroskopiye mikroskop eklenmesi ile elde edilen, yüksek yerel ve spektral çözünürlüğe sahip bir tekniktir. Astronomiden organik kimyaya kadar birçok farklı alanda yıllarca kullanılmış olan FTIR spektroskopinin kullanım alanı, mikrospektroskopideki hızlı teknolojik gelişmeler ile paralel olarak son yıllarda oldukça genişlemiştir. Bu tekniğin tıpta kullanımındaki gelişmeler; özellikle patoloji, klinik biyokimya ve IR görüntüleme alanlarında olmuştur. Mikrometre kalınlığındaki ince bir doku diliminin istenilen bir bölgesinin nokta-nokta biyokimyasal haritasının çıkarılmasına olanak sağlayan bu teknik ile birçok hastalığın neden olduğu biyokimyasal değişiklikler hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür. Ayrıca teşhis amaçlı da kullanılabilen bu mikrospektroskopik teknik ile herhangi bir boyama, ekstraksiyon ya da saflaştırma işlemine gerek olmadığı için incelenen sistemin moleküler yapı bütünlüğü bozulmamaktadır. Bu derlemede elektromanyetik dalgaların genel özellikleri ve IR mikrospektroskopi tekniğinin temel prensipleri, bu tekniğin deneysel hazırlık yöntemleri özetlenmiş; medikal alandaki başlıca uygulamaları derlenmiştir.[65]

2.3.3. X-ışınları kırınımı (XRD)

X-ışını kırınım analizi, Bruker D8 Discover (2.2kW Cu-X, 2 Θ=2-24° , 0.02 ° tarama aralığı) ile gerçekleştirildi.

X-Ray Diffraction (XRD) spektroskopisi olarak bilinen X-Işını Difraksiyon spektroskopisi isminden anlaşılacağı üzre X-ışını denilen Ultraviyole ışından daha kuvvetli fakat Gamma ışınından daha zayıf enerjili ışın kullanılarak yapılan analizi temel alır.[66]



Şekil 2.4.X-ışını kırınım analizi, Bruker D8 Discover cihazı

2.3.4. Termogravimetrik analiz (TGA)



Şekil 2.5.Perkin Elmer STA 6000 TGA cihazı

Termogravimetrik analizler, PERKIN ELMER STA 6000 TGA ile (30^oC ile -800^oC aralığında) azot gazı altında($1dk/10^oC$)gerçekleştirildi.

Termogravimetrik analiz, bir örneğin kütlesinde artan sıcaklık sonucu meydana gelen ağırlık değişimlerini kantitatif olarak veren bir tekniktir. Bir maddenin dehidrasyonu veya bozunması sırasındaki ağırlık değişimlerini zamana veya sıcaklığa bağlı olarak gözlemek mümkündür. Ağırlık değişimi yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kopması sonucunda meydana gelmektedir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır. [67]

2.3.5. Dielektrik ölçümler

Dielektirik analizler ,WAYNE KERR DIELECTRIC MATERIAL FIXTURE 1020 ile gerçekleştirilmiştir.

6500B Serisi Hassas Empedans Analizörleri, bileşenlerin 120 MHz'e kadar olan frekanslarda hassas ve hızlı bir şekilde test edilmesini sağlar. Temel ölçüm hassasiyeti, aletleri sınıfta en iyisi yapan ±% 0,05'tir.

Doğruluk ve çok yönlülük, hassas analizörleri pasif bileşen tasarımı, dielektrik malzeme karakterizasyonu ve üretim testi gibi birçok farklı görev ve uygulama için ideal seçim haline getirir.

Mühendislerin bileşen özelliklerini yüksek frekanslarda yüksek hassasiyetle değerlendirmek gerekir. 65120B 120 MHz Hassas Empedans Analiz Cihazı bu nedenle birçok zorlu görev için idealdir ve doğruluğu ve kullanım kolaylığını uygun bir fiyata bir araya getirir. 120 MHz'e kadar bir frekans aralığı gerekli değilse, o zaman diğer modeller mevcuttur. 6505B 5MHz enstrüman, serideki giriş seviyesi modelidir.[68]

3.BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. XRF bulguları

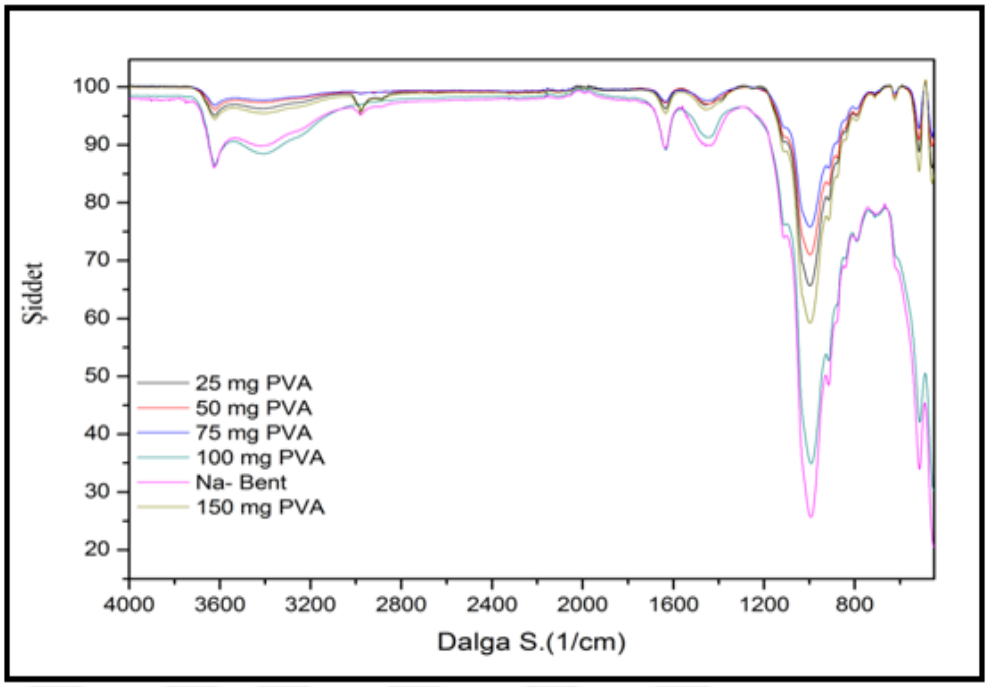
Tablo 3.1. da bentonit kilinin XRF(X-ışını floresans spektrometresi) sonuçları verilmiştir.bunun sonucunda yanma kaybı 0.042 bulunmuştur.

Tablo 3.1.Bentonit kilinin XRF(X-ışını floresans spektrometresi) sonuçları

Formül	**Konsantrasyon (%)**
SiO_2	58.54
Al_2O_3	18.9
Fe_2O_3	5.876
CaO	5,860
Na_2O	3.61
MgO	3.61
K_2O	1.04
TiO_2	0.959
P_2O_5	0.757
SO_3	0.616
BaO_3	0.063
MnO	0.047
Cl	0.029
ZrO_2	0.029
SrO	0.022
L.o.I.(yanma kaybı)	0.042

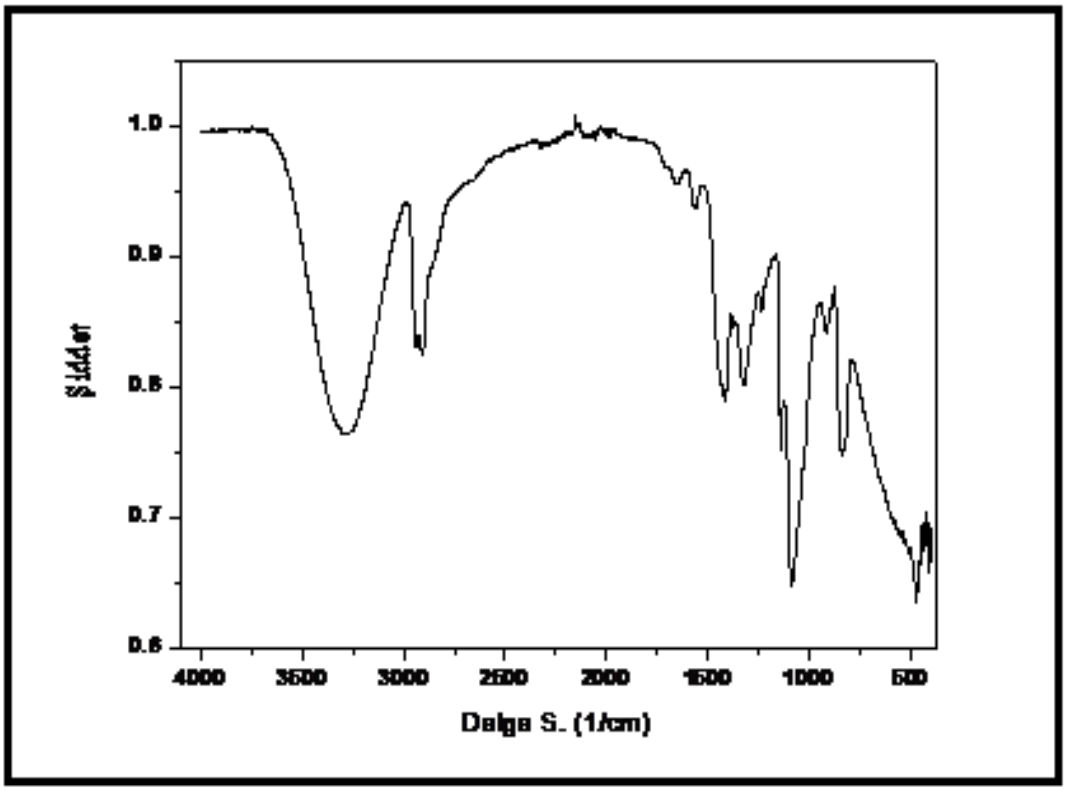
3.2. FT-IR bulguları

Şekil (3.1) de Na-Bentonit ve Na-Bentonit-PVA kompozitlerin, zayıflatılmış toplam yansıma modun da kızıl ötesi spektrumları verilmiştir (4000-400 cm^{-1})



Şekil 3.1.Na-Bentonit ve Na-Bentonit-PVA kompozitlerin, kızıl ötesi spektrumları (4000-400 cm^{-1}).

Na-Bentonit'in spektrumu incelendiğinde 3626 cm^{-1} 'de gözlenen pik yapısal suyun O-H gerilme(stretching) titreşimlerinde kaynaklanır. 3420 cm^{-1} de gözlenen pik, absorblanan suyun H-O-H bağlarında gerilme titreşimlerinden kaynaklanır. 1633 cm^{-1} absorblanan suyun bükülme(bending) titreşimlerinin pikini verir. 1446 cm^{-1} de gözlenen pik kalsit ($CaCO_3$) kaynaklı safsızlıkları temsil eder. Benzer bulgular, daha önce yapılan çalışmalarda da rapor edilmiştir [69][70]. Böylece kalsit varlığı Imerys firmasının Milos (Yunanistan)'tan temin ettiği kilin Aspro Horio depositinden olduğunu gösterir. Depositten çıkarılan kilin aslında Ca-Bentonit olduğu Imerys in kalıp kili olarak kullanmak üzere kile sodyum aktivasyonu yaptığı anlaşılmaktadır.1112 cm^{-1} de gözlenen pik, Si-O gerilme titreşimleri ile ilişkilidir. 994 cm^{-1} de gözlenen pik Si-O-Si gerilme titreşimlerini temsil eder. Ca-Bentonit te 1050cm^{-1} civarında gözlenen bu pik sodyum zenginleştirme işlemi ile 990 cm^{-1}'lara kaymıştır. 916 cm^{-1} de gözlenen Al-Al-OH bükülme titreşimleri ile ilgilidir. 878 cm^{-1} de gözlenen pik Al-Fe-OH bükülme titreşimlerinden kaynaklanır. 845 cm^{-1} de gözlenen pik Al-Mg-OH bükülme titreşimlerinden kaynaklanır.792 cm^{-1} de Si-O gerilme titreşimleri kaynaklıdır ve SiO_2 (kuvartz) safsızlığını temsil eder. 623 cm^{-1} de gözlenen pik Al-O ,Si-O düzlem dışı titreşimleri temsil eder. 516 cm^{-1} de Si-O-Al bükülme titreşimleri kaynaklıdır.

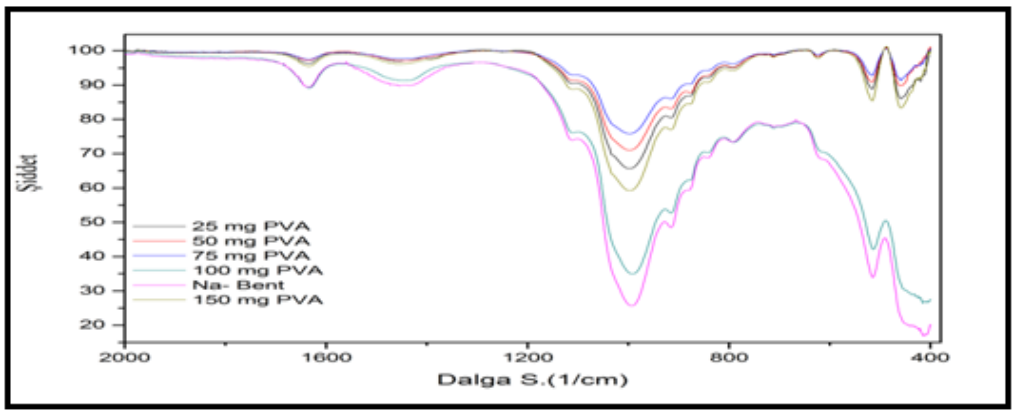


Şekil 3.2.de PVA'nın kızıl ötesi spektrumları verilmiştir (4000-400 cm $^{-1}$).

3285 cm $^{-1}$ de gözlenen pik, PVA'nın O-H titreşim pikini temsil eder. 2912 cm $^{-1}$ de gözlenen pik CH_2 gerilme tiitreşimlerimlerin kaynaklanır. 1710 cm $^{-1}$ de gözlenen zayıf pik, PVA sentezinde asetat grubu kaynaklı, kalıntı karbonil titreşim pikidir. Bu pikin zayıf olmasının nedeni PVA'nın yüksek hidroliz derecesidir [71]. 1656 cm $^{-1}$ da gözlenen pik deforma suyu temsil eder. 1412 cm $^{-1}$ de ki pik C-O titreşim pikini temsil eder. 1326 cm $^{-1}$ 'de gözlenen pik, C-H gerilme titreşimleri için piklerin üst üste gelmesiyle ilişkilidir [59]. 1142 cm $^{-1}$' de gözlenen pik komşu iki hidroksil grubu arasında oluşan molekuler arası hidrojen bağı ile ilişkili C-O gerilme titreşimini temsil eder[71][72]. 1086 cm $^{-1}$ de bulunan pik ise C-O gerilme titreşimlerini temsil eder.918 cm $^{-1}$ ve 839 cm $^{-1}$ de bulunan pikler CH2 pozisyonunu işaret eder. Bu da PVA'nın ataktik formda olduğunu gösterir [73].

Tablo 3.2.Na-Bentonit ve Na-Bentonit-PVA kompozitlerin, kızıl ötesi spektrumları

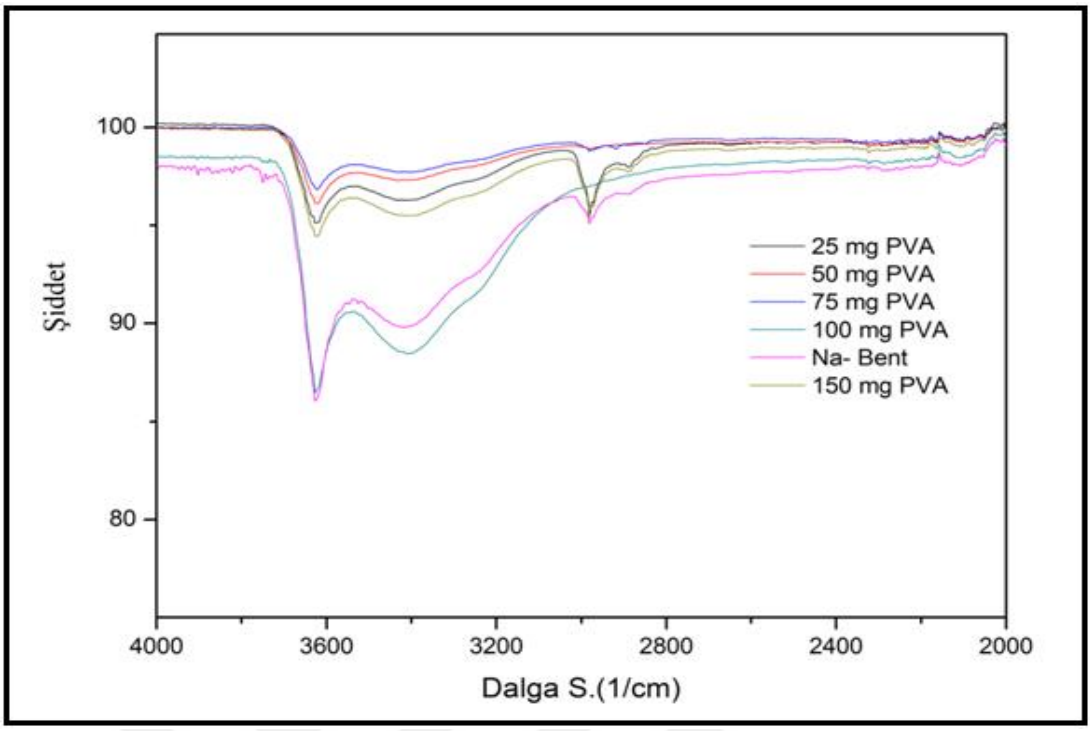
Kompozit (mg)	3600 cm^{-1}	2900 cm^{-1}	2800 cm^{-1}	1600 cm^{-1}	1400 cm^{-1}	900 cm^{-1}
25 mg PVA	3621	2981	-	1635	1456	998
50 mgPVA	3623	2981	2889	1635	1456	998
75 mg PVA	3621	2981	-	1635	1456	998
100 mg PVA	3626	-	-	1633	1448	992
150 mg PVA	3623	2981	2889	1634	1455	998
Na-Bent	3626	2981	2889	1633	1446	994



Şekil 3.3.Na-Bentonit ve Na-Bentonit-PVA kompozitlerin, kızıl ötesi spektrumları (2000-400 cm^{-1}).

Şekil (3.3) de Na-Bentonit ile Na-Bentonit-PVA kompozitlerin kızıl ötesi spektrumları 2000-400 cm $^{-1}$ aralığında detaylı incelenmiştir. 994 cm^{-1} civarında gözlenen Na-Bentonitin Si-OH titreşimleri ile ilgili pikler, yüklenen PVA oranının artmasıyla yüksek dalga sayısına kaymalar gözlenmiştir. 1456 cm^{-1} civarındaki pikler CH_2 piklerini temsil eder. Bu piklerde de 100 mg PVA yüklenmiş kompoziti düşük dalga sayısna doğru kayma gözlenmiştir. 2900 cm $^{-1}$ civarı gözlenen CH_2 simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri PVA'nın kil ile etkileşmesi nedeni ile yayvanlaşma göstermiştir [52]. 2981 cm^{-1} civarında ise CH pikleri (gerilme) için 75mg ile 50mg PVA yüklenmiş kompozitlerin de yayvanlaşma gözlenirken 100 mg PVA yüklenmiş kompozitin de ise nerdeyse pik oldukça yayvanlaşmıştır. Buda 100 mg lık PVA içeren kompozitin kil ile yüksek etkileşmeini gösterir.50 ve 75 mg PVA yüklemesinde etkileşmenin sınırlı seviyede olduğu söylenebilir. Bulunan 3628, 3630 ve 3622 cm-1'deki titreşim bandı, dioctahedral smektitler için süreklidir ve yapısal hidroksil gruplarının bentonitin germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [74]. 3626cm^{-1} gözlenen pik yapı suyu ile ilişkilidir ve PVA yüklenmesi ile sınırlı değişimler gözlenmiştir. Bu sınırlı değişim özelikle PVA'nın (25 mg) düşük kütle yüklemesinde gözlenmiştir.

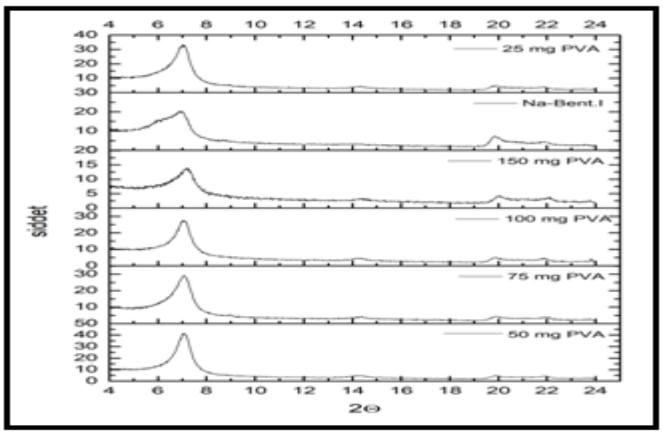
Böylece, PVA'nın kilin yapı suyuyla hemen hemen etkileşmediği ve herhangi bir interkalasyon oluşmadığı söylenebilir. 3420 cm^{-1}'de gözlenen yüzey suyu ile ilişkili O-H titreşim pikleri 100 ve 150 mg PVA yüklemiş kompozitlerde düşük dalga sayısına kaymıştır. Sonuç olarak PVA'nın hidroksil gruplarının kil yüzeyinde terahedral tabaka ile etkileşdiği, bununla birlikte yüzeyde gözeneklerde hapsolmuş kil yüzey suyu varlığından gözeneklere dolamadığı söylenebilir.



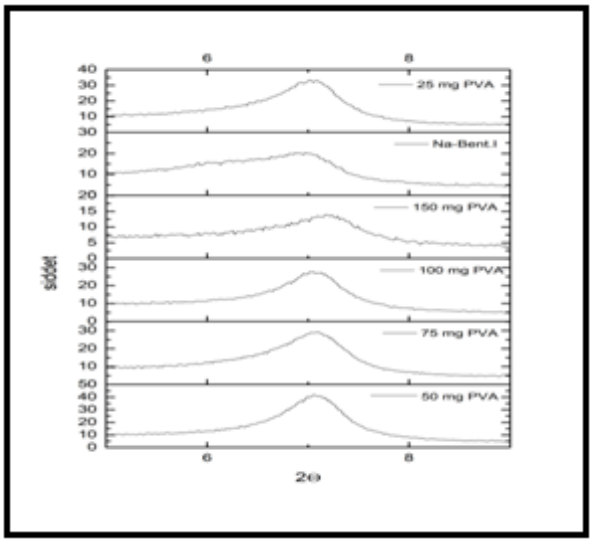
Şekil 3.4.Na-Bentonit ve Na-Bentonit-PVA kompozitlerin, kızıl ötesi spektrumları (4000-2000 cm $^{-1}$).

3.3. XRD bulguları

Na-Bentonit ve PVA-Na Bentonit örneklerinin X-ışını kırınım grafikleri(4/25°,0.04°aralıkla). Şekil (3.5.)'te verilmiştir.



Şekil 3.5. Na-Bentonit ve Na-Bentonit-PVA kompozitlerin, XRD spektrumları (4-25^{o})



Şekil 3.6Na-Bentonit ve Na-Bentonit-PVA kompozitlerin, XRD spektrumları (5-9 ^{O})

Tablo 3.3.PVA yüklü Na-Bent bazal düzlem mesafesindeki değişim.

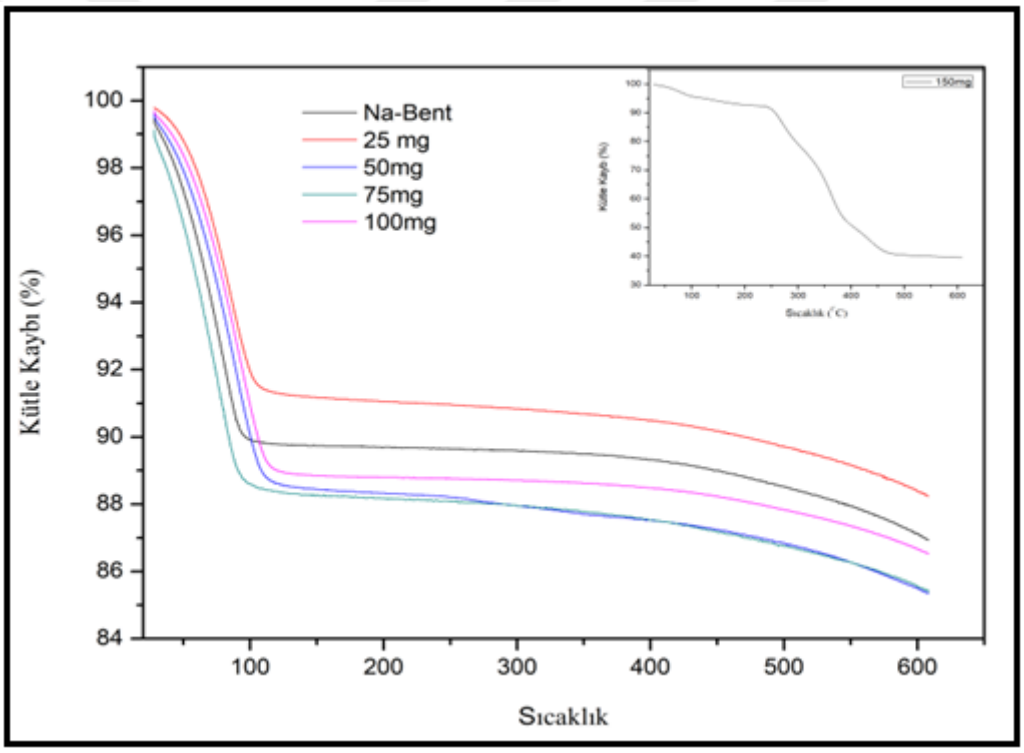
PVA-Na-Bent(mg)	2θ	sinθ	d(nm)
25mg	7.013	0.0611	1.2591
50mg	7.113	0.0623	1.2419
75mg	7.033	0.0613	1.2561
100mg	7.093	0.0618	1.2449
150mg	7.173	0.0625	1.231
Na-Bent	6.973	0.0608	1.2664

Bazal düzlem mesafelerindeki değişim (d_{001}), Tablo 3.3.'de verilmiştir. Aspro-Horio depisitinden alınan Ca-Bentonit için bazal düzlem için d aralığı 1.5 nm olarak hesaplanmıştır [70]. Bu tez çalışmasında kullanılan Na-bentonit aynı depositten cıkarılmış ve sodyum zenginleştirme işlemine maruz bırakılmış kil olduğundan düzlemler arası (d_{001}) mesafe 1.27nm'ye e düşmüştür.Sodyum zenginleştirme ile katyonik bölgede yük dengesizliği, kil tabakaları üzerine çekici etki göstererek düzlemler arası mesafenin düşmesine neden olur. Bununla birlikte, Na-Bentonit için 6.97°de gözlenen basal düzlem pikinin yayvanlığı katyon bölgesinde var olan kalsiyumdan kaynaklanır. Düzlemler arası mesafede genişleme yerine hafifçe daralmanın gözlenmesi, polimerin tabakalar arasına girme (interkalasyon) yerine yüzeyde ve tabaka kenarlarında etkileşme gerçekleştirdiği sonucunu ortaya cıkarır. Kalsiyum bentonite sodyum zenginleştirme işlemi için benzer sonuçlarla literaturde de karşılaşılmıştır [75]. Bu sonuç, infrared çalışmalarından da desteklenir. İnterkalasyonun gerçekleşmediğ, tersine düzlemler arası mesafenib azalması, 3626

cm^{-1}'de gözlenen yapı suyu pikinde kayda değer bir değişim olmamasıyla da desteklenir. Tetrahedral tabaka yüzeyine ve tbaka kenarlarına yerleşen PVA molekülleri tabakalrda negatif yük artışına neden olur. Böylece düzlemler arası elektrostatik kuvvetlerin daha da etkin hale gelmesiyle düzlemler arası mesefanin azalması mümkündür.

3.4. TGA bulguları

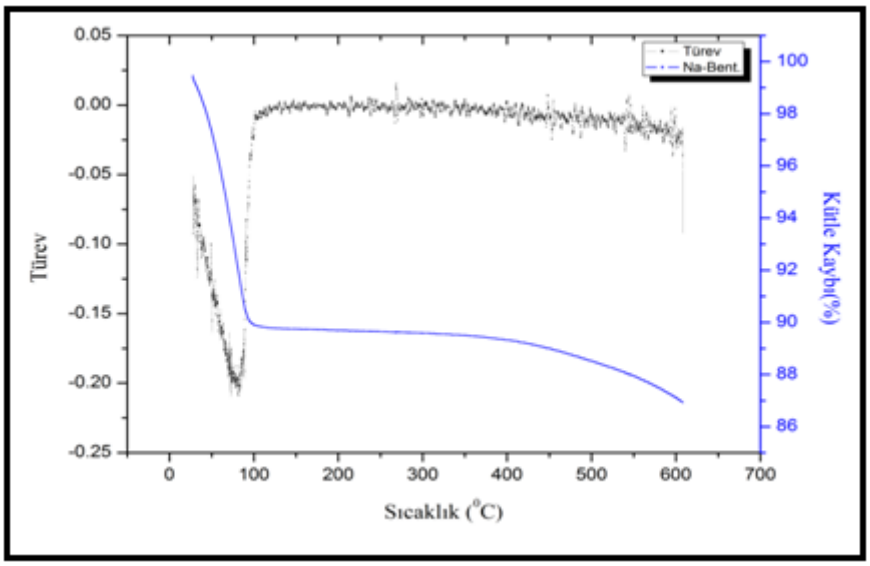
Termogravimetrik analizler, PERKIN ELMER STA 6000 TGA ile (30^{o}C ile -800^{o}C aralığında) azot gazı altında(1dk/10^{o}C)gerçekleştirildi. Şekil 3,2,4 te Na-Bentonit ve PVA Na-Bentonit kompozitlerinin termogravimetrik analizleri verilmiştir.



Şekil 3.7.PVA-Na Bentonit TGA Spektrumları (28-700^{o}C)

Literatürde genelde PVA 'ya düşük kütlelerle kil yüklemesi ile elde edilen kompozitlerde termal davranış PVA 'nın termal karakterisi üzerinden değerlendirilir [26][45][49][52][60][63][64]. Bu tip kompozitlerde ev sahibi (host material) malzeme PVA olduğu için 50 ile 170 ^{o} C arasındaki kütle kaybı PVA'nın su içeriği ile ilişkilendirilir. Bu çalışmada ev sahibi malzeme Na-Bentonit olduğundan birinci basamak kütle kaybı için, Na-Bentonitin termal davranışını ele almak daha sağlıklıdır. Na-Bentonitte birinci basamak ekzotermik bölge (47-90 ^{o}C) yüzey

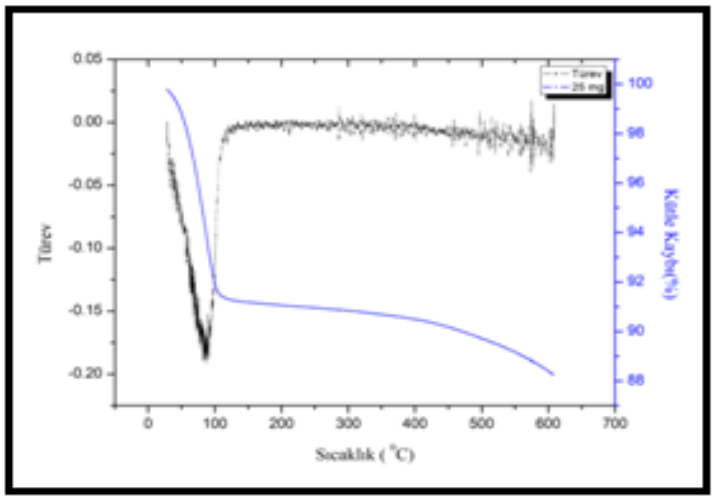
suyunun salınımı ile ilişkilidir. Bu basamak için kütle kaybı genelde %1 ler civarındadır. İkinci ekzotermik basamak 190 ºC'ye kadar çıkar. Bu basamaktaki kütle kaybı yüzey gözeneklerinde kimyasal bağlı su ile tabakalar arası bölge kenarındaki suyun dehidratasyonu ile ilişkilidir. 200 ºC'den sonra gözlenen üçüncü ekzotermik basamak ise tabakalar arası metal katyonlara bağlı suyun dehidreatasyonu ile ilişkilidir. Bu bölgenin sınırları metal iyonların çeşitliliğine ve miktarına gore değişir [59]. 600 ºC den sonra ise gözlenen ekzotermik basamak katyon bölgesinde dehidroksilasyonla ilişkilidir. 700 ºC den sonra tabakalar çökmeye başlar kilin tamamen bozunma süreci ortaya çıkar. Na-Bentonitin ve PVA/Na-Bentonit kompozitlerin termal gravimetrik ve diferansiyel termal analizleri(TGA-DTA) ayrı ayrı verilmiştir.



Şekil 3.8.Na-Bentonit TGA-DTA analizi

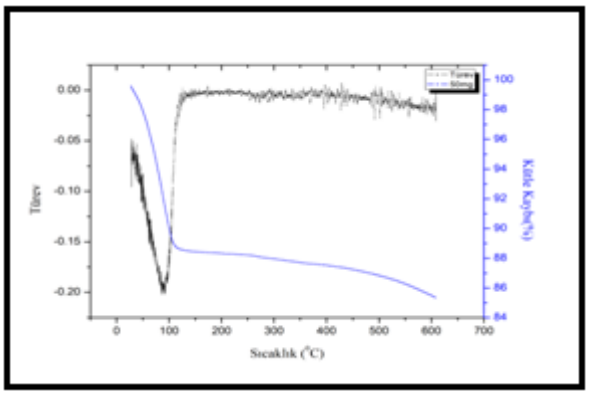
Şekil 3.8 te Na-Bentonitin TGA-DTA eğrileri verilmiştir. Birinci basamak için kütle kaybı sadece kil yüzeyindeki absorbe sudan kaynaklanmaktadır. Bu basamakla ilgili endotermik pik 82 º C de gözlenmiştir. Na-Bentonitte 190 º C ye kadar gözlenen yüzey gözeneklerinde kimyasal olarak bağlı su ile ilgili ekzotermik basamak kararlıdır. Basamakta herhangi bir değişim olmaması kil yüzeyinin Na zenginleştirme ile oldukça kararlı olduğu söylene bilir. 200 ºC den sonra beklenen üçüncü ekzotermik basamakta oldukça kararlıdır. Bu sonuç tabakalar arası metal katyonlara bağlı suyun dehidratasyonunun oldukça düşük olduğunu gösterir. Basamağın kararlılığı, kalsiyum bentonite sodyuım zenginleştirme ile sodyum

bentonit elde edildiğinde katyon bölgesindeki iyonik zenginlik yapı suyunun daha kararlı olmasına dayanır.



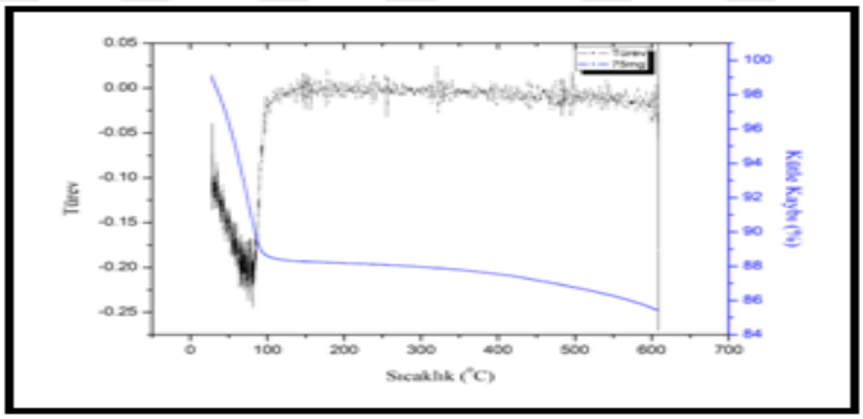
Şekil 3.9. 25 mg PVA/Na-Bentonit TGA-DTA analizi verilmiştir.

Şekil 3.9. da 25 mg PVA/Na-Bentonit kompozitlerinin TGA-DTA eğrileri verilmiştir. Birinci basamak için kütle kaybı sadece kil yüzeyindeki absorbe sudan kaynaklanmaktadır. Bu basamakla ilgili endotermik pik 87 ^{o} C de gözlenmiştir. Kil yüzeyinde polimer kütlesinin oldukça düşük olmasından dolayı, PVA'nın 270 ^{o}C'deki bozunma sıcaklığı [26] ve 220 ^{o}C'deki erime sıcaklığı ve 85 ^{o}C'deki [76] camsı geçiş sıcaklığı ile ilgili net bilgi, alınamamıştır. Bunun yerine ev sahibi malzeme olan kilin yoğun bir dehidratasyon fazı gözlenmektedir. PVA suda çözünen polimer olduğundan, kompozitler sulu süspansiyondan elde edilmiştir. Böylece, saf kilde sadece yüzeyde absorbalanan suyun dışında süspansiyondan kazanılmış ekstra su molekülleri dehidratasyon sürecini arttırmıştır. Bununla birlikte, Sodyum bentonitte gözlenen 82 ^{o}C'de pik, 25 mg PVA yüklü kompozitte yüksek sıcaklığa kaymıştır. PVA zincirlerinde dehidratasyon reaksiyonu (280-310 ^{o}C) oldukça yüksek kütle kayıpları ile görülür (%35) [77]. bu çalışmada ise özellikle 25 mg PVA yüklü kompozitte dehidratasyon bölgesinde düşük kütle kaybı ,polimeriin kil yüzeyinde güçlü etkileşmesini gösterir.



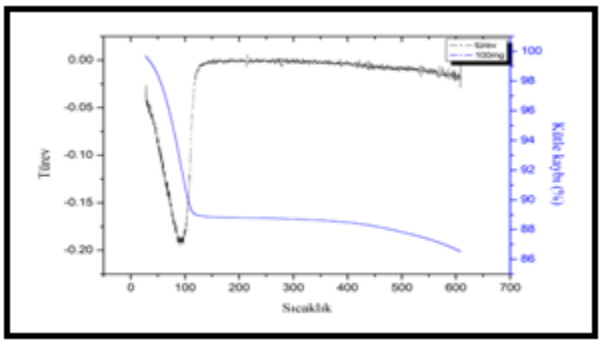
Şekil 3.10.50 mg PVA/Na-Bentonit TGA-DTA analizi verilmiştir.

Şekil 3.10.'da 50 mg PVA/Na-Bentonitin kompozitlerinin TGA-DTA eğrileri verilmiştir. Birinci basamak için kütle kaybı sadece kil yüzeyindeki absorbe sudan kaynaklanmaktadır. Bu basamakla ilgili endotermik pik 91.8 ^{o}C'de gözlemlenmiştir. Kile göre yüksek sıcaklığa kayan endotermik pik yapıda polimerin gözeneklere iyice yerleştiğini gösterir. 270 ^{o}C'de gözlenen PVA'nın bozunma piki, 25 mg PVA içeren kompozite göre, daha belirgindir.



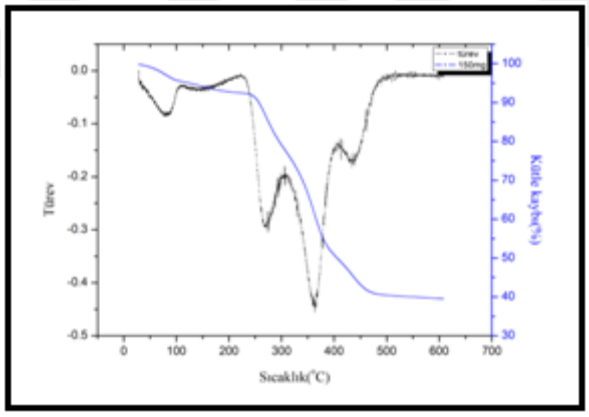
Şekil 3.11.75 mg PVA/Na-Bentonit TGA-DTA analizi verilmiştir.

Şekil 3.11. te 75 mg PVA/Na-Bentonitin kompozitlerinin TGA-DTA eğrileri verilmiştir. Birinci basamak için kütle kaybı sadece kil yüzeyindeki absorbe sudan kaynaklanmaktadır. Bu basamakla ilgili endotermik pik 81 ^{o}C'de gözlenmiştir. Bu kompozitte gözlenen endotermik pik sodyum bentonit değerine yakındır. Bu gözlem PVA'nın gözeneklerden cok yüzeyde topaklanmaya maruz kaldığını gösterir. Dehidratasyon bölgesinde PVA'nın bozunma piki hafif bir şekilde belirginleşir. Bu bölge için kütle kaybı tüm kopozitler içinde enyüksek değerdedir (Şekil 3.11.).



Şekil 3.12. 100 mg PVA/Na-Bentonit TGA-DTA analizi verilmiştir.

Şekil 3.12. de 100 mg PVA/Na-Bentonitin kompozitlerinin TGA-DTA eğrileri verilmiştir. Birinci basamak için kütle kaybı sadece kil yüzeyindeki absorbe sudan kaynaklanmaktadır. Bu basamakla ilgili endotermik, pik 91.74 ^{o}C'de gözlemlenmiştir. Bu kompozitte de yüksek sıcaklık değerine kayan endotermik pik hem solüsyondan kazanılan su moleküllerini hem de polimeri işaret eder. Bu bölge için kütle kaybı, sodium bentonite göre yüksektir.



Şekil 3.13.150 mg PVA/Na-Bentonit TGA-DTA analizi verilmiştir.

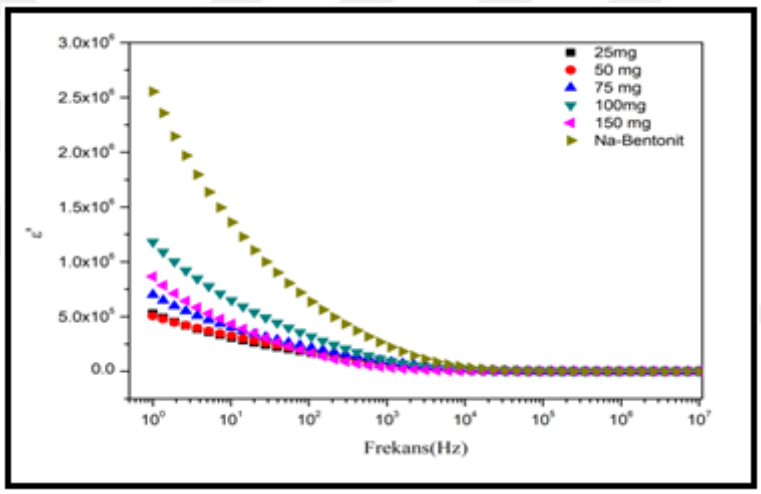
Şekil 3.13. de 150 mg PVA/Na-Bentonitin kompozitlerinin TGA-DTA eğrileri verilmiştir. Birinci basamak için kütle kaybı sadece kil yüzeyindeki absorbe sudan kaynaklanmaktadır. Bu basamakla ilgili endotermik pik 79.97 ^{o}C de gözlenmiştir. Bu kompozit için yüksek PVA kütlesi PVA'nın 270 ^{o}C deki PVA bozunma piki ile 365 ve 438 ^{o}C de gözlenen pikler karbonize kalıntıların yapıdan uzaklaşmasını temsil eder [78][79]. Bu gözlem, polimerin kil yüzeyinde varlığını ve topaklanmasını destekler.

polimer zincirlerinin mobilitesindeki düşük çarpışma reaksiyonları ve zincir transfer reaksiyonlarındaki düşüşe neden olur [77]. Böylece düşük kütleli PVA yüklü killerde düşük dehidratasyon sıcaklığı ve düşük kütle kaybı beklenir.

Sonuç olarak, 25 mg PVA yüklü kompozitte düşük kütle kaybı, polimerin gözeneklere yerleşimini ve PVA'nın kile yüklenme oranının artması ile de polimerin kil yüzeyinde topaklanması, kil yüzeyinde dehidratasyonu arttırdığı söylenir.

3.5. Dielektrik bulgular

Şekil 3.14'te saf Bentonit ve PVA-Na-Bentonit kompozit filmlerin dielektrik permitivitelerinin frekansa göre değişim grafiği görülmektedir.



Şekil 3.14. Saf Bentonit ve PVA-Na-Bentonit kompozit filmlerin dielektrik permitivitelerinin frekansa göre değişimi.

Şekil 3.14. de Na-bentonit ve PVA-Na-Bentonit kompozit filmlerin dielektrik permitivitelerinin (ε′) frekansa göre değişimi verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, düşük frekans bölgesinde, permitivite değerleri tüm kompozitlerde sodyum bentonit permitivite değerine göre düşük değerler almıştır. Kil ve kil minerlallerinde (örneğin, bentonit, montmorillonit), tetrahedral tabaka ve oktahedral tabakalar elektrostatik olarak dengededir.dielektrik sabitlere elektronik polarizasyondan gelecek katkı oldukça düşüktür. İyonik katkı ise sadece katyon bolgesi zenginleştirilmiş (katyon değişimi yapılmış) killerde sınırlı düzeydedir. Düşük frekans bölgesinde gözlenen yüksek dielektrik sabitin kökeni, elektrot polarizasyonunu etkileyen kilin su içeriğinden kaynaklanır [80]. Kilin su içeriği, düşük katkılarla da olsa tüm frekans

bölgesinde etkindir [81]. Kilin tabalar 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 [82]. Böylece, bu çalışmada gözlenen PVA'nın yüklenmesi ile 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.

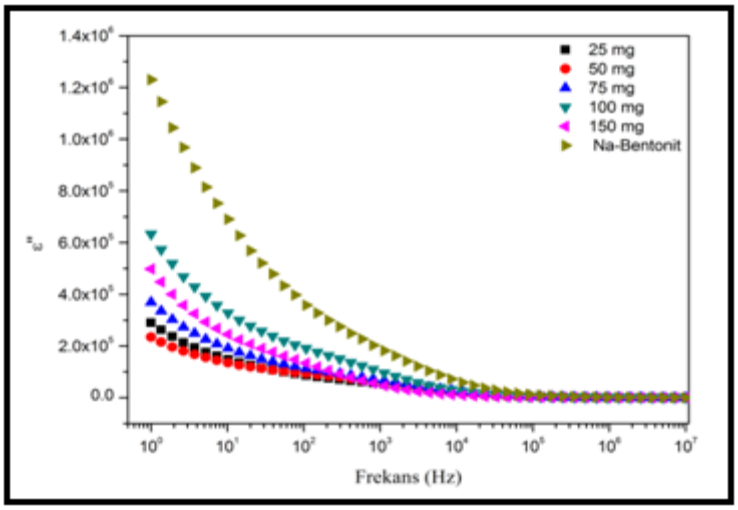
Doğal olarak, kendi depositinde kalsiyum bentonit olarak bulunan Milos kiline sodyum zengileştirme işlemi yapılması düşük şişme kabiliyetli kile yüksek şişme kapasitesi sağlamıştır. Tabakalar arasında değerlik durumuna bağlı olarak bentonit kilinin şişme kapasitesinden sorumlu olan değişebilir katyonlar (Na^{+}, Ca^{++} ve Mg^{++}) yerleştirilir. Sodyum bentonit kuru ağırlığının yüzde yüzüne şişebilirken, kalsiyum ve magnezyum varlığı düşük şişme kapasitesine yol açar [81]. Bu nedenle, kompozitlerin su içeren süspansiyonlarda hazırlanmasına rağmen, yüksek dielektrik sabit göstermesi beklentisinin tersine düşük değerlere ulaşması PVA'nın yüzeyde yerleşik su moleküllerinin hareketini sınırlamasıdır. Böylece istenmeyen elektrot polarizasyon etkisi azaltılmış ve yüksek dielektrik sabitli kile göre düşük dielektrik sabitli kompozite ulaşılmıştır.

Polimer-kil etkileşmesinin düşük polimer katkısında yüksek olmasının izleri kızılöteis çalışmalarında da gözlenmiştir. Özellikle PVA'nın 2981 cm^{-1}'de gözlenen CH titreşim piklerinde düşük katkılarda yayvanlaşma belirgindir. 3400 cm^{-1} civarı gözlenen yüzey suyu ile ilişkili OH titreşim pikleri PVA'nın yüksek katkı oranlarında düşük dalga sayısına kaymaktadır. Bu nedenle PVA'nın yüzeyde geniş bir etkileşmeden ziyade, kendi üzerine topaklanması önerilmiştir. Bu durum kil yüzeyinde yüzey suyunun dipol oryantasyonunu etkileyemez. Termal analizde de bu durumu destekleyen gözlemler mevcuttur. Özellikle 25 mg PVA katkılı kompozitte en düşük kütle kaybı gözlenmiştir. Düşük kütleli yükleme oranlarında düşük kütle kayıpları ve endotermik pikin yüksek sıcaklıklara kayması, polimerin kil yüzeyi ile yeteri mertebe de etkileştiğini gösterir.

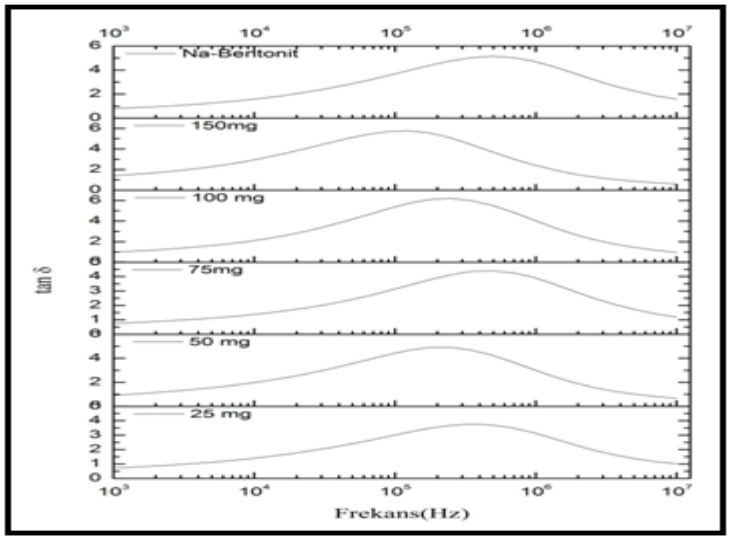
Şekil 3.2.12 de dielektrik kayıbın (ε'') frekansla değişimi verilmiştir. Burada, dielektrik kayıp, uygulanan alternatif elektrik alanda malzeme üzerinde alan boyunca

yönelen dipollerin alanın yön değişimine cevap verememesi olarak karşımıza çıkan enerji kaybını temsil eder. Benzer davranış, permitvite değerlerinde olduğu gibidir.

PVA'nın düşük katkı oranlarında düşük kayıplar gözlenmiştir. 150 mg PVA katkılı örnek, dielektrik kayıp için monoton azalışa uygun cevap verememiştir. Yine bu anormal davranış, yüksek katkı oranında PVA'nın kil yüzeyindeki topaklanmasına bağlanabilir.



Şekil 3.15.PVA/Na-Bentonit kompozitin dielektrik kayıp (ε′′) frekansa bağlı değişimi.



Şekil 3.16.PVA/Na-Bentonit kompozitlerinin dielekrtik kayıp faktörü (tanδ) grafiği.

Şekil 3.16. da Na-Bentonit ve PVA/Na-Bentonit kompozitlerinin dielektrik kayıp faktörü(tanδ) grafiği verilmiştir. Şekil 3.16. da 75 mg katkılı kompozit dışında diğer

tüm kompozitlerde relaksasyon frekansının düşük frekansa kaydığı görülmektedir. Relaksasyon pikinin düşük frekans bölgesine kayması elektrot polarizasyon etkisinin azaldığını gösterir ayrıca kompozitlerde polimer zincirinin mobilitesi azalacağından segment polarizasyonunun düşmesi düşük relaksasyon piklerini doğurur [80][83]. Bu çalışmada su kütlesinin azalmasından çok tersine kompozitlerin sulu süspansiyonlarda hazırlanmasının neticesinde yapıda fazlalık su bulunur. Bu durum özellikle Na-Bentonit yüzeyinde elektriksel çirf tabaka (EDL) oluşmasına neden olur. Bunun tersine hem düşük dielektrik sabitli kompozitlerin üretilmesi hemde relaksasyon piklerinin düşük frekans bölgesine kayması yapıdan sanki suyun uzaklaştığı gibi yorumlana bilir. Aksine yukarda belirtildiği gibi tüm kompozitler sulu solisyonlarda üretilmiştir. Böylece relaksasyon piklerinin düşük frekans bölgesine kayması aslında suyun varlığının azalmasından çok elektrot polarizasyonunun kökeni olan yüzeydeki su moleküllerinin oryantasyonunun polimer varlığı ile sınırladırılmış olmasıdır. Ayrıca polimer kil arasındaki bu etkileşmenin sonucu olarak polimer moleküllerinin segmental hareketi de engellenmiştir. En düşük relaksasyon piki 150 gr katkılı PVA kompozitinde gözlenmiştir(126 KHz).75 mg PVA katkılı kompozitte ise relaksasyon pikinin kilin relaksasyon piki ile aynı değeri vermesi bu katkı oranında polimerin kil yüzeyinde topaklanmasına atfedilmiştir.

Sonuç olarak PVA karkılı kompozitlerde beklendiği şekli ile polimer moleküllerinin kil yüzeyinde su moleküllerinin dipol oryanyasyonunu etkilediği gözlenmiştir. Bunun sonucunda elektrot polarizasyon etkisi azaltılarak kompozitlerde düşük dielektrik sabit elde edilmiştir.

4.SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, PVA katkılı Na-Bentonit kompozitlerin yapısal ve dielektrik özellikleri incelenmiştir. Düşük frekans bölgesinde(<kHz) yüksek dielektrik sabite sahip kilin polimer yüklenmesi ile dielektrik sabit değerlerinin düşürülmesi hedeflenmiştir. Mikro elektronikte dielektrik bileşen olarak kullanılan yapılar genelde düşük dielektrik sabitli polimerler olarak seçilir. Polimerlerin yüksek çalışma sıcaklığında verimleri düştüğünden ya termal dayanımları yükseltilmeli yada polimerler yerine termal dayanımı yüksek dielektrik sabiti düşük kompozitler kullanıla bilir. Böylece bu çalışmada da yüksek dielektrik sabitli ve yüksek termal dayanıma sahip kilin dielektrik sabiti düşürülmüştür. Çalışmada kil esaslı kompozit seçilmesinin nedeni kil esaslı kompozitlerin granül veya toz halinde kolay işlenebilir olmasıdır. Bu halleri ile kolay kalıplanabilir ve şekillenebilirler.

Bu çalışmada üretilen kompozitler de asıl ilgi dielektrik özelliklerde olsada PVA kil arasındaki etkileşmenin anlaşılması ve dielektrik özelliklerin aydınlatılabilmesi için özcelikle kompozitlerin yapısal ve termal analizi gerçekleştirilmiştir. Infraled stektroskopisi çalışmaları ile polimer ve kilin karakteristik titreşim pikleri incelenilerek polimer arasındaki etkileşim mekanızması açıklanmaya çalışılmıştır. Na-Bentonitin 3620 cm^{-1} de gözlenen yapısal hidroksil grubunun titreşim pikinde herhangi bir değişim gözlenmemesi polimerin kil tabakaları arasına giremediğini gösterir. Böylece polimer ve kil arasındaki etkileşme için bir zayıf etkileşme olarak yüzey absorbsiyonuna bakmak yeterli olacaktır. Bunun için kilin yüzey suyu ile polimerin C-H pikleri ve O-H(hidroksil) pikleri incelenmiştir. 3400 cm^{-1} de gözlenen absorblanan suyun H-O-H bağlarının titreşim piklerinin düşük dalga sayılarına kayması PVA kil etkileşmesinin önemli bir göstergesidir. Tüm kompozitlerde bu pik yayvanlaşmıştır. Yüzey etkileşmesinin diğer bir izi olan Na-Bentonirin tetrahedral tabakasındaki yüklenen PVA oranının artması ile yüksek dalga sayısına kaymıştır. 2900 cm^{-1} civarında gözlenen PVA nın CH_2 gerilme pikleri polimerin kil ile etkileşmesi sonucunda yayvanlaşmıştır. 2981 cm^{-1} civarında gözlenen CH gerilme pikleri artan kütleye bağlı olarak yayvanlaşmıştır. 1446 cm^{-1} gözlenen pik kalsit

kaynaklı safsızlıkları gösterir. Bu gözlem Na-Bentonitin ham hali ile Ca-Bentonit olduğu pekiştirir. Böylece PVA ile Na-Bentonit arasındaki etkileşmenin tamamen kil yüzeyinde olduğu sonucuna varılır.

Polimer kil arasındaki etkileşmenin polimerin kil yüzetine absorbsiyonu şeklinde olduğu bilgisi X-ışını kırınım çalışmalarıyla da desteklenmiştir. Na-Bentonitin bazal düzlemlerde düzlemler arası mesafe 1.27nm olarak belirlenmiştir. Kilin ham hali olan Ca-Bentonit için 1.5nm olarak belirlenen bazal düzlem mesafesinin Na zenginleştirmesi ile 1.27nm'ye düşmesi katyon bölgesinde Na iyonlarının artışı sonucu kilin tabakaları üzerindeki çekiçi kuvvetin artmasından kaynaklanır. PVA/Na-Bentonit kompozitlerde düzlemler arası mesafe yüksek PVA katkı oranlarında (100 ve 150 mg) hafifce düşmüştür. Bunun nedeni kil yüzetine absorblanan PVA ile tetrahedral yüzeylerdeki negatif yük artışıdır. Böylece tüm kompozitlerde kilin tabakaları arasına giremediği (interkalasyon) söylenir. Dolayısı ile etkileşme kil yüzeyindedir.

PVA/Na-Bentonit termal davranışı incelendiğinde kütle kayıp seviyeleri ve endotermik pik sıcaklıklarından PVA kütle oranının artması ile yüzey etkileşmelerinin arttığı gözlemlenmiştir. 25mg PVA yüklü kompozitte düşük lütle kaybı polimerin kil gözeneklerine yerleşimini ve böylece yüzey suyunun dehidratasyonunun engellendiği düşünülmektedir. Kompozitlerde PVA kütle oranının artması ile polimer moleküllerinde topaklanma oluştuğu ve böylece kil yüzeyinde lokal dehidratasyonun varlığından söz edilmiştir.

Tüm bu gözlemler sonucunda PVA nın Na-Bentonit yüzeyine adsobsiyonu kompozitlerde permitivite değerlerinin düşmesine neden olmuştur. Düşük frekans bölgesinde Na-Bentonit için yüksek permitiviteden sorumlu olan su molekülllerinin dipol yönelimleri PVA varlığı ile sınırlandırılıştır. Elektrot polarizasyonun kaynağı olan su moleküllerinde sınırlandırılmış dipole etkisinin yanı sıra polimerin polar gruplarında da dipol yönelimleri azalmıştır. Özellikle düşük PVA yüklü kompozitlerde kil yüzeyi ile etkin etkileşme dielektrik permitivitede (5 kat) Na-Bentonit değerine nazaran ciddi düşüşlere neden olmuştur. Artan polimer kütlesi ile polimer moleküllerinin kendi üzerine topaklanması yüksek PVA oranlarında dielektrik permitivitedeki düşüşü sınırlandırmıştır. Benzer sonuçlar kayıp faktöründe

de gözlenmiştir. PVA yüklenmesi ile kompozitlerde relaksasyon piklerinin düşük frekansa kaydığı gözlenmiştir. Yine bu gözlem elektrot polarizasyon etkisinin kil yüzeyinde polimer varlığı ile oldukça düşürüldüğünü teyit eder.

Sonuç olarak bu çalışmanın asıl hedefi olan kilin dielektrik sabitlerinin düşürülmesi kil yüzeyinde PVA adsobsiyonu ile sağlanmıştır.bu çalışma ile elde edilen bulgular ışığında su seven yapıdaki(hidrofilik) hem PVA hemde Polietilenglikol(PEG) polimerlerinin hem Na-Bentonit hemde organo bentonit yüzeyleri üzerine adsobsiyonu ile elde edilecek kompozitlerin dielektrik çalışmalarına devam edilecektir. Bunun için yapıdan yüzey suyu uzaklaştırılmış killer kullanılacaktır.

Bu çalışmada elde edilen bulgular 17. Ulusal Kil Sempozyumunda sunulmuştur.

KAYNAKLAR

[1] Bergaya F., Lagaly G.,Developments in Clay Science 5, PO Box 211 (Eds.)-Elsevier, 2013.

[2] Güven O., Farklı Bentonit Tipleri ile Stiren Bütil Akrilat Esaslı Nanokompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu,yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Istanbul,2010.

[3] Dubacq B., Vidal O., De Andrade, Dehydration of dioctahedral aluminous phyllosilicates: thermodynamic modelling and implications for thermobarometric estimates. *Contrib. Mineral. Petrol*., 2010. **159**, 159–174.

[4] Van Olphen, H.,Thermodynamics of interlayer adsorption of water in clays. I. Sodium vermiculite, *J. Colloid Sci.,* 1965, **20**, 822–837.

[5] Vieillard, P., Blanc P.,Fialips C.I., Gailhanou H., Gaboreau S., Hydration thermodynamics of the SWy-1 montmorillonite saturated with alkali and alkaline-earth cations: a predictive model, *Geochim. Cosmochim. Acta* , 2011, **75**, 5664–5685.

[6] Vanselow A.P., The utilization of the base-exchange reaction for the determination of activity coefficients in mixed electrolytes, *J. Am. Chem. Soc*., 1932, **54**, 1307–1311.

[7] Gaines G.L., Thomas H.C.,. Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 714–718.

[8] Sposito G., Holtzclaw K.M., Johnston C.T., Le Vesque C.S., Thermodynamics of sodiumcopper exchange on Wyoming bentonite at 298 *K., Soil Sci. Soc. Am. J,* 1981, **45**, 1079–1084.

[9] Tournassat C., Bizi M., Braibant G., Crouzet C., Influence of montmorillonite tactoid size on Na-Ca cation exchange reactions, *J. Colloid Interface Sci*, 2011, **15**, 443–454.

[10] McBride M.B., 1994. Environmental Chemistry of Soils. Oxford University Press, New York

[11] Macey H.H., Clay-water relationship and the internal mechanisms of drying, *Trans. Br. Ceram. Soc*., 1942, **41**, 73–121.

[12] Mesri G., Olson R.E., Mechanisms controlling the permeability of clays, *Clays Clay Miner*., 1971, **19**, 151–158.

[13] Mitchell J.K., Madsen F.T., 1987. Chemical effects on clay hydraulic conductivity. In: Geotechnical Practice for Waste Disposal ´87, ASCE, New York, pp. 87–116 Geotechnical Special Pub. No. 13.

[14] Quigley, R.M., Yanful, E.K., Fernandez, F., 1987. Ion transfer by diffusion through clay barriers. In: Woods, R.D. (Ed.), Geotechnical Practice for Waste Disposal 87. ASCE, New York, pp. 137–158. Geotechnical Special Publication No. 13.

[15] Yılmaz, G., Kazancı, B. Haberleşme Kablolarında Kullanılan PVC'nin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. T.F.D. 14. Ulusal Fizik Kongresi, 1993, 25-27 Ekim, Lefkoşa, KKTC, Türkiye.

[16] Broderick, G.P., Daniel, D.E., Stabilizing compacted clay against chemical attack. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* , 1990. ASCE **116 (10),** 1549–1567.

[17] Wagner, J.-F., Egloffstein, Th., 1990. Advective and/or diffusive transport of heavy metals in clay liners. In: Proceedings of the 6th International Congress of the International Association of Engineering Geologists, Amsterdam, vol. 2, Balkema, Rotterdam, pp. 1483–1490.

[18] Shackelford, C.D., Daniel, D.E., 1991. Diffusion in saturated soil. I: background. J. Geotech. Eng. 117, 467–484.

[19] Wagner, J.-F., Retention of heavy metals from blast-furnace dedusting sludges by a clayey subsoil. *Water Air Soil Pollut*, 1991. **57–58**, 351–357.

[20] Wagner, J.-F., 1992. Verlagerung und Festlegung von Schwermetallen in tonigen Deponieabdichtungen: Ein Vergleich von Labor- und Gela ¨ndestudien. Schriftenreihe Angewandte Geologie Karlsruhe Karlsruhe Band 22, 246 pp

[21] Gmira, A., Zabat, M., Pellenq, R.J.-M., Van Damme, H., Microscopic physical basis of the poromechanical behavior of cement-based materials. *Mater. Struct. Concrete Sci. Eng*, 2004, **37**, 3–14.

[22] Pellenq, R.J.-M., Van Damme, H., Why does concrete set? The nature of cohesion forces in hardened cement-based materials. *MRS Bull*, 2004, **29**, 319–32

[23] Pellenq, R.J.-M., Lequeux, N., Van Damme, H., Engineering the bonding scheme in CSH: the iono-covalent framework. *Cement Concrete Res*, 2008, **38**, 159–174.

[24] Kösem G., Farklı oksit polimer kompozitlerinin yapısal ve dielektrik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi ,Marmara Üniversitesi, fen bilimleri enstitüsü, İstanbul, 2016, 432974

[25] Baysal, B. (1981) Polimer Kimyası, 1. Baskı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye.

[26] Pulwar R., Flexible Sericin/Polyvinyl Alcohol/Clay Blend Films, *Fibers and Polymers* 2015, Vol.**16**, No.4, 761-768.

[27] Sengwa R.J., Choudhary S., Sankhla S., Dielectric spectroscopy of hydrophilic polymers–montmorillonite clay nanocomposite aqueous colloidal suspension, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects,* **2009**,336 79–87.

[28] Mangiacapra P., Raimondo M., Tammaro L., Vittoria V., Malinconico M., Laurienzo P.,Nanometric dispersion of a Mg/Al layered double hydroxide into a chemically modified polycaprolactone, Biomacromolecules , 2007, **8**, 773–779.

[29] Hasani-Sadrabadi M.M., Emami S.H., Ghaffarian R., Moaddel H., Nanocomposite membranes made from sulfonated poly(ether ether ketone) and montmorillonite clay for fuel cell applications, *Energy Fuel* , 2008**, 22**, 2539–2542.

[30] Manias E., Touny A., Wu L., Strawhecker K., Lu B., Chung T.C., Polypropylene/montmorillonite nanocomposites, *Review of the synthetic routes and materials properties. Chem. Mater*, 2001, **13**, 3516–3523.

[31] Vaia R.A., Vasudevan S., Krawiec W., Scanlon L.G., Giannelis E.P., New polymer electrolyte nanocomposites: melt intercalation of poly(ethylene oxide) in mica-type silicates, *Adv. Mater*, 1995,**7**, 154–156.

[32] Giannelis E.P., Polymer layered silicate nanocomposites, *Adv. Mater*., 1996, **8**, 29–35.

[33] Ganguly A., Bhowmick A.K., Effect of polar modification on morphology and properties of styrene-(ethylene-co-butylene)-s tyrene triblock copolymer and its montmorillonite claybased nanocomposites, *J. Mater. Sci.* , 2009, **44**, 903–918.

[34] Park H.M., Liang X.M., Mohanty A.K., Misra M., Drzal L.T., Effect of compatibilizer on nanostructure of the biodegradable cellulose acetate/organoclay nanocomposites, *Macromolecules*, 2004, **37**, 9076–9082.

[35] Hoffmann B., Dietrich C., Thomann R., Friedrich C., Mulhaupt R., Morphology and rheology of polystyrene nanocomposites based upon organoclay, *Macromol. Rapid Commun*, 2000, **21**, 57–61

[36] Di Gianni A., Colucci G., Priola A., Conzatti L., Alessi M., Stagnaro P., Exfoliated/ intercalated rubber/organo-montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization, *Macromol. Mater. Eng*., 2009, **294**, 705–710.

[37]Özcan E., PMMA-Baryum stronsiyum titanyum oksit katkili kompozitlerin yapisal ve dielektrik özelliklerinin özellikleri,Yüksek lisans tezi,Marmara Üniversitesi, Istanbul ,2016,432975.

[38] Xia H., Zhang C., Wang Q., Study On Ultrasonic Indıced Encapsulating Emulsion Polymerization In The Presence Of Nanoparticles, *Journal Of Applied Polymer Science*, 2001,**80**, 1130-1139.

[39] Mohammad R. Ka.**,**Thermal Behavior with Mechanical Property of Fluorinated Silane Functionalized Superhydrophobic Pullulan/Poly(vinyl alcohol) Blends by Electrospinning Method, *Journal of Nanomaterials* ,2011,**37**, 336

[40] Mahmoud I. Abdou, Evaluation of Egyptian bentonite and nano-bentonite as drilling mud, *Egyptian Journal of Petroleum* ,June 2013, **22,**(1):53–59 ·

[41] Skoog D.A.Principles of Instrumental Analysis, *1981, D.M. West, II. Ed.*

[42] Simultaneous crystallization and decomposition of PVA/MMTcomposites during non-isothermal processChengpeng Lia, *Thermochimica Acta 618* (2015) 26–35

[43] Polimerlerde Camsı Geçiş Sıcaklığı (Tg) ve Erime Sıcaklığı (Tm)**,** http://fforkliftt.blogspot.com/2016/12/polimerlerde-camsı-gecis-scaklg-tg-ve.html**, (**Ziyaret tarihi 26 Şubat 2019)

[44] Islam S., Rahaman S., Yeum J., Electrospun novel super-absorbent based onpolysaccharide–polyvinyl alcohol–montmorillonite claynanocomposites, Carbohydrate Polymers, 2015, 115, 69–77

[45] HaThuc C.N., Cao H.T., Nguyen D.M., Tran M.A., Preparation and Characterization of Polyurethane Nanocomposites Using Vietnamese Montmorillonite Modified by Polyol Surfactant, *Journal of Nanomaterials,2014, Article ID 302735, 11 pages*

[46] Ji H. M.,Lee H. W. , Karim M. R., Cheong W., Electrospinning and characterization of mediummolecular-weight poly(vinyl alcohol)/high-molecular-weight poly(vinyl alcohol)/montmorillonite nanofibers, *Colloid Polym Sci*, 2009, **287**,751–758

[47] Sabaa M. W.,Synthesis, characterization and application of biodegradable crosslinked carboxymethyl chitosan/poly(vinyl alcohol) clay nanocomposites, *Materials Science and Engineering* ,2015, **56**,363–373

[48] Pellenq, R.J.-M., Lequeux, N., Van Damme, H., 2008. Engineering the bonding scheme in CSH: the iono-covalent framework. Cement Concrete Res. 38, 159–174.

[49] Reddy A. B., Manjula B., Jayaramudu1 T., Sadiku E. R., Fluorouracil Loaded Chitosan–PVA/Na+MMT Nanocomposite Films for Drug Release and Antimicrobial Activity, *Nano-Micro Lett.* ,2016, **8(3)**, 260–269

[50] Lai J. , Rahman R., Hamdan S., Liew F. K., Rahman M., Hossen F., Impact of nanoclay on physicomechanical and thermal analysis of polyvinyl alcohol/fumed silica/clay nanocomposites, *J. APPL. POLYM. SCI.*, 2015, DOI: 10.1002/APP.41843

[51] J. Liu , W.-J. Boo , A. Clearfield, H.-J. Sue , Intercalation and Exfoliation: A Review on Morphology of Polymer Nanocomposites Reinforced by Inorganic Layer Structure, 2007, *Materials and Manufacturing Processes*, **21:2,** 143-151

[52] Lee H. W., Karim M.R., Ji H.M., Choi J. H., Electrospinning Fabrication and Characterization of Poly(vinyl alcohol)/Montmorillonite Nanofiber Mats, *Journal of Applied Polymer Science* ,DOI 10.1002/ap

[53] Kaya A. U. Guner S. Esmer K. J. Appl. Polym. Science Chem. 2014; 39907.

[54] Gmira, A., Zabat, M., Pellenq, R.J.-M., Van Damme, H., Microscopic physical basis of the poromechanical behavior of cement-based materials. *Mater. Struct. Concrete Sci. Eng*. 2004. **37**, 3–14.

[55] Yang J.P., Yang G., Xu G. , Yun Fu S., Cryogenic mechanical behaviors of MMT/epoxy nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 2007, **67** 2934–2940

[56] Mallakpour S., Madani M., Transparent and thermally stable improved poly (vinyl alcohol)/Cloisite Na+/ZnO hybrid nanocomposite films: Fabrication, morphology and surface properties, 2012, *Progress in Organic Coatings*, **74**, 520– 525

[57] Samer S. Ali, Tang X., Alavi S., Faubion J., Structure and Physical Properties of Starch/Poly Vinyl Alcohol/Sodium Montmorillonite Nanocomposite Films, *J. Agric. Food Chem*. 2011, **59**, 12384–12395

[58] Zhang, Y., Zhang, Y., Zhang, H., Liu, J.,. Preparation and flame resistance of hydrotalcite/ epoxy nanocomposites containing red phosphorous, *Adv. Mater. Res.* , 2011,**194–196**, 1460–1463.

[59] Li, Q., Xue, Q., Hao, L., Gao, X., Zheng, Q., Large Dielectric Constant Of The Chemically Functionalized Carbon Nanotube/Polymer Composites. *Composites Science AndTechnology*,2008,**68**,2290-2296.

[60] Allison P.G., Moser R.D., Chandler M.Q., Caminero-Rodriguez J.A., Mechanical, Thermal, and Microstructural Analysis of Polyvinyl Alcohol/Montmorillonite Nanocomposites, *Journal of Nanomaterials*, 2015, Volume 2015, Article ID 291248, 9 pages

[61] Chan W. C. , Cheng C. W., Mass transport process for adsorption of metal ions onto a new type adsorbent poly(vinyl alcohol)(PVA)/peat/clay composite bead, *J Polym Res*, 2012, **19**,9964

[62] Park J. H. , Karim M. R., Electrospinning fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol)/montmorillonite/silver hybrid nanofibers for antibacterial applications, *Colloid Polym Sci* ,2010, **288**,115–121

[63] Chen, J.F., Wang, Y.H., Guo, F., Wang, X.M., Zheng, C. ,Synthesis of Nanoparticles with Novel Technology: High Gravity Reactive Precipitation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*,2000, **39**, 948-954.

[64] http://merlab.metu.edu.tr/tr/x-isini-floresans-spektometresi, (Ziyaret tarihi: 11 Haziran 2019)

[65] TOYRAN N., Fizyoloji AD,Başkent Üniversitesi Tıp Fakültesi, Temel Tıp Bilimleri Bölümü, Ankara Turkiye Klinikleri J Med Sci. 2008;28(5):704-14)

[66] http://cv.ankara.edu.tr/duzenleme/kisisel/dosyalar/10032015081503.pdf Ziyaret tarihi :11,06.2019

[67] https://www.perkinelmer.com/Content/RelatedMaterials/Brochures/BRO_STA-6000.pdf ziyaret tarihi : 15.06.2019

[68] http://www.waynekerrtest.com/products_detail.php?indexs=4) ziyaret tarihi : 15.06.2019

[69] Chiristidis;G.E. Shott. P.W., Marcopoulos,t.,Origin of the bentonite deposits of eastern milos , *clays and clay minerals*,1995,Vol. **43**,63-77

[70] Bourliva A.,Michailidis K.,SikalidisC. Filippidis.A. Spectroscopic and thermal study of bentonites milos Island, greece,bullenit of the geological society of greece, vol XLVII,2020-2029,2013

[71] Mansur H. S. , Sadahira C. M., Souza A. N., Mansur A.P., FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde, *Materials Science and Engineering C*, 2008,**28** , 539–548

[72] Peppas, N.A., Bures, P., Leobandung, W., Ichikawa, H., Hydrogels in pharmaceutical formulations. Eur. *J. Pharm. Biophar,* 2000, **50**, 27–46.

[73] Matusinovic, Z., Rogosic, M., Sipusic, J., Synthesis and characterization of poly(styrene-comethyl methacrylate)/layered double hydroxide nanocomposites via in situ polymerization, *Polym. Degrad. Stab*, 2009, **94**, 95–101.

[74] Madejova, J. Vibrational Spectroscopy 2003, 31, 1.

[75] Yıldız, A., Genç, Ö. (1993) Enstrümental Analiz, A-64, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, Türkiye.

[76] Guven, N., 1992. Molecular aspects of clay-water interactions. In: Gu ¨ven, N., Pollastro, R.M. (Eds.), Clay-Water Interface and Its Rheological Implications, CMS Workshop Lectures, vol. 4. pp. 1–80.

[77] K. Chrissafis; Thermochimica Acta,523.2011,1-24

[78] Z. Peng, L.X. Kong, S.D. Li, Thermal properties and morphology of a poly(vinyl alcohol)/silica nanocomposite prepared with a self-assembled monolayer technique, *J. Appl. Polym. Sci*., 2005, **96**, 1436–1442.

[79] Z. Peng, L.X. Kong, A thermal degradation mechanism of poly(vinyl alcohol)/silica nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab*.,2007, **92**, 1061–1071.

[80] Kaviratna P. D., Thomas J. P. , Schroeder P. A., Dielectric Properties of Smectite Clays, *J. Phys. Chem Solids* ,1996,**57**. No. 12, pp. 1897-1906

[81] Saltas, V.; Vallianatos, F.; Triantis, Dielectric properties of non-swelling bentonite: The effect of temperature and water saturation, *D. J. Non-Crystalline Solids* ,2008, *354*, 5533.

[82] Wang Y.P., Xiang-Hu G., Wang R.M., Effect of functionalized montmorillonite addition on the thermal properties and ionic conductivity of PVDF–PEG polymer electrolyte, *Reactive & Functional Polymers*, 2008,**68**,1170–1177

[83] Sengwa, R. J.; Sankhla, S.; Choudhary S. , Effect of melt compounding temperature on dielectric relaxation and ionic conduction in PEO–NaClO4–MMT nanocomposite electrolyte,*Lonics,* 2010**,** **16**, 69

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

[1] **Akar Y.**, Tatoğlu E., Kaya A., Polivinilalkol (PVA)Katkılı Na-Bentonitin Yapısal ve Termal özelliklerinin İncelenmesi, *17. Ulusal Kil Sempozyumu,* Jeo fizik müh. Bölümü, Muğla, 04-07 Ekim 2017.

[2] Tatoğlu E., **Akar Y.,** Polimetil Metakrilat (PMMA) Katkılı Na-Bentonitin Yapısal ve Di elektrik özelliklerinin İncelenmesi, *17. Ulusal Kil Sempozyumu,* Jeo fizik müh. Bölümü, Muğla, 04-07 Ekim 2017.

[3] Gözüak F., Tatoğlu E., **Akar Y.,** PBCA Katkılı Na-Bentonitin Yapısal ve Dielektrik özelliklerinin İncelenmesi, *17. Ulusal Kil Sempozyumu,* Jeo fizik müh. Bölümü, Muğla,04-07 Ekim 2017.

ÖZGEÇMİŞ

01.01.1991 yılında Sulakyurt'ta doğdu. İlk, ortave lise öğretimini Çanakkale'de tamamladı. 2009 yılında Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümüne başladı ve 2015 yılında Fizikçi olarak mezun oldu. 2017-2019 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü , Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimini tamamladı.