



## Investigation of structural, thermal and dielectric properties of PVA/Na-Bentonite composites

Yeşim Akar<sup>ID</sup>, Ahmet Uğur Kaya\*<sup>ID</sup>

Department of Physics, Faculty of Arts and Science, Kocaeli University, 41380, Kocaeli, Türkiye

### Highlights:

- PVA/Na-Bentonite composites
- Dipole orientations limited by clay-polymer interaction
- Restriction of the mobility of water molecules adsorbed on clay surfaces and low electrode polarization effect

### Keywords:

- Na-Bentonite,
- PVA,
- structural analysis,
- dielectric,
- electrode polarization

### Article Info:

Research Article

Received: 07.12.2023

Accepted: 14.03.2024

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1401676

### Correspondence:

Author: Ahmet Uğur Kaya  
e-mail: ugurk@kocaeli.edu.tr  
phone: +90 532 704 8644

### Graphical/Tabular Abstract

The reason for the high dielectric constant observed in the low frequency region is due to the water content of the clay (Kaviratna et al., 1996). In this study, Although the composites were prepared in aqueous solution and the loaded polymer had a polar molecule, the interaction between the polymer and the clay reduced the electrode polarization in the low frequency region. In particular, limiting the dipole orientation below the mid-frequency ( $<10^4$ Hz) region causes significant decreases in real permittivity values compared to clay (a). Loss factor ( $\tan\delta$ ) represents the ratio of dielectric loss to real permittivity (b). As a result of the interaction, segmental polarization decreased with the decrease in the mobility of the polymer chains. It was seen in the Figure A that relaxation frequencies shift to lower frequencies with polymer loading.

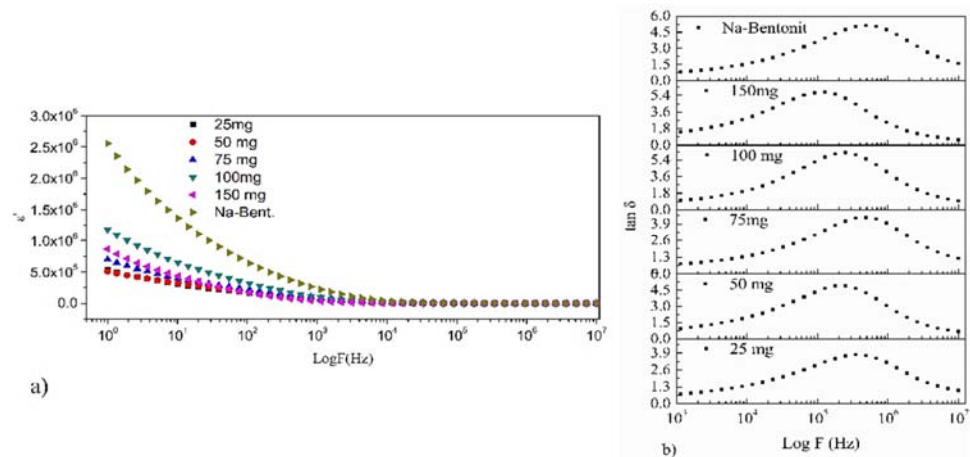


Figure A. Dielectric response of PVA/Na-Bentonite composites

**Purpose:** Materials with low dielectric constant attract attention, especially in microelectronic applications. In this study, Polyvinyl alcohol (PVA)/Sodium-Bentonite (Na-Bent.) composites were prepared by solution mixing method to produce low dielectric constant with respect to Na-Bentonite.

**Theory and Methods:** In the preparation of the composites, the clay was loaded with a maximum of 13% polymer by mass. The structural properties of the composites prepared with the solution mixing technique were investigated by Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) techniques, and their X-ray Florescence spectrometry (XRF). Dielectric properties were determined by Dielectric spectroscopy (DS).

**Results:** From the XRF results, it was observed that there was Ca-Bentonite in the reservoir from which the bentonite was mined (Asbro-Horio, Milos Island, Greece) and that the supplier (Imerys-Türkiye) enriched the Calcium-Bentonite with sodium. XRD and FTIR results show no polymer intercalation into the clay galleries and interaction between PVA and Na-Bentonite is only on the surface of the Na-Bentonite. Interaction between PVA and Na-Bentonite reduce the polymer chain mobility and segmental polarization reduces. Therefore, relaxation frequencies shifted to lower frequencies with increasing polymer ratio in the composites.

**Conclusion:** In the low frequency region, the real permittivity value decreased significantly in composites, reducing the electrode polarization effect compared to Na-Bentonite. As a result, composites with lower dielectric constants with reduced electrode polarization effect compared to Na-bentonite were produced.



## PVA/Na-Bentonit kompozitlerinin yapısal, ve dielektrik özelliklerinin incelenmesi

Yeşim Akar<sup>ID</sup>, Ahmet Uğur Kaya\*<sup>ID</sup>

Kocaeli Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 41380, Kocaeli, Türkiye

### ÖNEÇIKANLAR

- PVA-Na-Bentonit kompozitler
- Polimer-Kil yüzey etkileşmesi ile sınırlanmış dipol yönelimleri
- Kil yüzeyi adsorbe su moleküllerinin hareket kabiliyetinin sınırlanması ve düşük elektrot polarizasyon etkisi

### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 07.12.2023

Kabul: 14.03.2024

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1401676

### Anahtar Kelimeler:

Na-Bentonit,  
PVA,  
yapısal analiz,  
dielektrik,  
elektrot polarizasyon

### ÖZ

Bu çalışmada Polivinilalkol (PVA)/Na-Bentonit kompozitleri hazırlanmıştır. Kompozitler, Na-Bentonite kütlece maksimum yüzde 13 oranında polimer kütlesi eklenerek üretilmiştir. Çözelti karıştırma tekniği ile hazırlanan kompozitlerin yapısal özellikleri X-ışını floresans spektrometresi (XRF), Fourier Dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR) ve X-ışını kırınımı (XRD) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Dielektrik özellikler Dielektrik spektroskopisi (DS) yardımıyla belirlendi. XRF çalışmasından, kil orijininin Yunanistan'ın Milos adasında Asbro-Horio rezervuarından sağlanan Kalsiyum bentonit (Ca-Bentonite) olduğu ve Tedarikçi (Imerys-Türkiye) tarafından kili, sodyum zenginleştirme işlemi ile Na-Bentonit'e dönüştürdüğü anlaşılmıştır. XRD ve FTIR ölçümlerinden PVA'nın Na-Bentonit galerileri arasında yer almak yerine Na-Bentonit yüzeyi ile etkileşime girdiği gözlenmiştir. Polimer ve kil arasındaki bu etkileşim hem polimer zincirlerinin segmental hareketini hem de kil yüzeyindeki hidroksil gruplarının yönelimini sınırlamıştır. Düşük frekans bölgesinde, kompozitlerin dielektrik sabiti (reel kısım) özellikle düşük PVA katkı oranlarında Na-Bentonit'e göre önemli ölçüde azalmıştır. Elektrot polarizasyon etkisi düşük katkılı kompozitlerde oldukça azalmıştır. Düşük boyutlu kapasitif sistemlerde direnç-kapasitans (RC) gecikmesini önlemek için düşük dielektrik sabitli malzeme kullanımı öne çıkmaktadır. Düşük frekans bölgesinde dielektrik sabiti etkileyen önemli faktör elektrot polarizasyon etkisidir. Böylece, bu çalışmada üretilen düşük elektrot polarizasyon etkili kompozitler, bu amaca hizmet edebilir.

## Investigation of structural, thermal and dielectric properties of PVA/Na-Bentonite composites

### HIGHLIGHTS

- PVA/Na-Bentonite composites
- Dipole orientations limited by clay-polymer interaction
- Restriction of the mobility of water molecules adsorbed on clay surfaces and low electrode polarization effect

### Article Info

Research Article

Received: 07.12.2023

Accepted: 14.03.2024

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1401676

### Keywords:

Na-Bentonite,  
PVA,  
structural analysis,  
dielectric,  
electrode polarization

### ABSTRACT

In this study, polyvinyl alcohol (PVA)/Na-Bentonite composites were prepared. In the preparation of composites, a maximum of 13% polymer by mass was loaded into the clay. Structural properties of composites prepared by solution mixing technique were examined using X-ray fluorescence spectrometry (XRF), Fourier Transform infrared spectrometry (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) techniques. Dielectric properties were determined with the help of Dielectric spectroscopy (DS). From the XRF study, it was understood that the origin of the clay was Calcium bentonite (Ca-Bentonite) provided from the Asbro-Horio reservoir on the island of Milos, Greece, and that the Supplier (Imerys-Türkiye) converted the clay into Na-Bentonite through the sodium enrichment process. From XRD and FTIR measurements, it was observed that PVA interacted with the Na-Bentonite surface instead of being located between the Na-Bentonite galleries. This interaction between polymer and clay limited both the segmental movement of the polymer chains and the orientation of the hydroxyl groups on the clay surface. The electrode polarization effect is significantly reduced in composites with low PVA content. In low-dimensional capacitive systems, the use of materials with low dielectric constant comes to the fore to prevent resistance-capacitance (RC delay) delay. The important factor affecting the dielectric constant in the low frequency region is the electrode polarization effect. Thus, the low electrode polarization effect composites produced in this study can serve this purpose.

\*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : ye.akar17@gmail.com, \*ugurk@kocaeli.edu.tr / Tel: +90 532 704 8644

## 1. Giriş (Introduction)

Son yıllarda, polimer-kil kompozitler hem endüstride hem de akademik çalışmalarda büyük ilgi görmektedir. Farklı polimer ve kil kompozitler, çalışma alanlarının çeşitliliği nedeniyle yoğun olarak araştırılmaktadır [1-3]. Bu kompozitlerin mekanik, termal, alev geciktirme, çözücülere karşı direnç ve gaz bariyer özellikleri, birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir [4-6]. Polimer-kil kompozitlerinin elektriksel ve dielektrik özellikleri hem polimer esaslı hem de kil esaslı nanokompozitlerde araştırılmıştır [7-10].

Bentonit kili, kil minerallerinin smektit grubuna ait olup literatürde en çok kullanılan katmanlı silikattır. Bu kil, bir oktahedral tabaka (O)  $Al(O,OH)_6$  birimleriyle, birbirine bağlanan iki boyutlu tetrahedral (T)  $SiO_4$  birimlerinden oluşan mikrometre boyutunda plakalar olarak düzenlenir ve değişen kalınlıktaki bir ara katman boşluğuyla ayrılmış T-O-T katmanları oluşturur. Kil katmanlarının taban düzleminde oksijen atomları altıgen bir ağ oluşturur [11]. Kil minerallerinin adsorbe edilen su içeriği ve şişme özellikleri dielektrik özelliklerini etkiler [12]. Kil minerallerinin dielektrik özellikleri, bağlı su ile kil yüzeyindeki kil parçacıkları arasındaki ara yüzey bölgesi için incelenmiştir [13, 14].

PVA, endüstriyel olarak poli(vinil ester) veya poli(vinil eter)'in sabunlaştırılmasıyla üretilen, iyi kimyasal ve termal stabilizeye sahip suda çözünür bir polimerdir [15]. PVA, biyolojik olarak son derece kararlıdır ve radyasyon içermez. Kolay işlenebilir ve su geçirgenliği yüksektir. PVA çözeltileri, çeşitli şekillerde kullanılabilir. Fiziksel jeller çözelti türlerinden oluşturulabilir [16]. PVA, tıbbi (biyomedikal cihazlar ve ilaç dağıtım sistemleri), elektronik ve elektrokromik cihazlar, membran, kâğıt kaplama, paketleme ve tekstil gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır [17-19].

PVA ve PVA-kil kompozitlerinin dielektrik özellikleri, genelde ana malzeme polimer ve misafir malzeme kil olarak çalışılmıştır [20,21]. Çalışmalarda düşük frekans bölgesindeki yüksek dielektrik sabitinin nedeninin kilin yüksek içeriği olduğu belirtilmiştir [22]. Bu durum elektrot polarizasyonunun önemli bir kaynağıdır. Polimer molekülleri kil tabakaları arasında giren veya yüzeye adsorbe olan suyun yönelimini etkiler [23]. Bu nedenle, elektrot polarizasyon etkisini azaltmak amacı ile PVA moleküllerinin kil yüzey suyu molekülleri ile etkileşmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmada ise PVA misafir (guest) polimer, Na-Bentonit kili ise ev sahibi (host) malzemedir. Elektronik bileşen üretiminde yalıtım malzemelerinde düşük dielektrik sabiti ve metallerle yüksek yapışma özelliği gibi özellikler beklenir [24].

1 g Na-Bentonit içerisine beş farklı küttelede PVA (25-50-75-100-150 mg) ilave edilerek hazırlanan PVA/Na-Bentonit kompozitlerinde polimer-kil yüzey etkileşmelerinin polimerin segmental hareketlerini sınırlaması ve kil yüzeyinde hidroksil gruplarının polarizasyonunun azaltılması hedeflenmiştir. Elektronik bileşenlerde, kararlı elektrot davranışı için düşük elektrot polarizasyon etkisi beklenir [25]. Bu nedenle bu çalışmanın amacı Na-Bentonit göre düşük dielektrik sabitli ve düşük elektrot polarizasyon etkisine sahip kompozitler üretmektir.

## 2. Deneysel Metot (Experimental Method)

### 2.1. Malzemeler ve Hazırlama Teknikleri (Materials and Preparation Techniques)

Na-Bentonit kili, Imerys-Türkiye şirketinin Kara Biga-Çanakale tesislerinden temin edilmiştir. Kilin tane boyutu 66 mikrometreden küçüktür. PVA, yüzde 98 hidrolize ve ortalama molekül ağırlığı 13000-23000 aralığında Aldrich Chemistry şirketinden temin edilmiştir. Çözücü olarak deiyonize su kullanılmıştır. 1g Na-Bentonit

sulu çözeltileri, 20 ml deiyonize su içerisinde 200 devir/min karıştırma hızı ile 1 h boyunca karıştırılarak hazırlandı. Farklı kütlelerde (25,50,75,100 ve 150 mg) PVA çözeltileri de 30 ml deiyonize su içerisinde 200 devir/min karıştırma hızı ile 2 h boyunca karıştırılarak hazırlandı. Beş farklı PVA süspansiyonuna Na-Bentonit süspansiyonlarına eklenerek, çözeltiler elde edilmiştir. Çözeltiler fazladan yıkama işlemine tabi tutulmadan kaba filtre kağıdı (M2) ile süzülerek, 12 h oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kaba filtre kağıdının gözenek çapları yaklaşık 20  $\mu m$ 'dir. Literatürde kompozitlerin çözeltilerden alınma işleminde santrifüj filtre veya azot gazı altında soğuk öğütme işlemleri yapılmıştır [26, 27]. İlk filtreleme işleminden sonra kilin var olan su içeriğinin etkilenmemesi için kompozitler deiyonize su ya da başka bir çözücü ile yıkanmamış ve ısısal kurutma yapılmamıştır. Süspansiyonların süzme işleminde süzülmeden kalan çok az miktarda kil, kompozitlerdeki 1 g kütleye sahip kilin yanında ihmal edilebilir seviyededir. Benzer bir şekilde süzülme kalabilecek polimer için sadece fiziksel gözlem yapılmış ve tüm katkı oranlarında bu kısım sistematik hata olarak kabul edilmiştir.

### 2.2. Malzemelerin Karakterizasyonu (Characterization of materials)

Üretilen kompozitlerin karakterizasyonu için, XRF, FTIR, XRD ve DS kullanılmıştır. XRF analizi Bruker S8 Tiger spektrometresi ile Na-Bentonitin kompozisyonu belirlenmiştir. Burada yanma kaybı (lost of ignition) yüzde 0,042 seviyesindedir. XRF sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Kızılötesi ölçümler, Perkin Elmer Spectrum Two spektrometresi ile (FTIR modu) 1 cm dalga sayısı hassasiyetle 400-4000  $cm^{-1}$  aralığında gerçekleştirilmiştir. KBr (potasyum bromür) pelletlerde ölçüm hassasiyeti için kompozit-KBr oranı % 5 seçilmiştir.

X-ışını kırınım analizleri Bruker D8 Discover 2.2 kW Cu-X,  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$  difraktometresi ile 2 teta değerleri 2-24° arasında 0,02° tarama aralığında gerçekleştirilmiştir. Dielektrik analizler, Novo Control Alpha-A yüksek çözünürlüklü dielektrik, iletkenlik ve empedans analizörü (1Hz-10 MHz) ile oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Dielektrik sabitinin gerçel (reel permittivite,  $\epsilon'$ ) ve sanal (imajiner) kısımları (dielektrik kayıp,  $\epsilon''$ ) kısımları Eş. 1 ve Eş. 2 ile hesaplanır. Burada  $C_0$  vakum kapasitansı,  $C_p$  kapasitans ve  $\tan\delta$  kayıp faktörüdür. Reel kısım ( $\epsilon'$ ) dielektrik malzemede depolanan enerjiyi ve sanal ( $\epsilon''$ ) kısmı, ısıya harcanan dielektrik kaybı temsil eder.

$$\epsilon' = C_p/C_0 \quad (1)$$

$$\epsilon'' = \epsilon' \tan\delta \quad (2)$$

## 3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

XRF analizi ile Na-Bentonitin kompozisyonu belirlenmiştir. Burada yanma kaybı (lost of ignition) yüzde 0,042 seviyesindedir. XRF sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Yüksek kalsiyum oksit içeriği, bentonit kilinin kalsiyum bentonit olduğunun göstergesidir. Kili işleyen Imerys şirketi, kilin temin edildiği kaynak olarak Yunanistan'ın Milos adasını belirtmiştir. Bu adadaki rezervuarlar incelendiğinde Ankeria ve Asbro-Horio rezervuarlarından elde edilen bentonit ile benzer kalsiyum oksit oranları gözlenmiştir [28,29]. Diğer oksit oranları da dikkate alındığında kilin ham halinin Asbro-Horio rezervuarından alınan Ca-bentonit olduğu anlaşılır.

Şekil 1a'da PVA'nın FTIR spektrumu verilmiştir. 3275 $cm^{-1}$ 'de gözlenen zirve, PVA'nın O-H titreşimini temsil eder. 2800-3000  $cm^{-1}$ 'deki bantlar, PVA'nın C-H ve  $CH_2$  gruplarının gerilme titreşimlerini temsil eder [30]. 2940 ve 2908  $cm^{-1}$ 'de gözlenen pikler,  $CH_2$  bağının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimini temsil eder [31]. 1710  $cm^{-1}$

<sup>1</sup>de gözlenen zayıf pik, PVA'nın asetat grubundan kaynaklanan kalıntı karbonil titreşim pikidir. Bu pikteki zayıflığın nedeni PVA'nın yüksek derecede hidrolizlenmesidir [30]. 1656 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik, bağlı suyun deformasyonuna atfedilirken, 1418 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik C-H bükülmesinin titreşimidir [32]. 1326 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen tepe noktası, C-H gerilme titreşimleri için pik noktalarının örtüşmesiyle ilişkilidir [33]. 1142 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik, iki bitişik hidroksil grubu arasında oluşan moleküller arası hidrojen bağıyla ilişkili C-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır [30]. 1086 cm<sup>-1</sup>'deki pik, C-O gerilme titreşimlerini temsil eder. 918 cm<sup>-1</sup> ve 839 cm<sup>-1</sup>'deki pikler CH<sub>2</sub> pozisyonunun ifadesidir.

**Tablo 1.** Na-Bentonitin XRF sonuçları (XRF results of Na-Bentonite)

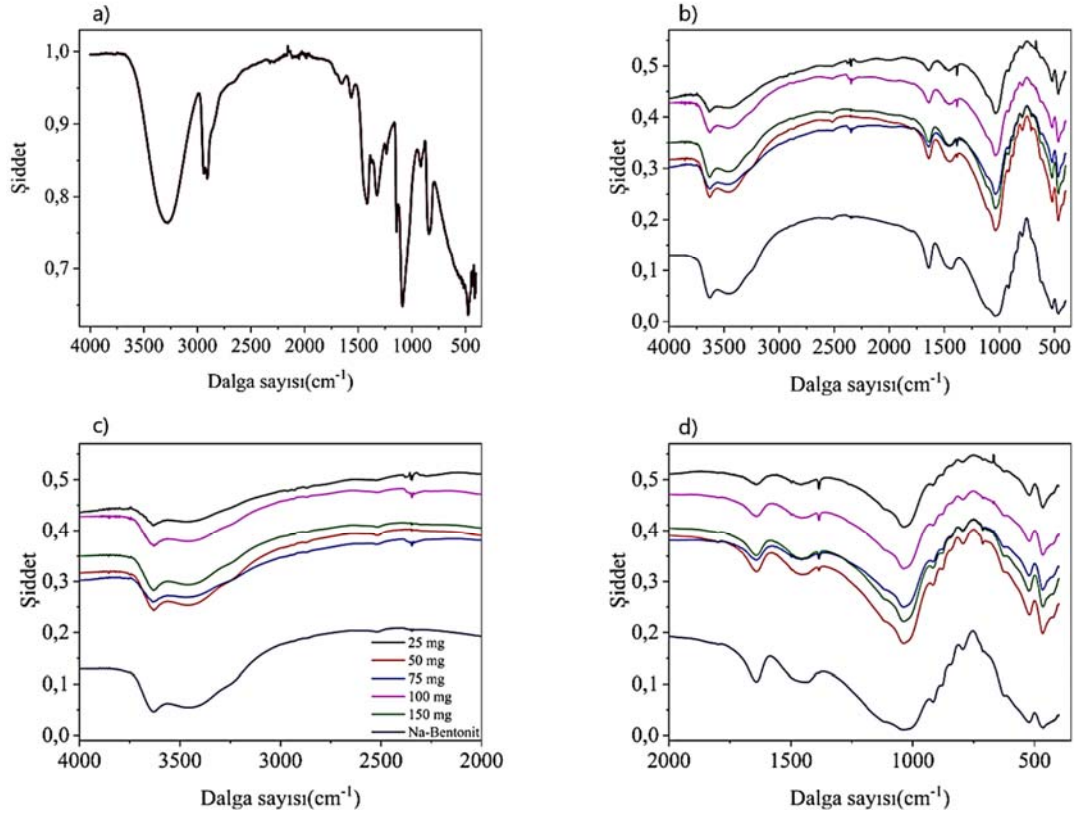
Formül	Konsantrasyon (%)
SiO <sub>2</sub>	58,54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,876
CaO	5,86
Na <sub>2</sub> O	3,61
MgO	3,61
K <sub>2</sub> O	1,04
TiO <sub>2</sub>	0,959
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,757
SO <sub>3</sub>	0,616
BaO <sub>3</sub>	0,063
MnO	0,047
Cl	0,029
ZrO <sub>2</sub>	0,029
SrO	0,022
y.k.(yanma kaybı)	0,042

Şekil 1b'de Na-Bentonit ve PVA/Na-Bentonit kompozitlerin kızıl ötesi (4000-400 cm<sup>-1</sup>) spektrumları verilmiştir.

Na-Bentonitin FTIR spektrumu incelendiğinde, 3632 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenen pik, yapısal sudaki O-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır ve 3465 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik, sırasıyla yapısal ve absorblanan suyun H-O-H bağlarındaki gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1640 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik, absorblanan suyun bükülme titreşimleriyle ilgilidir. 1440 cm<sup>-1</sup>'deki pik, kalsitten (CaCO<sub>3</sub>) kaynaklanan safsızlıkları temsil eder. Bentonit için benzer sonuçlar farklı araştırmacılar tarafından da gözlemlenmiştir ve bu bentonitin çıkarıldığı yatağın, Yunanistan'ın Milos Adası'ndaki Asbro-Horio yatakları olduğunu işaret eder [28,29]. 1112 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik Si-O gerilme titreşimleriyle ilişkilidir. 1039 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik Si-O-Si gerilme titreşimlerini temsil etmektedir [29]. 916 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenen pik Al-Al-OH bükülme titreşimleriyle ilgilidir. 878 ve 845 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pikler sırasıyla Al-Fe-OH ve Al-Mg-OH'nin bükülme titreşimleriyle ilgilidir. 792 cm<sup>-1</sup>'deki pik Si-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanır ve SiO<sub>2</sub> (kuvars) safsızlığını temsil eder. 623 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik Al-O, Si-O düzlem dışı titreşimlerini temsil etmektedir. 516 cm<sup>-1</sup>'deki pik, Si-O-Al bükülme titreşimlerini temsil eder.

Şekil 1c'de Na-Bentonit ve PVA/Na-Bentonit kompozitlerin kızıl ötesi (4000-2000 cm<sup>-1</sup>) spektrumları verilmiştir.

3632cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik yapısal su ile ilgilidir ve kompozitlerde bu pikte herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Böylece PVA'nın kilin yapısal suyu ile etkileşime girmediği ve herhangi bir ara katman oluşmadığı söylenebilir. Kilin yüzey suyunun (3465 cm<sup>-1</sup>) bağlı O-H titreşim pikleri kompozitlerde daha yüksek dalga sayılarına kaymış ve



**Şekil 1.** Saf PVA ve PVA/Na-bentonit kompozitleri FTIR spektrumu a: saf pva b: (4000-400 cm<sup>-1</sup>) c: (4000-2000 cm<sup>-1</sup>) d: (2000-400 cm<sup>-1</sup>) (FTIR spectrum of pure PVA and PVA/Na-bentonite composites a: pure pva b: (4000-400 cm<sup>-1</sup>) c: (4000-2000 cm<sup>-1</sup>) d: (2000-400 cm<sup>-1</sup>)

75 ve 100 mg PVA yüklü kompozitlerde genişlemiştir. PVA'nın 3275  $\text{cm}^{-1}$ 'deki O-H bandı kompozitlerde zayıflamış omuz olarak gözlenmiştir. Bu zayıflamanın nedeni bentonitin silanol grupları ile PVA'nın yüzey hidroksil grupları arasındaki etkileşimlerdir [34]. C-H bantlarının asimetrik ve simetrik titreşimleri için 2940 ve 2908  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler kompozitlerde 2965 ve 2932  $\text{cm}^{-1}$  civarında kaymıştır.

Şekil 1d'de Na-Bentonit ve PVA/Na-Bentonit kompozitlerin kızıl ötesi spektrumları 2000-400  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayıları arasında detaylı incelenmiştir. 1640 ve 1656  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pikler sırasıyla Na-Bentonitin bükülme titreşimi ve PVA'daki bağlı suyun deformasyonudur. Bu pikler, düşük PVA oranlı kompozitlerde yayvanlaşmıştır. Na-Bentonitte kalsit titreşimlerini temsil eden pik (1440  $\text{cm}^{-1}$ ) kompozitlerde yüksek dalga sayılarına kaymıştır. PVA yüklemesi ile parmak izi bölgesinde 878, 845, 792, 623 ve 516  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen piklerde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Sonuç olarak PVA molekülleri bentonit yüzeyi ile etkileşime girmiştir. Özellikle düşük PVA yüklü kompozitlerde etkileşimin arttığı ve kalsit molekülleri ile etkileşimin devam ettiği gösterilmiştir.

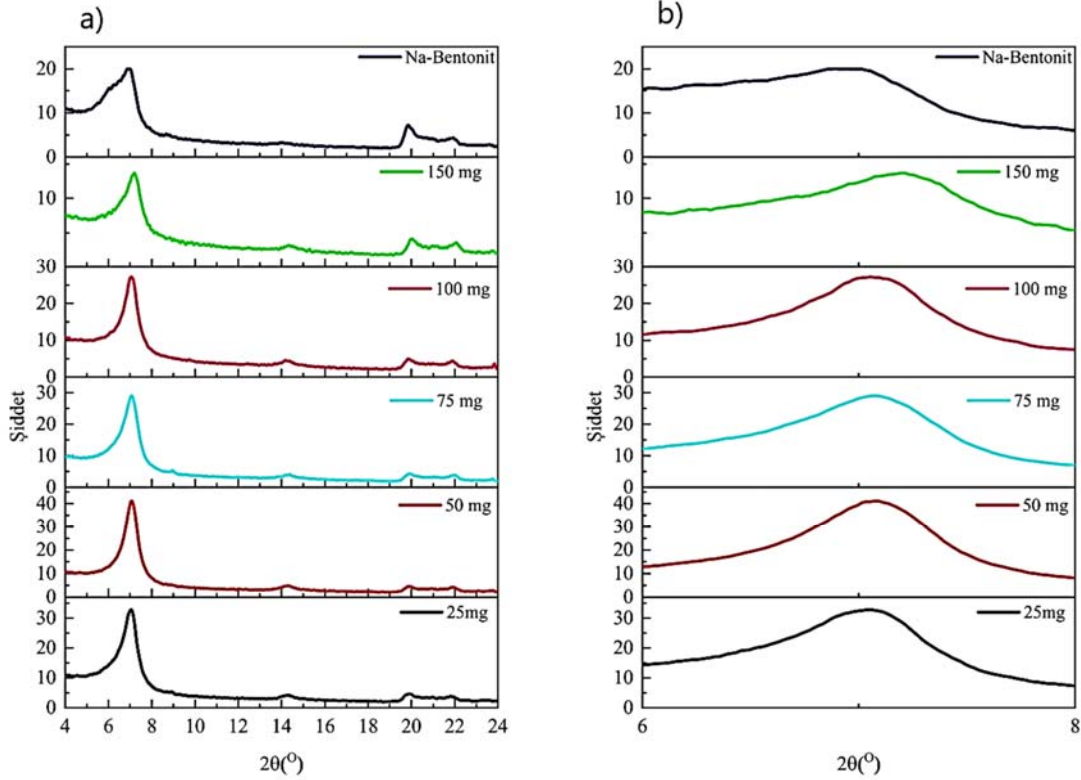
Şekil 2a'da Na-Bentonit ve PVA/Na-Bentonit kompozitlerin X-ışını difraksiyon sonuçları verilmiştir. Burada,  $6,97^\circ$ 'de bentonitin karakteristik bazal piki (001) düzlemi için d mesafesi değeri ( $d_{001}$ ), 1,27 nm olarak hesaplanmıştır. Diğer üç pik ( $15^\circ$  civarı) K-Feldspar kalıntısını, ikinci pik ( $19,7^\circ$  civarı) bentonitin (210) düzlemini ve üçüncü pik ( $22^\circ$ ) kuartz kalıntı piklerini temsil eder [28]. Doğal halinde Ca-bentonit olan örneklerin sodyum zenginleştirilmesi ile Na-Bentonit'e dönüştürülmesi, yüksek orandaki kalsiyum içeriği ve zenginleştirilmiş sodyum içeri ile normalde oldukça keskin görülmesi gereken basal düzlem pikinde yayvanlaşmaya neden olur. Ca-Bentonit için basal düzlem d-mesafesi 1,5 nm iken, [1] bu kilin

sodyum zenginleştirilmesi ile katyon bölgesindeki yük dengesizliğinin, kil katmanları üzerinde çekici bir etki yaratması ile d-mesafesini 1,27 nm'ye düşürür. Şekil 2b'de bazal düzlem piki detaylı incelenmiştir ( $6-8^\circ$ ). Düzlemler arası mesafede genişleme yerine hafif bir daralmanın gözlemlenmesi, polimerin katmanlar arasına girmek yerine yüzeyde ve katman kenarlarında etkileşime girdiğini ortaya çıkarmıştır. Kompozitlerde PVA oranının artmasıyla düzlemler arası mesafe değerlerinin azalmasına ilişkin benzer sonuçlar literatürde verilmiştir [35]. Tablo 2'de Na-Bentonit ve PVA/Na-bentonit örneklerin basal düzlem ve karşılık gelen 2 teta değerleri ile d-mesafe değerleri verilmiştir.

**Tablo 2.** Na-bentonit ve PVA/Na-Bentonit kompozitlerde d-mesafesi değişimi

Örnek	$2\Theta$ ( $^\circ$ )	d (nm)
Na-Bentonit	6,973	1,27
25 mg	7,013	1,26
50 mg	7,113	1,24
75 mg	7,033	1,26
100 mg	7,093	1,24
150 mg	7,173	1,23

TOT fillosilikatlarında, oktahedral tabaka iki tetrahedral tabaka arasına sıkıştırılmıştır ve bu şekilde payrofililit grubu (dioktahedral) ve talk grubu (triyoktahedral) fillosilikatları oluşturur. Bu kil gruplarında bazal düzlem mesafesi yaklaşık 0,9 nm'dir. Her iki durumda da, tüm yükler dengelenmiştir, böylece bitişik tabakalar arasındaki etkileşim elektrostatik etkileşimlerle gerçekleşir [36,37] Ayrıca, kompozitler sulu çözeltilerde hazırlandığından, su-kil etkileşmesini dikkate almak gerekir. Kil yüzey kimyasını tanımlayan iki farklı yüzey işlem türü vardır; birincisi genişleyebilen kil minerallerinin (ara tabaka) kalıcı



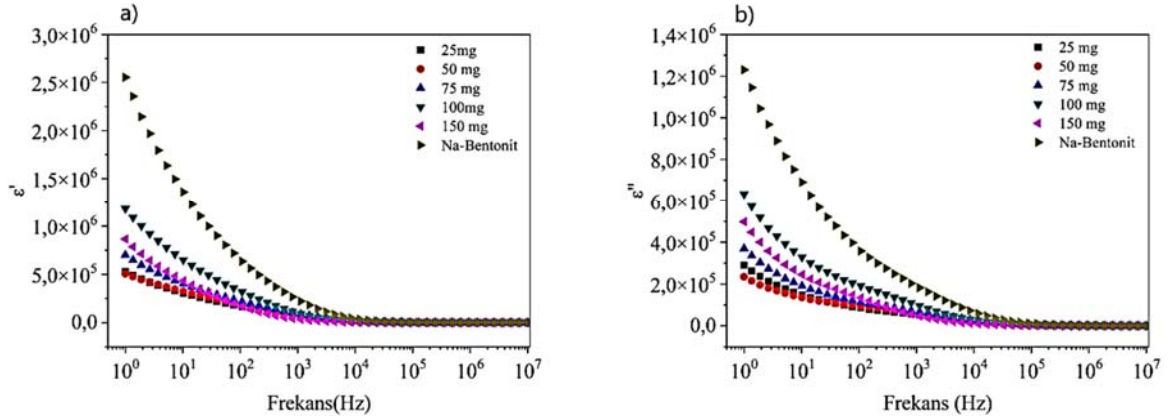
**Şekil 2.** Na-Bentonit ve PVA/ Na-Bentonit kompozitlerin XRD spektrumları a:(3-25°) b: (6-8°)  
(XRD spectra of Na-Bentonite and PVA/Na-Bentonite composites a: (3-25°) b: (6-8°))

yüklenmiş bazal yüzeylerinde gerçekleşen iyon değişimidir, ikincisi ise pH değerine bağlı, yük dağılımının etkin olduğu plaka kenarlarında oluşan yüzey kompleksleşmesidir [38]. Şişme süreci sayesinde, suyun büyük bir kısmı ara tabakada kalır ve bu katman, kalıcı negatif yükü nedeniyle anyonik türleri dışarıda tutar. Ayrıca, negatif yüklü kenar yüzeyleri arasındaki çok küçük mesafeler nedeniyle, dış suyun önemli bir kısmı difüz çift katman tarafından güçlü bir şekilde etkilenecektir. Burada iyon dışarlama da gerçekleşir ve pH' değerine bağlı yükün işaretine, ya kanyonlar ya da anyonlar difüz çift tabakadan kısmen dışlanacaktır. Suyun kalan kısmı tüm negatif ve pozitif yüklü sistemlerin erişebileceği durumdadır. Bentonit için, gravimetrik su içeriğinin tabaka genişlemesine etkisi detaylı incelenmiştir [39]. Böylece, sulu çözeltilerde hazırlanan bu tarz kompozitlerde tabaka katyonlarının bir kısmının dışarlanması, kilin bazal düzleminde küçük daralmalara neden olabilir. Kile yüklenen PVA konsantrasyonunun artması ile bentonit dispersiyonlarının zeta potansiyellerinin azalmasına neden olduğu, ve böylece PVA moleküllerinin negative yüklü tabakalara bağlandığı gösterilmiştir [40]. Bu çalışmada da PVA, Na-bentonit arasındaki etkileşimin tabakalar arasından ziyade, kil yüzeyinden olduğu kızıl ötesi çalışmalardan desteklenmiştir.  $3632 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen kilin yapı suyu pikinde önemli bir değişiklik olmaması da PVA moleküllerinin tabakalar arasına yerleşmediğini gösterir. Bu sonuç, interkalasyonun gerçekleşmediği anlamına gelir. Tetrahedral katman yüzeyine ve katman kenarlarına yerleşen PVA molekülleri, katmanlardaki yük dağılımını değiştirir. Böylece düzlemler arası elektrostatik kuvvetler etkileneceğinden ve ara yüzey katyonlarının sulu küçük bir kısmı sulu çözeltide kation bölgesinden dışarlanacağından d-mesafesinde artış gerçekleşmemiştir.

Dielektrik sabitin reel kısmı (reel permitivite) tüm kompozitlerde Na-Bentonitin reel permitivite değerinden daha düşüktür. Kil ve kil minerallerinde (örneğin bentonit, montmorillonit), tetrahedral tabaka ve oktahedral tabakalar elektrostatik olarak dengelenmiştir. Dielektrik malzemelerin beş tür polarizasyonu vardır: Bunların frekansa bağlı sınıflandırılması, arayüzey polarizasyonu (düşük frekans), iyon polarizasyonu (orta-yüksek), dipol (yönlendirme) polarizasyonu (yüksek), atomik (titreşim) polarizasyonu (çok yüksek) ve elektron polarizasyonu (çok yüksek) şeklindedir [41-43]. Elektron polarizasyonunun dielektrik sabitlere katkısı oldukça düşüktür. İyonik değişim, sadece zenginleştirilmiş kation bölgesine sahip kil minerallerle sınırlıdır (kation değişimi). Düşük frekansta gözlemlenen yüksek dielektrik sabitinin nedeni, kilin su içeriğinden kaynaklanmaktadır; bu, elektrot polarizasyonunu etkiler [22]. Düşük frekans bölgesinde kilin su içeriğinin elektrot polarizasyon etkisini ortaya çıkardığı söylenebilir [23]. Polimer molekülleri, kil tabakaları

arasına giren veya yüzeye adsorbe olan suyun yönelimini etkiler, güçlü bir dipol etkisi sağlar. Aynı zamanda, bu etkileşim polimerin polar gruplarının yönelimini etkiler [44]. Bu çalışmada üretilen kompozitlerde, herhangi bir kation değişimine gidilmediğinden ve polimer kil etkileşmesi tabaka yüzeyi ve kenarlarından gerçekleştiğinden yüksek frekans bölgesinde permitivite değerlerinde kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Herhangi bir değişim, doğal olarak, rezervuarında kalsiyum bentonit olarak bulunan Milos kilini sodyum ile zenginleştirmek, düşük şişme kapasitesine sahip kil üzerinde yüksek şişme kapasitesini sağlar. Bentonit kilin şişme kapasitesinden sorumlu olan değiştirilebilir katyonlar ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  ve  $\text{Mg}^{++}$ ), değerlik durumuna bağlı olarak tabakalar arasına yerleştirilir. Sodyum bentonit kuru ağırlığının %100'ü kadar şişebilirken, kalsiyum ve magnezyumun varlığı düşük şişme kapasitesine yol açar [43]. Bu nedenle, kompozitler su içeren süspansiyonlarda hazırlandığı halde, yüksek dielektrik sabitleri beklenirken PVA, kil yüzeyinde bulunan su moleküllerinin hareketini sınırladığı için düşük değerlere ulaşmıştır. Elektrot polarizasyonu elektrot ve dielektrik malzeme arayüzeyi arasında elektrik çift tabaka (EDL) oluşumundan kaynaklanır ve akım taşıyıcılarının elektronlar mı yoksa iyonlar mı olduğu hakkında bilgi verir [20]. Ayrıca, bir elektrokimyasal hücrede elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki EDL katyonların ve anyonların elektrotlara doğru zıt yönlerde hareketi ile oluşur. Elektrotlar ile elektrolit karışımı arasında sabit faz elamanı formunda çift katmanlı kapasitans oluşturulması düşük frekans bölgesinden tanınabilir [22,23]. Düşük frekans bölgesinde permitivitedeki artışın nedeni, elektrot polarizasyon etkisi olarak gösterilmiştir [8,43]. Bu şekilde çift katmanlı kapasite oluşumunun önüne geçilmesi ve RC sistemlerinde gecikmeleri önlemek için elektrot polarizasyon etkisi azaltılması önemlidir. Bu çalışmada, yüksek dielektrik sabitine sahip kil ile karşılaştırıldığında daha düşük bir dielektrik sabite ve düşük elektrot polarizasyon etkisi gösteren bir kompozitler elde edilmiştir.

Düşük polimer katkısında polimer-kil etkileşiminin belirgin olduğuna dair izler, kızılötesi çalışmalarda da gözlemlenmiştir. Özellikle PVA'nın  $2940 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen C-H titreşim piklerinde düşük katkılarda yayvanlaşma belirgindir. Yüksek PVA katkı oranlarında, yüzey suyu ile ilişkilendirilen O-H titreşim pikleri olan  $3400 \text{ cm}^{-1}$  civarındaki pikler düşük dalga sayılarına kaymıştır. Bu nedenle, PVA'nın kil yüzeyinde geniş ölçüde etkileşime girmek yerine kendi üzerine toplanma eğiliminde olduğu öne sürülmüştür. Bu, kil yüzeyindeki suyun dipol yönelimini etkileyemez. Bu sonucu destekleyen başka bir gözlem de XRD sonuçlarındadır; PVA moleküllerinin kil yüzeyi ile etkileşimi sonucunda, katmanlardaki negatif yük artar ve düzlemler arasındaki elektrostatik kuvvetler etkili hale geldikçe düzlemler arası mesafe (d mesafesi) azalır. Şekil 3a'da reel permitivite değerlerinin frekansa bağlı değişimi verilmiştir.



Şekil 3. Na-Bentonit ve PVA-Na-Bentonit kompozitlerin a: Reel permitivite değerleri ( $\epsilon'$ ).b: dielektrik kaybının ( $\epsilon''$ ) frekansa bağlı değişimi (Na-Bentonite and PVA-Na-Bentonite composites a: Real permittivity values ( $\epsilon'$ ) b: Frequency-dependent variation of dielectric loss ( $\epsilon''$ ))

Şekil 3b, dielektrik kaybın ( $\epsilon''$ ) frekansa göre değişimini göstermektedir. Dielektrik kayıp, uygulanan alternatif elektrik alanda dielektrik malzemenin, alana göre yönelecek dipollerinin, alan yönündeki değişime uyum sağlayamadığı durumlarda meydana gelen enerji kaybını temsil eder. PVA'nın düşük katkı oranlarında düşük kayıplar gözlemlenmiştir. 150 mg PVA eklenen örneğin dielektrik kaybındaki monoton azalmaya uygun bir şekilde yanıt vermediği gözlemlenmiştir. Bu anormal davranış, yüksek katkı oranlarında PVA'nın kil yüzeyinde topraklanması ile ilişkilidir.

Şekil 4, Na-Bentonit ve PVA/Na-Bentonit kompozitlerin dielektrik kayıp faktörünün ( $\tan\delta$ ) frekansa göre değişimini göstermektedir. Tüm kompozitlerde gevşeme (relaksasyon) frekansının düşük frekans değerlerine kaydığı görülmektedir. Relaksasyon pikinin düşük frekans bölgesine kayması, elektrot polarizasyonu etkisinin azaldığını gösterir. Kompozitlerde kil-polimer etkileşmesi, polimer zincirinin hareketliliği azaltacağından, polimer zincirlerinin segmental polarizasyonunda azalma da düşük frekans relaksasyon piklerine neden olur [20,22]. Düşük frekans bölgesindeki polarizasyon mekanizması için uzay yükü polarizasyonu ya da elektrot polarizasyonu önerilir. Uzay yükü polarizasyonuna katkı sağlayan yükler oligomerler veya radikaller olabilir [45]. Bu çalışmada, uzay yükü polarizasyonunun göstergesi olacak radikal ya da iyonik katkılar olmadığından, elektrot polarizasyonu dikkate alınmıştır. Kompozitlerin sulu süspansiyonlarda hazırlanmasının bir sonucu olarak yapıda fazlalık yüzey suyu bulunmaktadır. Bu durum, özellikle Na-Bentonit yüzeyinde bir elektrik çift tabaka (EDL) oluşumuna neden olur. Elektrik çift tabaka, malzemelerde yüksek dielektrik sabit ve yüksek frekansta relaksasyon pikleri gözlenmesinin nedenlerinden biridir. Bu çalışmada, relaksasyon piklerinin düşük frekans bölgesine kayması, polimerin varlığıyla elektrot polarizasyonunun kaynağı olan yüzeydeki su moleküllerinin yöneliminin sınırlandırılması ile gerçekleşir. Polimer ile kil arasındaki ara yüzey eşleşme etkileri, ara yüzey yüklerinin dağılımını ve yoğunluğunu etkiler. Böylece kompozitin enerji depolama kapasitesi değişir [46]. Enerji depolama kapasitesindeki bu değişim, uygulanan dış elektrik alan tarafından dielektrik malzemeye aktarılacak enerjinin dipol oryantasyonuna mı ya da dielektrik kayba mı gideceğini belirler. Ayrıca, polimer kil arasındaki bu etkileşim sonucunda, polimer moleküllerinin segmental hareketi de engellenir. En düşük relaksasyon piki, 150 mg PVA kompozitinde (126 KHz) gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, beklenildiği gibi, polimer moleküllerinin kil yüzeyinde su moleküllerinin dipol yönelimlerini etkilediği söylenebilir. Böylece, elektrot polarizasyon etkisi azaltılarak kompozitlerde düşük dielektrik sabit elde edilmiştir. Ayrıca, kil ve polimer arasındaki bu etkileşim, PVA'daki hidroksil gruplarının yöneliminden kaynaklanacak ek dielektrik katkıyı azaltır.

#### 4. Simgeler (Symbols)

$\tan\delta$	: kayıp faktörü
$C_p$	: paralel kapasitans
$C_o$	: boşluğun kapasitesi

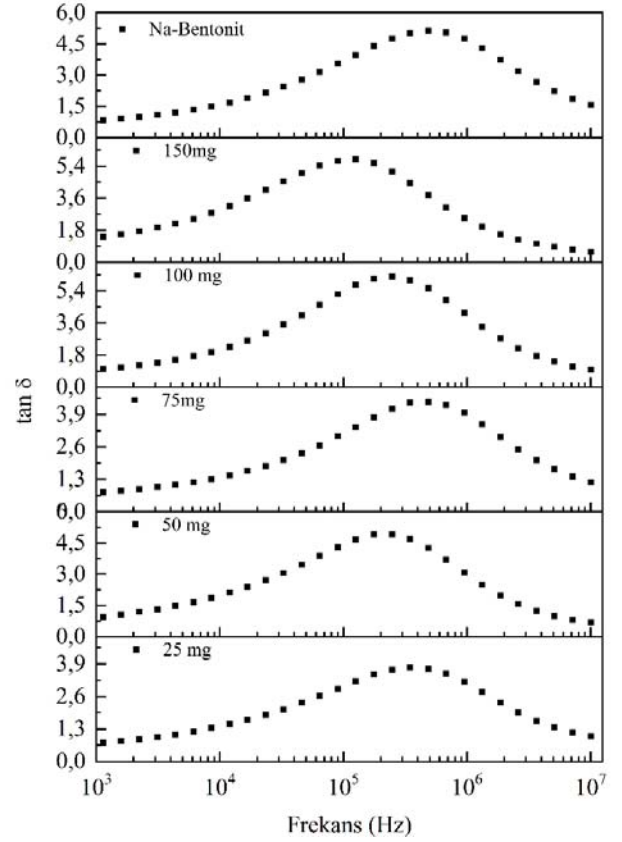
#### 4.1. Yunan Harfleri (Greek Letters)

$\lambda$	: dalga boyu
$\epsilon'$	: reel permitivite
$\epsilon''$	: dielektrik kayıp

#### 4.2. Kısaltmalar (Abbreviations)

PVA	: Polivinil alkol
Na-Bentonit	: sodyum bentonit
XRF	: X ışını floresans spektrometresi
FTIR	: Fourier dönüşüm kızılötesi spektrometresi
XRD	: X ışını difraktometre

DS : Dielektrik spektroskopisi  
Ca-Bentonite : kalsiyum bentonit



Şekil 4. Na-Bentonit ve PVA/Na-Bentonit kompozitlerin  $\tan\delta$  ( $\tan\delta$  of Na-Bentonite and PVA/Na-Bentonite composites)

#### 5. Sonuç (Conclusion)

Bu çalışmada, çözelti karıştırma tekniği ile hazırlanan PVA'nın farklı kütleleri ile PVA/Na-Bentonit kompozitler üretilmiştir. XRF çalışması, kilin başlangıçta kalsiyum bentonit olduğunu, ancak tedarikçi tarafından sodyum zenginleştirilmesi ile Na-bentonit haline geldiğini ortaya çıkarmıştır. XRD sonuçları, PVA'nın kil galerileri arasına giremediğini (interkalasyon), aksine kil yüzeyine adsorbe olduğunu göstermiştir. Kompozitlerdeki d-mesafesi değerlerinin saf kil ile karşılaştırıldığında daha düşük değerler olması polimer kil etkileşmesinin diğer bir işaretidir. FTIR sonuçlarından bu bulguyu destekleyecek sonuçlar gözlenmiştir; kilin yapısal su bandında herhangi bir değişiklik olmaması, interkalasyonun olmadığını göstermiştir.

Polimer ile kil yüzeyi arasındaki etkileşim, FTIR çalışmasından net bir şekilde gözlemlenmiştir. Bentonit ve PVA'nın zayıflayan hidroksil bantları, PVA moleküllerinin kilin silanol grupları ile etkileşimini gösteren ilk işarettir. Başka bir işaret, PVA'nın C-H bandı titreşimlerinin düşük dalga sayısına kaymasıdır. PVA moleküllerinin kil yüzeyindeki silanol grupları ile etkileşimi, düşük frekans bölgesinde elektrot polarizasyonunu azaltmıştır. Bu etkileşim, her iki malzemenin dipol kaynağı olan hidroksil gruplarının hareketliliğini sınırlar. Diğer taraftan, düşük frekans bölgesindeki sınırlı dipol yönelimleri, uygulanan dış a.c. alanına kompozitlerin tepki vermede geciktiği için dielektrik kaybı yüksek değerler alır. Relaksasyon piklerinin düşük frekans bölgesine kayması, kompozitlerde polimer zincirinin düşük hareketliliğini gösterir. Yüksek PVA yüklemeye

oranlarındaki permittivite değerlerindeki artış, PVA'nın kil yüzeyi ile etkileşime girmek yerine kendi üzerine aglomere olmasıyla yorumlanmıştır. Özetle, etkili bir polar polimer olan PVA'nın, Na-Bentonit'e yüklenmesiyle elektrot polarizasyon etkisi azaltılmış ve düşük frekans bölgesi için düşük dielektrik sabitli kompozitler elde edilmiştir. Bu tarz kompozitler, elektronik cihazlarda, pasif elektrik bileşenler olan kapasitörlerde enerji depolama aygıtları olarak kullanılabilir. Ayrıca, elektronik bileşenlerde, direnç-kapasite (RC) gecikmesini engellemek üzere bu tarz kompozitler kullanılabilir.

#### Kaynaklar (References)

- Alexandre M., Dubois P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering*, 28 (1-2), 1-63, 2000.
- Floody M.C., Theng B. K. G., Reyes P., Mora M. L., Natural nanoclays: applications and future trends – a Chilean perspective. *Clay Minerals*, 44 (2), 161-176, 2009.
- Ray S. S., Okamoto M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1539–1641, 2003.
- Bulut M., Özbek Ö., Bozkurt Ö.Y., Erklü A., Effect of nano clay particle inclusion on axial and lateral buckling characteristics of basalt fiber reinforced composites, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 37 (4), 1985-1995, 2022.
- Bayram S., Mert H.H., Mert M.S., Preparation of shape-stabilized composite phase change materials containing nonadecane with modified kaolinite clay-doped poly(styrene-co-divinyl benzene) matrix and determination of their properties, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38 (1), 435-449, 2023.
- Wang H.W., Shieh C.F., Chang K.C., Chu H.C., Synthesis and dielectric properties of poly(methyl methacrylate)-clay nanocomposite materials, *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 2175–2181, 2005.
- Cardoso J., Montiel R., Manero O., Synthesis, characterization, and ionic conductivity of nanocomposites: polyelectrolyte systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 119, 1357–1365 2011.
- Choudhary S., Sengwa R. J., Dielectric spectroscopy and confirmation of ion conduction mechanism in direct melt compounded hot-press polymer nanocomposite electrolytes, *Ionics*, 17, 811–819, 2011.
- Sengwa R.J., Choudhary S., Sankhla S., Effect of melt compounding temperature on dielectric relaxation and ionic conduction in PEO–NaClO<sub>4</sub>–MMT nanocomposite electrolytes, *Ionics*, 16, 697–707, 2010.
- Kaya A. U., Guner S., Esmir K., Effects of solution mixing temperature on dielectric properties of PMMA/Pristine bentonite nanocomposites, *J. Appl. Polym. Science Chem.* 131, 39907, 2014.
- Keller-Besrest F., Benazeth S., Souleau C., EXAFS structural investigation of a silver-added montmorillonite clay, *Materials Letters*, 24, 1–3, 17-21, 1995.
- Choi Y. S., Ham H. T., Chun T., Polymer/silicate nanocomposites synthesized with potassium persulfate at room temperature: polymerization mechanism, characterization, and mechanical properties of the nanocomposites, *J. Polymer*, 44, 26, 8147-8154, 2003.
- Zhao Q., Samulski T., In situ polymerization of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites in supercritical carbon dioxide, *Macromolecules*, 38, 19, 7967–7971, 2005.
- Huang X., Brittain W. J., Synthesis and characterization of PMMA nanocomposites by suspension and emulsion polymerization, *Macromolecules*, 34, 10, 3255–3260, 2001.
- Shao C., Kim H., Gong J., Ding B., Lee D., Park S., Fiber mats of poly(vinyl alcohol)/silica composite via electrospinning, *Materials Letters*, 57, 9–10, 1579-1584, 2003.
- Abushrenta H.M.S., Investigation of tribological performances of EP oil additive with gelatin and PVA coated nanoparticles, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38 (4), 2213-2230, 2023.
- Reddy A. B., Manjula B., Jayaramudu I T., Sadiku E. R., Fluorouracil Loaded Chitosan–PVA/Na+MMT Nanocomposite Films for Drug Release and Antimicrobial Activity, *Nano-Micro Lett.*, 8 (3), 260–269, 2016.
- Deshmukh K., Ahamed M.B., Deshmukh R.R., Pasha S.K.K., Sadasivuni K.K., Ponnamma D., Chidambaram K., Synergistic effect of vanadium pentoxide and graphene oxide in polyvinyl alcohol for energy storage application, *European Polymer Journal*, 76, 14–27, 2016.
- 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*, 336, 79–87, 2009.
- Sengwa R.J., Choudhary S., Sankhla S., Dielectric properties of montmorillonite clay filled poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene oxide) blend nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 70, 1621–1627, 2010.
- Hernandez M. C., Suarez N., Martinez L. A., Feijoo J. L., Monaco S. L., Salazar N., Effects of nanoscale dispersion in the dielectric properties of poly(vinyl alcohol)-bentonite nanocomposites, *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys.*, 77 (51), 051801, 2008.
- Kaviratna P. D. \*, Thomas J. P., Schroeder P. A., Dielectric Properties of Smectite Clays, *J. Phys. Chem Solids*, 57, 12, 1897-1906, 1996.
- Brza M., Aziz S.B., Saeed S.R., Hamsan M.H., Majid S.R., Abdulwahid R.T., Kadir Mohd F. Z. and Abdullah Ranjdar M., Energy Storage Behavior of Lithium-Ion Conducting poly(vinyl alcohol) (PVA): Chitosan(CS)-Based Polymer Blend Electrolyte Membranes: Preparation, Equivalent Circuit Modeling, Ion Transport Parameters, and Dielectric Properties, *Membranes*, 10, 381, 2020.
- Nguyen C. V., Carter K. R., Hawker C. J., Hedrick J. L., Jaffe R. L., Miller R. D., Remenar J. F., Rhee Hee-Woo, Rice P. M., Toney M. F., Trollsas M., and Yoon Do Y., Carter K. R., Hawker C. J., Hedrick J. L., Jaffe R. L., Miller R. D., Remenar J. F., Rhee H.W., Rice P. M., Toney M. F., Trollsas M., and Yoon D.Y., Low-dielectric, nanoporous organosilicate films prepared via inorganic/organic polymer hybrid templates, *Chem. Mater.*, 11, 3080-3085, 1999.
- Ramani R. V., Saparia A. D., Markna J. H., Effect of Nanocoating (CuO Nanoparticles) on the Performance of Solar Evacuated Tube, *Journal of Sustainable Materials Processing and Management*, 2-1, 64-71, 2022.
- Thuc C. N. Ha, Cao H. T., Nguyen D. M., Tran M. A., Duclaux L., Grillet A.-C., and Thuc H. Ha, Preparation and Characterization of Polyurethane Nanocomposites Using Vietnamese Montmorillonite Modified by Polyol Surfactants, *Journal of Nanomaterials*, Article ID 302735, 11, 2014.
- Zagho Moustafa M., Khader Mahmoud M., The Impact of Clay Loading on the Relative Intercalation of Poly(Vinyl Alcohol)-Clay Composites, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 4, 20-31, 2016.
- Chiristidis;G.E. Shott. P.W., Marcopoulos, T., Origin of the bentonite deposits of eastern milos, *Clays and clay minerals*, 43, 63-77, 1995.
- Bourliva A., Michailidis K., Sikalidis C. Filippidis.A. Spectroscopic and thermal study of bentonites milos Island, greece,bulletin of the geological society of greece, XLVII,2020-2029, 2013.
- 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*, 28, 539–548, 2008.
- Guisasola C. G., Ribes-Greus A., Dielectric relaxations and conductivity of cross-linked PVA/SSA/GO composite membranes for fuel cells, *Polymer Testing*, 67, 55-67, 2018.
- Alshabanat M., AL-Anazy M., Effect of cationic-surfactant-modified Saudi bentonite on the thermal and flammability properties of poly(vinyl alcohol)-based nanocomposite films, *ournal of Taibah University for Science*, 13 (1), 360-369, 2019.
- Li, Q., Xue, Q., Hao, L., Gao, X., Zheng, Q., Large Dielectric Constant of the Chemically Functionalized Carbon Nanotube/Polymer Composites. *Composites Science andTechnology*, 68, 2290-2296, 2008.
- Turhan Y., Alp Z.G., Alkan M., Doğan M., Preparation and characterization of poly(vinylalcohol)/modified bentonite nanocomposites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 174, 144-153, 2013.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Enstrümental Analiz, A-64, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, Türkiye, 1993.
- Chouikhi N., Cecilia J.A., Villarrasa-García E., Besghaier S., Chlendi M., Duro F.I.F., Castellon E.R. and Bagane M., CO<sub>2</sub> Adsorption of Materials Synthesized from Clay Minerals: A Review, *Minerals*, 9, 514, 2019.
- Brigatti, M.F., Gala'n, E., Theng, B.K.G., Structures and mineralogy of clay minerals. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.),



- Handbook of Clay Science, Development in Clay Science, vol. 1. Elsevier, Amsterdam, 19–86, 2006.
38. Wersina P., Curtib E., Appeloc C.A.J., Modelling bentonite–water interactions at high solid/liquid ratios: swelling and diffuse double layer effects, *Applied Clay Science*, 26, 249-257, 2004.
  39. Bergaya F., Develpoment of clay science, chapter 5, he Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, 2013.
  40. İŖçi S., Ünlü C H, Atıcı O and Güngör N., Rheology and structure of aqueous bentonite–polyvinyl alcohol dispersions, *Bull. Mater. Sci.*, 29 (5), 449-456, 2006.
  41. Wang L, Yang J., Cheng W., Zou J.and Zhao D., Progress on Polymer Composites With Low Dielectric Constant and Low Dielectric Loss for High-Frequency Signal Transmission, *Front. Mater.* 8, 774843, 2021.
  42. Saltas, V.; Vallianatos, F.; Triantis, Dielectric properties of non-swelling bentonite: The effect of temperature and water saturation, *D. J. Non-Crystalline Solids*, 354, 5533, 2008.
  43. Wang H., Xiang F. and Li K., Ceramic–Polymer Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>/Poly(Methyl Methacrylate) Composites with Different Type Composite Structures for Electronic Technology, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 7 (4), 435-443, 2010.
  44. 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*, 68, 1170-1177, 2008.
  45. Yakut Ŗ., Frequency, temperature-dependent behavior of dielectric properties and determination of glass transition temperature of polyethylene thin film, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (2), 1105-1118, 2021.
  46. Chena S., Yanc X., Liua W., Qiaoa R., Chena S., Luob H., Zhangb D., Polymer-based dielectric nanocomposites with high energy density via using natural sepiolite nanofibers, *Chemical Engineering Journal*, 401, 126095, 2020.

