

AKÜ FEMÜBİD 18 (2018) 011204 (820-835)

AKU J. Sci. Eng. 18 (2018) 011204 (820-835)

DOI: 10.5578/fmbd.67741

Araştırma Makalesi / Research Article

(4-Dietanolaminometil Stiren-ko-Benzilmetakrilat) Polimeri ve Onun Co(II), Ni(II) ve Zn(II)-Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Dielektriksel Davranışları

Aslışah AÇIKSES¹, Fethiye ÖKSÜZ¹ Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 23119-Elazığ/Türkiyee-posta: bacikses@firat.edu.tr

Geliş Tarihi:06.10.2018 ; Kabul Tarihi: 17.12.2018

Özet

Anahtar kelimeler

“Ligand”,
“Polimer-Metal Kompleksi”,
“Dielektriksel Özellikler”,
“Kopolimer”,
“Magnetik Ölçümler”

Bu çalışmada, 4-dietanolaminometil stiren (DEAMSt) ile benzil metakrilat (BMA) kopolimeri sentezlendi. Sentezlenen kopolimer FT-IR, ¹H-NMR, element analizi, SEM, XRD, DSC ve TGA spektral teknikler ile karakterize edildi. Elde edilen bu kopolimer ligand olarak kullanılıp Co(II), Ni(II) ve Zn(II) metal iyonları ile metal kompleksleri hazırlandı. Kopolimer-metal kompleksler yukardaki spektral teknikler ile karakterize edildi. Ayrıca kopolimer-metal komplekslerinin magnetik ölçümleri alınarak metal komplekslerin tetrahedral yapıya sahip olduğu görüldü. XRD analizi ile ligandın amorf, metal komplekslerinde kristal yapıda oldukları bulundu. Kopolimerin bileşimi ¹H-NMR spektrumu ile tayin edildi ve DEAMSt % bileşimi % 23 olarak bulundu. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile (DEAMSt0.23-ko-BMA) polimerinin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ve heterojenlik indisi tayin edildi. Camsı geçiş sıcaklığı ve termal davranışları, DSC ve TGA ile belirlendi. Daha sonra ligand ve kopolimer-metal komplekslerinin dielektriksel özellikleri frekansın bir fonksiyonu olarak araştırıldı.

Synthesis, Characterization and Dielectric Behavior of (4-Diethanolaminomethyl Styrene-co-Benzylmethacrylate) Polymer and Its Co (II), Ni (II) and Zn (II)-Metal Complexes

Abstract

Keywords

“Ligand”,
“Copolymer-Metal Complexes”,
“Dielectrical Properties”,
“Copolymer”,
“Magnetic Measurements”

In this study, 4-diethanolaminomethyl styrene (DEAMSt) and benzyl methacrylate (BMA) copolymer were synthesized. The synthesized copolymer was characterized by spectral techniques such as FT-IR, ¹H-NMR, Elemental analysis, SEM, XRD, DSC and TGA. This copolymer obtained is used as ligand and its metal complexes were prepared with Co (II), Ni (II) and Zn (II) metal ions. The copolymer-metal complexes were characterized by the above spectral techniques. In addition, magnetic measurements of copolymer-metal complexes were received. The geometric structures of the copolymer-metal complexes according to magnetic measurements were estimated that have a tetrahedral geometric structure. The ligand was found an amorphous structure and metal complexes were found to be crystal structure by XRD analysis. The composition of the copolymer was determined by ¹H-NMR spectra and the composition of DEAMSt% was found as 23%. The average molecular weights and polydispersity index of the (DEAMSt0.23-ko-BMA) polymer were determined by gel permeation chromatography. Glass transition temperature and thermal behaviors determined by DSC and TGA. The dielectric properties of ligand and copolymer metal complexes were investigated as a function of frequency.

1. Giriş

Polimer zincirinin yapısına metal iyonlarının bağlanmasıyla polimerlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinde değişim yarattığı için bu tür bileşiklerin sentezlenmesi yeni bir araştırma konusu olarak ortaya çıkmıştır. Son zamanlarda polimer-metal kompleksleri oldukça fonksiyonel özellikler taşıdığı için birçok kimyacının ilgisini çekmiştir [Sherrington and Hodge 1988, Sahni vd. 1985]. Bir polimer-metal kompleksi, bir metal iyonu ile bir makromoleküler matris üzerinde sabitlenmiş bir ligand işlevinin reaksiyonundan elde edilen bir koordinasyon bileşiğidir. Ligandın yapısal çevresi, metal iyonları ile polimerik ligandlarının kompleks oluşturma kabiliyetlerinin tayininde anahtar faktörlerden biridir [Sebastian vd. 1998.]. Polimer destekli ligandlar kimyasal olarak modifiye edilen polimerlerdir. Bu modifiye materyaller iyon dönüştürücü olarak önemlidir. Çünkü onlar istenen seçicilikte uygun iyonfor reaktiflerle hazırlanabilirler. Böyle ligandlar aminler, tiyoller, hidroksi aminoasitler ve makrosiklikler içerirler [Alexandratos 2007]. Polimer destekli ligandlar oldukça yüksek mekanik ve kimyasal kararlılığa sahip olup metal iyonlarını tutma kapasiteleri oldukça yüksektir [Amanda and Spiro 2010]. Doymamış yapı veya aktif fonksiyonel grup bulduran monomerler, metaller ve uygun başlatıcılarla bir araya geldiklerinde polimer-metal kompleksleri elde edilir [Bilici 2009].

Polimer-metal kompleksleri geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Örneğin, elektronik materyallerde, dijital kameralarda, bataryalarda ve katı hallerdeki pillerde [Smitha vd. 2005, Wu vd. 2006]. endüstriyel atık sularda, metal iyonların seçiciliğinde, nükleer kimyada, organik sentezlerde, hava kirliliği ve hidrometalürjide, polimer ilaç graftlarında, su kirliliği kontrolünde, eser element analizlerinde [Iseid vd. 1982, Bamaszal vd. 1965] ve katı polimer elektrotlarda

[Acosta and Morales 1996] kullanım alanlarına sahiptirler. Ayrıca bu polimerler, yüksek enerjili materyaller [Kimura 1999], iyon değiştirici [Gurnule vd. 2000], yarı iletkenler [Rahangdale vd. 2003], antioksidanlar [Shinichi 1996] ve kalıplama materyalleri olarak da kullanılırlar.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

4-Dietanolaminometil stiren (DEAMSt) monomeri, 4-klormetil stiren ve dietanol aminin reaksiyonuyla hazırlanmıştır [Açıkşes vd. 2018]. Benzilmetakrilat monomeri (BMA), çözücü olarak tetrahidrofuran (THF), N,N-dimetilformamid (DMF), 1-4-dioksan, n-hekzan, dietileter, etil alkol; başlatıcı olarak 2,2'-Azobisisobutironitril (AIBN), metal tuzları olarak nikel asetat ($Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$), kobalt asetat ($Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$), çinko asetat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$) kullanılmıştır.

2.2. Polimerizasyon

Serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak polimerizasyon tüpüne; 0.1410 g (0.0006 mol) (DEAMSt) monomeri, 0.9880 g (0.0056 mol) BMA monomeri, çözücü olarak 1,4-dioksan (3 ml), başlatıcı olarak AIBN (0.0117 g) konuldu. Hazırlanan kopolimer tüpü argon gazından geçirildi, daha sonra 60 °C'de yağ banyosunda 22 saat bekletildi (Şekil 1). Elde edilen kopolimer etil alkolde çöktürüldü. Çöktürme işlemi üç kez tekrarlandı. Elde edilen kopolimer önce oda sıcaklığında sonra vakum altında 40 °C'de 24 saat kurutuldu. Kopolimerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR, elemental analiz ve SEM teknikleri ile karakterize edildi. Kopolimerin bileşimi ¹H-NMR tekniği ile belirlendi. Kopolimerin % bileşimi DEAMSt için 0.23 BMA için 0.77 olarak bulundu (DEAMSt0.23-ko-BMA).

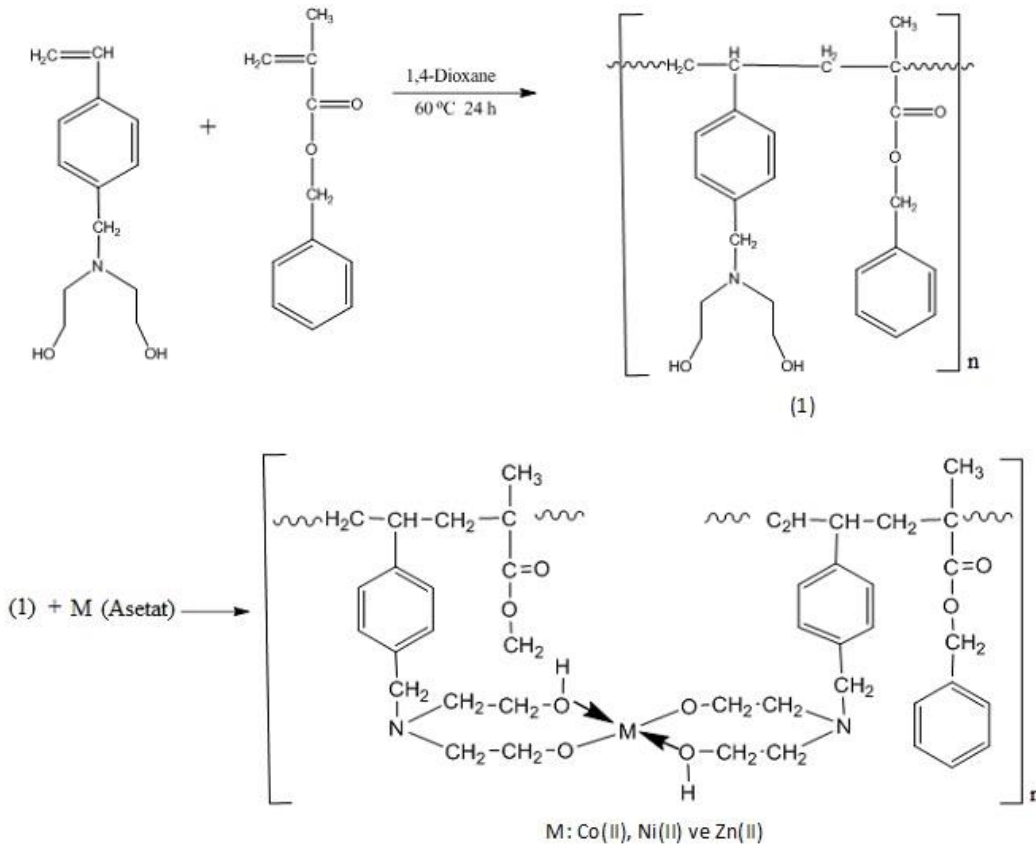
Ligand için bulunan FT-IR, ¹H-NMR ve elemental analiz verileri:

3432 cm⁻¹'de (-OH) gerilme, 3080-2948 cm⁻¹'de aromatik ve alifatik (-CH) gerilme, 1731 cm⁻¹'de BMA'daki (-C=O), 1607 cm⁻¹'de aromatik (C=C), 1366, 1237-1145 cm⁻¹'de (C-N), 1064 cm⁻¹ (C-O).

¹H-NMR: 7.8-6.8 ppm'de aromatik halka protonları 3.9 ppm'de (-CH₂-N), 3.7 ppm'de (-

CH₂-O), 4.9 ppm'de BMA'daki (-CH₂-O), 2.8 ppm'de (-N-CH₂), 1.5- 2.2 ppm'de ana zincirdeki (-CH₂), 0.8-1.3 ppm'de ana zincirdeki (-CH₃) protonları.

Element analizi: Teorik, C:% 74.25, H: % 7.12, N: % 1.08. Deneysel, C: % 75.52, H: % 7.20, N: % 1.68; kapalı formülü (C₂₄H₃₁O₄N) dir.



Şekil 1. (DEAMSt-ko-BMA) polimer ve metal kompleksinin sentez reaksiyonu

2.3. Kopolimer-metal komplekslerinin sentezi

(DEAMSt0.23-ko-BMA)-Co kompleksinin sentezi: Kopolimer-metal kompleksleri çözelti tekniği ile hazırlandı [Takemoto vd. 1997]. 0.300 g (0.0008 mol) (DEAMSt0.23-ko-BMA) ligandı 40 ml etil alkol içerisinde çözüldü ve çift boyunlu 250 ml'lik

balona konuldu. Karışım 65 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 2 saat karıştırıldı. Çözeltinin pH'ını 7.52'e kalibre etmek için 0,1 M NaOH sulu çözeltisi damla damla ilave edildi. Bir saat sonra 0.098 g (0.0004 mol) Co(II) asetatın sulu çözeltisi damla damla karışıma ilave edildi. Reaksiyon 65 °C'de 48 saat devam ettirildi. Çökelek süzüldü, süzütünün pH'ı 6 oluncaya kadar saf su ile

yıkandı. Etüvde 40 °C'de kurutuldu (Şekil 1). Sentezlenen metal kompleksinin verimi % 65 olarak bulundu. Renk siyah-haki olup elde edilen ürün herhangi bir çözücüde çözünmedi. Aynı işlemler Ni(II) asetat ve Zn(II) asetat için tekrar edildi. (DEAMSt0.23-ko-BMA)-Ni için açık yeşil renk, verim % 72 (DEAMSt0.23-ko-BMA)-Zn için beyaz renk, verim % 70 olarak bulundu. Elde edilen metal kompleksleri, herhangi bir organik çözücüde çözünmediği için karakterizasyonda FT-IR, Element analizi, SEM ve XRD teknikleri kullanıldı. Ayrıca magnetik ölçümleri alındı.

Metal kompleksler için bulunan FT-IR ve elemental analiz verileri:

Co-kompleksi için; 3425 cm⁻¹ (-OH) gerilme, 3080-2940 cm⁻¹'de aromatik ve alifatik (-CH) gerilme, 1724 cm⁻¹'de BMA' da ki (-C=O), 1603 cm⁻¹'de aromatik (C=C), 1369,1241-1141 cm⁻¹'de (C-N), 1026 cm⁻¹ (C-O), 470 cm⁻¹'de (M-O) bandları.

Element analizi; Teorik, C: % 64.22, H: % 6.15, N: % 0.93. Deneysel, C: % 60.17, H: % 6.14, N: % 1.59; kapalı formülü (C₂₄H₂₉O₄N)₂-Co'dur.

Ni-kompleksi için; 3436 cm⁻¹ (-OH) gerilme, 3080-2944 cm⁻¹'de aromatik ve alifatik (-CH) gerilme, 1727 cm⁻¹'de BMA'daki (-C=O), 1633 cm⁻¹'de aromatik (C=C), 1370, 1252-1148 cm⁻¹'de (C-N), 1060 cm⁻¹ (C-O), 470 cm⁻¹'de (M-O) bandları.

Element analizi; Teorik, C: % 64.37, H: % 6.17, N: % 0.93. Deneysel, C: % 62.57, H: % 6.24, N: % 1.60; kapalı formülü (C₂₄H₂₉O₄N)₂-Ni'dir.

Zn-kompleksi için; 3429 cm⁻¹ (-OH) gerilme, 3090-2940 cm⁻¹'de aromatik ve alifatik (-CH) gerilme, 1723 cm⁻¹'de BMA'daki (-C=O), 1610 cm⁻¹'de aromatik (C=C), 1370,1237-1137 cm⁻¹'de (C-N), 1062 cm⁻¹ (C-O), 470 cm⁻¹'de (M-O) bandları.

Element analizi; Teorik, C: % 63.26, H: % 6.07, N: % 0.92. Deneysel, C: % 64.58, H: % 6.22, N: % 1.55; kapalı formülü (C₂₄H₂₉O₄N)₂-Zn'dir.

2.4. Spektroskopik Karakterizasyon

Kopolimer ve metal komplekslerinin karakterizasyonunda, Perkin Elmer One FT-IR spektrometresi kullanıldı, spektrumlar KBr ile disk haline getirilerek alındı. Ayrıca kopolimerin karakterizasyonunda, Avençe III Bruker marka 400 MHz ¹H-NMR spektrometresi kullanıldı. Element analizi ölçümleri için Thermo (SCIENTIFIC) marka FLASH 2000 model Organic Elemental Analyzer (Adıyaman Üniversitesi) kullanıldı. Ligandın ağırlıkça ve sayıca ortalama molekül ağırlıkları, heterojenlik indisleri Agilent 1100 series Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile tayin edildi. Ligand ve metal komplekslerin SEM görüntüleri SU3500 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile alındı. Magnetik süssebtibilite ölçümleri 300 K'de Sherwood Scientific MK1 cihazı kullanılarak alındı. X-Ray ölçümleri (XRD, D8ADVENCE) CuKα tüp ve 3 ile 80° arasında 0.02 hızında alındı (λ = 1.54 Å). Kopolimer-metal kompleksinin termal davranışları, SHIMADZU TGA-50 cihazı ile N₂ gazı altında 10 °C/dk ısıtma hızıyla 700 °C'ye kadar ısıtılarak alındı. Polimerin DSC ölçümleri için SHIMADZU DSC-50 marka DSC-50 termobalans cihazı kullanıldı. Dielektrik ölçümler için Quadtech 7600 precision LCR meter cihazı kullanıldı ve frekans hızı 1 kHz -5 MHz arasında alındı. Bunun için örneklerden 0.1 g alınarak 4 ton basınç altında disk haline getirilip disk kalınlığı ölçüldü.

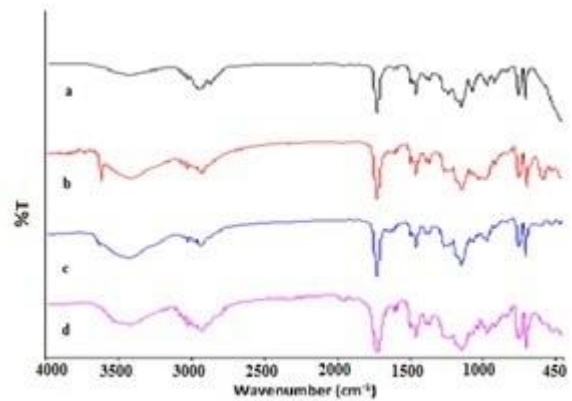
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. FT-IR ve ¹H-NMR Analizleri

Bu çalışmada, daha önce sentezlenen [Takemoto vd. 1997] 4-dietanolaminometil stiren monomeri ile benzilmetakrilat monomerinin serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile 1.4-dioksan

çözücü ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak 60 °C de polimerizasyon işlemi yapıldı [He vd. 2011]. Elde edilen bu kopolimer ligand olarak kullanılıp Co(II), Ni(II) ve Zn(II) metal iyonlarıyla kompleksleri hazırlandı. Ligand olarak kullanılan (DEAMSt0.23-ko-BMA) polimeri FT-IR, ¹H-NMR, element analizi, SEM, TGA, DTA, DSC ve XRD spektroskopik yöntemlerle karakterize edildi. Elde edilen kopolimer-metal kompleksleri organik çözücülerde çözünmediği için karakterizasyonunda sadece FT-IR, element analizi, SEM, TGA, DTA, DSC ve XRD spektroskopik teknikler kullanıldı. Ligand ve metal komplekslerin FT-IR spektrumu Şekil 2.'de verildi. (DEAMSt-ko-BMA) kopolimerinin IR spektrumunda 3432 cm⁻¹'de -OH gerilme titreşimi yapı için karakteristik bir bandtır. Bu -OH bandı metal komplekslerinde sırasıyla Co(II) için 3425, Ni(II) için 3436, Zn(II) için 3429 cm⁻¹'e düşük dalga sayısına kaydığı ve kompleks oluşumuna bağlı olarak bandların şiddetinde azalma olduğu görüldü [Golikand and Didehban 2010]. Metal komplekslerinde koordinasyon küresinin içinde ve dışında bulunan suyun koordine edilmesi nedeniyle -OH bandının bağlanma enerjisini ve bandın şiddetini düşürdüğü söylenmektedir. Çünkü 3432 cm⁻¹'deki -OH bandı, moleküller arası hidrojen bandına ait -OH gerilme titreşimidir. Ayrıca metal komplekslerin spektrumunda gözlenen bu bandlar Co(II), Ni(II) ve Zn(II) metal iyonlarının bağlanmasıyla oldukça yayvan hale gelmiştir. Bu band, metal-kompleks spektrumlarından da anlaşıldığı üzere sadece liganda bağlı olmayıp metal-kompleks oluşumunu da içerir [Serttekin, 2009]. Ayrıca (DEAMSt0.23-ko-BMA) ligandında, 1366 ve 1237-1145 cm⁻¹'de gözlenen -C-N gerilme titreşimlerinin metal komplekslerinde daha düşük enerjili dalga sayılarına kaydığı görüldü. Bu bandlar Co(II), Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri için sırasıyla (1369, 1241-1141 cm⁻¹), (1370, 1252-1148 cm⁻¹) ve (1370,1237-1137 cm⁻¹)'de olup

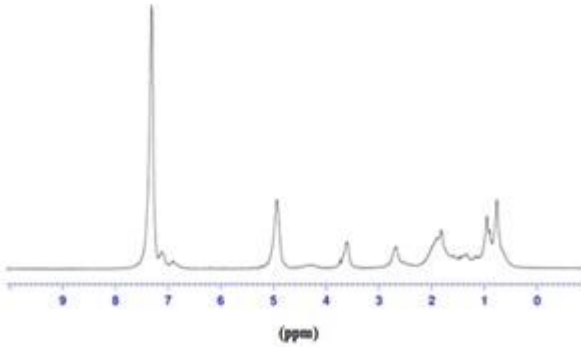
daha yüksek dalga sayılarına kaymıştır. (DEAMSt0.23-ko-BMA) ligandında 1241-1141 cm⁻¹'deki -C-N keskin bandları, metal komplekslerinde 1130 ve 1260 cm⁻¹ aralığında oldukça yayvan bir band olarak ortaya çıkmıştır. Ligandın -C-O gerilme titreşimi 1064 cm⁻¹'de çıkmış, metal komplekslerinde bu pik Co(II) için 1026 cm⁻¹ ve Ni(II) için 1060 cm⁻¹ ve Zn(II) için 1062 cm⁻¹'e kaymış olup; bandın daha da yayvanlaştığı görülmüştür. Bu durum, Co(II), Ni(II) ve Zn(II) metallerinin ligandın O-H grubundaki oksijen atomu üzerinden bağlandığını göstermektedir. Bulunan bu sonuçlar literatür bilgileri ile de desteklenmiştir [Gao 2013]. Yine ligandtaki 1731 cm⁻¹'de gözlenen -C=O bandı metal komplekslerinde Co(II), Ni(II) ve Zn(II) için sırasıyla 1724 cm⁻¹, 1727 cm⁻¹, 1723 cm⁻¹'e kaymıştır ki bu da karakterizasyon için önemli bir bulgudur [Bello-Vieda vd. 2017]. Komplekslerin metal oksijen (M-O) bandları IR spektrumunda 470 cm⁻¹'de görüldü. Elde edilen metal komplekslerinin renkli olması, orbital geçişlerinin ve orbital enerjilerinin değiştiğine yönelik bulgulardır. Ligandın ve metal tuzunun renginden farklı renkte komplekslerin elde edilmesi de bu sonuçları desteklemektedir [Serttekin, 2009]. Bu da kopolimer-metal komplekslerinin oluştuğunu gösterir.



Şekil 2. a)(DEAMSt0.23-ko-BMA), b) (DEAMSt0.23-ko-BMA)-Co, c) (DEAMSt0.23-ko-BMA)-Ni ve

d) (DEAMSt0.23-ko-BMA)-Zn metal komplekslerinin FT-IR spektrumları

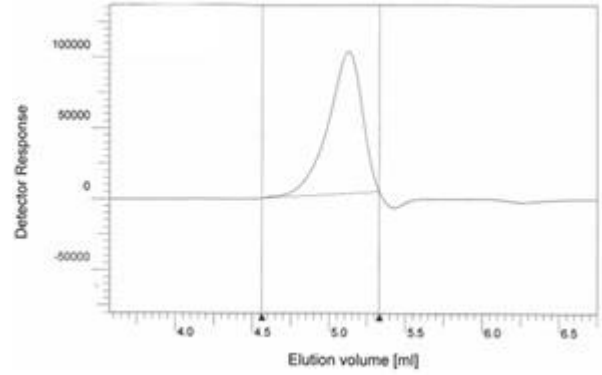
Elde edilen metal kompleksler hiçbir çözücüde çözünmediği için $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınamamıştır [Syrlybaeva 2015]. Ligandın (DEAMSt0.23-ko-BMA) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda Şekil 3.'de 7.8-6.8 ppm'de aromatik halka protonları 3.9 ppm'de fenil- $\text{CH}_2\text{-N}$, 3.7 ppm'de $-\text{CH}_2\text{-O}$, 2.8 ppm'de $-\text{N-CH}_2$, 1.5-2.2 ppm'de ana zincirdeki CH_2 'ler. 0.8-1.3 ppm'de ana zincirdeki CH_3 pikleri kopolimerin oluştuğuna dair karakteristik piklerdir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki karakteristik integral yüksekliklerinden kopolimerin bileşimi tayin edildi. Bulunan sonuçlara göre kopolimerin bileşiminde % 23 DEAMSt, % 77 BMA bulundu.



Şekil 3. (DEAMSt0.23-ko-BMA) polimerinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

3.2. GPC Analizi

(DEAMSt0,23-ko-BMA) ligandının jel geçirgenlik kromatografi (GPC) ile ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w), sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) ve heterojenlik indisi ($HI = M_w/M_n$) tayin edildi. GPC termogramı Şekil 4.'de verildi. Elde edilen sonuçlara göre ligand için $M_w = 8.87 \times 10^3$, $M_n = 4.55 \times 10^3$ ve $HI = 1.94$ olarak bulundu. Kopolimer metal kompleksler herhangi bir çözücüde çözünmediği için molekül ağırlığı tayini yapılamadı.



Şekil 4. (DEAMSt0.23-ko-BMA) polimerinin GPC termogramı

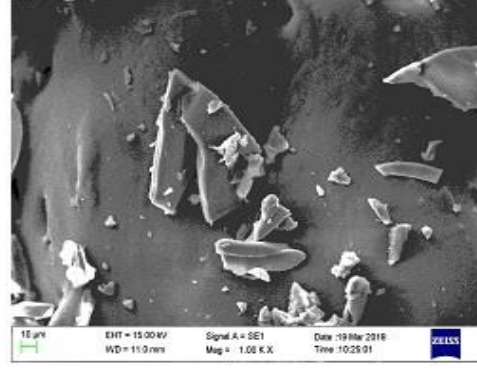
3.3. Element analizi sonuçları

Ligand ve onun metal komplekslerinin element analizi ile yapılarındaki % C: H: N değerleri tayin edildi. Elde edilen sonuçlar teorik sonuçlarla karşılaştırıldığında hemen hemen birbirine yakın değerler bulunup bu sonuçlara göre ligand ve metal komplekslerin molekül formülleri belirlendi. Sonuçlar materyal ve metod kısmında verilmiştir.

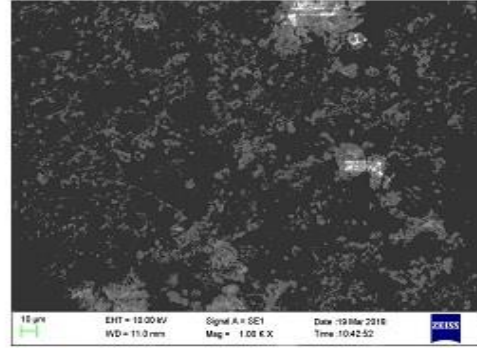
3.4. SEM analizleri

Ligandın Co(II), Ni(II) ve Zn(II) ile yaptığı metal komplekslerinin yapılarındaki metal yüzdeleri tayin etmek için SEM-EDX kullanıldı. Bulunan sonuçlar teorik hesaplanan sonuçlarla karşılaştırıldığında birbirine yakın değerler bulundu. Kompleksin yapısında bulunan ağırlıkça metal yüzdeleri Co(II) için teorik/deneysel 10.33/13.78, Ni(II) için 14.23/13.78 ve Zn(II) için 13.46/15.28 olarak bulunan bu sonuçların birbirine oldukça yakın değerler olduğu görüldü.

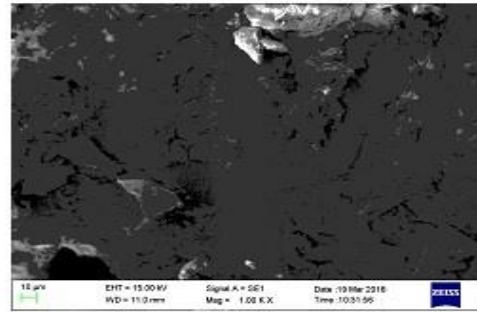
Ayrıca (DEAMSt0.23-ko-BMA) ve onun metal komplekslerinin morfolojik yapılarını incelemek için SEM görüntüleri alındı ve Şekil 5(a-d)'de verildi. Bu görüntüler birbirleri ile kıyaslandığında, ligandın yüzeyindeki gözeneklerin sayısı metal iyonlarının yapıya girmesiyle oldukça artmıştır. Ligandın makroporos yapısı oldukça pürüzsüz olup gözenekli bir yapıya sahip değildir. Liganda göre, Co(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinde gözeneklerin sayısı oldukça artmış, gözenekler çökmüş ve hasarlı bir yapı görüntü oluşmuştur [Sun vd. 2006, Vinodh vd. 2010]. Metal iyonlarının ligandın yapısına katılması, komplekslerin morfolojik yapısında hasarlı bir görüntü oluşturmuştur [El-Arnaouty vd. 2013].



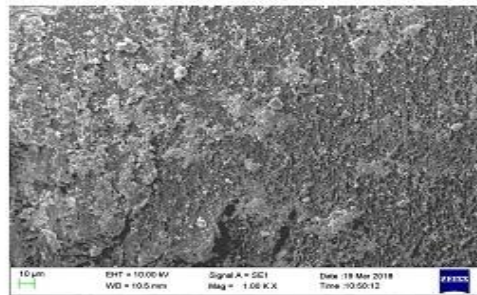
(a)



(b)



(c)

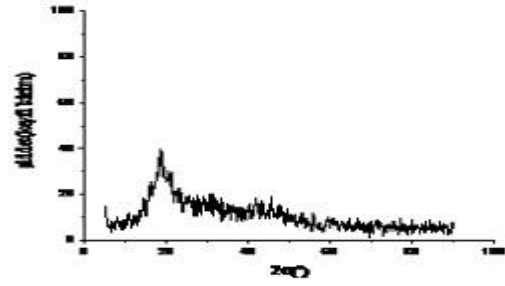


(d)

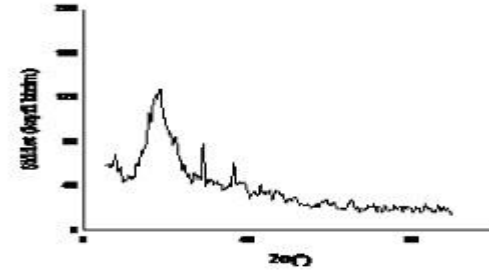
Şekil 5. a) (DEAMSt0.23-ko-BMA), b) (DEAMSt0.23-ko-BMA)-Co, c) (DEAMSt0.23-ko-BMA)-Ni ve d) (DEAMSt0.23-ko-BMA)-Zn metal komplekslerinin SEM görüntüleri

3.5. XRD analizleri

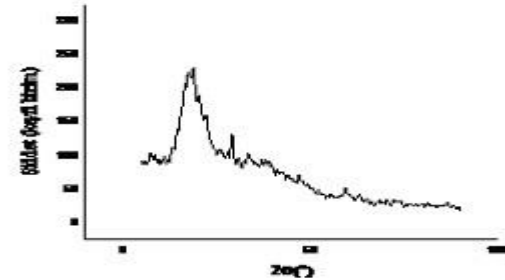
(DEAMSt0.23-ko-BMA) ligandının ve Co(II), Ni(II) ve Zn(II) metal komplekslerinin XRD termogramları alındı ve Şekil 6(a-d)'de verildi. Ligand ve metal komplekslerin termogramları incelendiğinde ligandın amorf bir yapıya sahip olduğu, komplekslerin ise kristal bir yapı gösterdiği görüldü [Singru vd. 2010, Kaliyappan vd. 2004,].



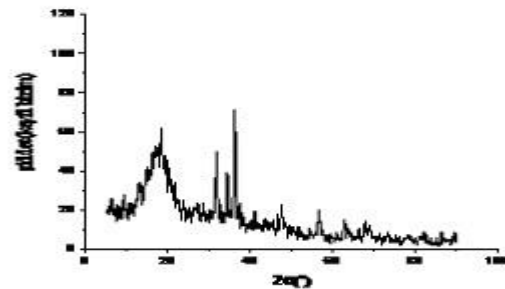
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 6. a) (DEAMSt0.23-ko-BMA), b) (DEAMSt0.23-ko-BMA)-Co, c) (DEAMSt0.23-ko-BMA)-Ni ve d) (DEAMSt0.23-ko-BMA)-Zn metal komplekslerinin XRD spektrumları

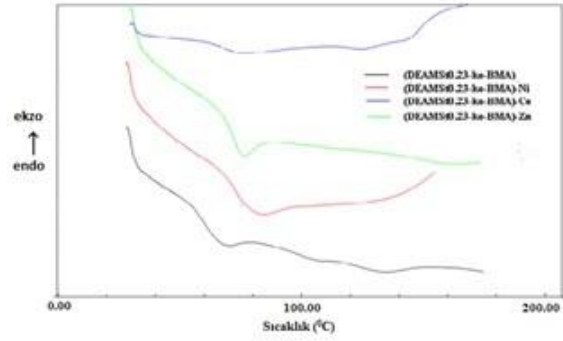
3.6. Magnetik süsebtibilite ölçümleri

(DEAMSt0.23-ko-BMA) ligandının ve Co(II), Ni(II) ve Zn(II) metal komplekslerinin magnetik ölçümleri alındı. Magnetik ölçümlere göre, Co(II) ve Ni(II) metal kompleksleri paramagnetik, Zn(II) metal kompleksi ise diamagnetik olarak bulundu. Ölçülen μ_{eff} değerlerine göre, Co(II) ve Ni(II) için sırasıyla, 3.47 B.M. (d^7 , üç eşleşmemiş elektron) ve 2.63 B.M. (d^8 , iki eşleşmemiş elektron) değerleri bulundu. Buna göre komplekslerin geometrisinin tetrahedral bir yapıya (sp^3 hibritleşmesi) sahip olduğu görüldü [Mamdouh vd. 2015]. Ayrıca magnetik ölçümlere göre komplekslerdeki ligand:metal oranları 2:1 olarak bulundu.

3.7. Termal karakterizasyon

3.7.1. DSC analiz:

(DEAMSt0.23-ko-BMA) ligandının ve Co(II), Ni(II) ve Zn(II) metal komplekslerinin azot atmosferinde 20 °C/dk ısıtma hızıyla 200 °C'ye kadar ısıtılarak DSC ölçümleri alındı ve sonuçlar Şekil 7.'da verildi. Ligand ve metal kompleksler için DSC eğrileri homojen bir dağılım gösterdi. DSC eğrilerine göre (DEAMSt0.23-ko-BMA) ligandın camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 64 °C olarak bulundu. Co(II), Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri için Tg değerleri ise sırayla 75, 76 ve 74 °C olarak bulundu. Metal iyonlarının ligandın yapısına girmesiyle komplekslerin camsı geçiş sıcaklıkları artmıştır. Bu da ligand metal ile kompleks oluşturduğunda serbest hacmi düşürdüğü için Tg değeri bir miktar artış göstermiştir [Seven vd. 2008, Coşkun vd. 2002].

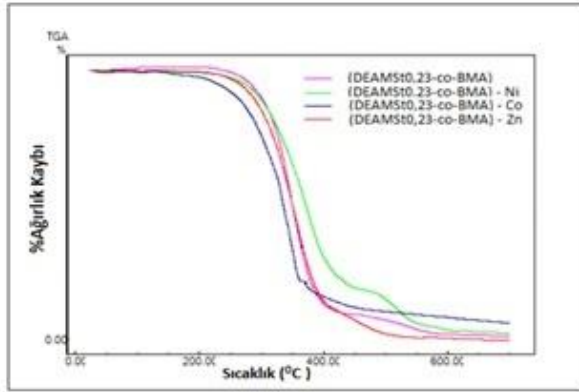


Şekil 7. (DEAMSt0.23-ko-BMA) ligand ve Metal komplekslerin DSC eğrileri

3.7.2. TGA termogramları

(DEAMSt0.23-ko-BMA) ligand ve Co(II), Ni(II) ve Zn(II) metal komplekslerinin termal davranışları, azot atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızıyla 700 °C 'ye kadar ısıtılarak TGA termogramları alındı ve elde edilen sonuçlar Şekil 8. ve Çizelge 1'de verildi. Şekil 8'den de görüldüğü gibi ligand ve metal kompleksleri iki basamaklı bir bozunma göstermişlerdir. (DEAMSt0.23-ko-BMA) ligandının TGA eğrisinden de görüldüğü gibi bozunmaya başladığı sıcaklık 250 °C'dir. Ligandın 250 °C'ye kadar kararlı olduğu bozunmanın bu sıcaklığın üzerinde başladığı ve 250-600 °C arasında iki basamaklı bozunma gösterdiği görüldü. Birinci basamakta bozunmanın başladığı ve bozunmanın bittiği sıcaklık 250-373 °C aralığında % 88.47 ağırlık kaybı, ikinci basamakta 498-513 °C aralığında % 7.68 ağırlık kaybı olmuştur. (DEAMSt0.23-ko-BMA) ligandı ağırlığının % 96'sını kaybetmiş % 5 atık bırakmıştır. (DEAMSt0.23-ko-BMA)-Co kompleksinin TGA eğrisinde ise (Şekil 8.), bozunmaya başladığı sıcaklık 190 °C'dir. Co(II) kompleksinin 190 °C'ye kadar kararlı olduğu bozunmanın bu sıcaklığın üzerinde başladığı ve 190-500 °C aralığında iki basamaklı bir bozunma gösterdiği görüldü. Birinci basamakta bozunmanın başladığı ve bozunmanın bittiği

sıcaklık 190-341 °C aralığında % 45.87 ağırlık kaybı, ikinci basamakta 377-431 °C aralığında % 5.36 ağırlık kaybı göstermiştir. (DEAMSt0.23-ko-BMA) kompleksi ağırlığının % 51.20'sini kaybetmiş ve % 48.75 kadar atık bırakmıştır. Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri de aynı şekilde iki basamaklı bozunma gösterip başlangıç ve son bozunma sıcaklıkları, % ağırlık kayıpları ve % atık miktarları Çizelge 1'de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 8. a)(DEAMSt0.23-ko-BMA) b) (DEAMSt0.23-ko-BMA)-Co, c) (DEAMSt0.23-ko-BMA)-Ni, d)(DEAMSt0.23-ko-BMA)-Zn metal komplekslerinin TGA termogramları

Bütün TGA sonuçları karşılaştırıldığında kopolimer-metal komplekslerinde 200 °C'nin altındaki kütle kayıpları koordine suyu, nem ve asetat tuzlarından kaynaklanır ve liganda bağlı metal komplekslerinin molekül ağırlıkları çok

yüksek olduğundan yapıdaki nem, koordine suyu ve asetat tuzlarının yaklaşık % 3 kadarıdır [Cazacu vd. 2004]. Yine literatürlerde metal-oksit oluşumuna bağlı olarak kompleks eğrileri 600 °C'de kararlı bir hal alır [Shahada vd. 1997]. Elde edilen sonuçlar literatür çalışmalarıyla karşılaştırıldığında sonuçların literatür çalışmalarını desteklediği görüldü. (DEAMSt0.23-ko-BMA) ligand ve onun metal komplekslerinin TGA termogramlarına göre termal kararlılıkları (ilk bozunma sıcaklıklarına göre) karşılaştırıldığında ligandın termal kararlılığı komplekslerine göre daha iyi olduğu, komplekslerde ise Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin termal kararlılığı Co(II) den daha iyi olduğu görüldü [El-Sonbati vd. 1994, Kaliyappan vd. 1996]. Ligandın termal kararlılığının komplekslerin termal kararlılığından daha iyi olmasının nedeni, ligandın yapısındaki -OH ve C=O gruplarından dolayı moleküller arasındaki etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Kompleks durumunda ise metalin kopolimer yapısına girmesiyle -OH gruplarının polarlığını düşürerek kompleks oluşturma eğilimlerini arttırmaktadır. Yine ligandın 600 °C'de ağırlık kaybı % 96.1 iken Co(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinde sırasıyla 600 °C'de % 51.2, % 96.8 ve % 92.9 olarak bulundu. Çizelge 1.'den de görüldüğü gibi en fazla atık % 48.8 olarak Co(II) metal kompleksi bırakmıştır.

Çizelge 1. (DEAMSt0.23-ko-BMA)'nin DSC, (DEAMSt0.23-ko-BMA)-M komplekslerinin DSC ve TGA termogramlarının değerlendirilmesi (M: Co(II), Ni(II), Zn(II))

Ligand ve Metal Kompleksler	Tg (°C)	I. AŞAMA			II. AŞAMA			Toplam %	
		BBS (°C)	SBS (°C)	Ağ.K (%)	BBS (°C)	SBS (°C)	Ağ.K (%)	Ağ. Kaybı (600°C)	Atık (%)
P(DEAMSt%23-ko-BMA)	64	250	373.1	88.47	498.4	513.7	7.68	96.1	5
P(DEAMSt%23-ko-BMA)-Co	75	190	341.5	45.87	377.9	431.8	5.36	51.2	48.75
P(DEAMSt%23-ko-BMA)-Ni	76	230	384.1	87.18	425.8	479.6	9.66	96.8	3.15
P(DEAMSt%23-ko-BMA)-Zn	74	230	399.3	76.70	498.3	553.1	16.2	92.9	7

3.8. Dielektriksel Özellikler

(DEAMSt0.23-ko-BMA) ligand ve onun metal komplekslerinin dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp faktörü (ϵ'') ve iletkenlik (σ) değerleri frekans bağı olarak incelendi. Şekil 8(a-c) verildi. Ligandın ve metal komplekslerinin dielektrik özelliklerinde oluşan değişimler, elektronik, iyonik ve moleküler polarlığın bir sonucu olarak tanımlanır. Bu özellikler polimerin tamamen fiziksel ve kimyasal yapısı ile ilgilidir. Polimerlerde dielektriksel davranışlar frekans ile değişir. Bu amaçla ligand ve liganda bağlı Co(II), Ni(II) ve Zn(II) metal komplekslerinin dielektrik ölçümlerinden elde edilen grafikden dielektrik sabiti (ϵ') frekans artışıyla azalmıştır, Şekil 9(a). Ligand ve kopolimer-metal komplekslerinin kapasitans değerleri önce frekansla artmış, daha sonra azalmaya başlamış ve yüksek frekanslara çıkıldıkça sabit kaldığı görülmüştür [Botros vd. 2006]. Bu durum ara yüzeylerde polarlanabilirliğin bir göstergesi olarak bilinir. Elektrik alan uygulandığında polimerlerin yüzeyinde hareket eden yükler oluşur, bunlar yüzey yükleridir. Yüzeydeki bu yükler elektriksel alanın etkisiyle birikip yüzeysel polarizasyona sebep olmaktadır. [İyibakanlar ve Oktay 2007]. Bu durum frekans artışıyla dielektrik sabitinin düşmesine neden olmaktadır [Botros vd. 2006, Belekere vd. 1992].

Benzer şekilde dielektrik kayıp faktörü (ϵ'')'nin frekansla değişimi incelendi, Şekil 9(b) ve frekans arttıkça dielektrik kayıp faktör değerlerinin azaldığı görüldü.

Aynı şekilde ligandın ve kopolimer-metal komplekslerinin iletkenlik değerlerinin frekans ile değişimi incelendi, Şekil 9(c). Grafikden de görüldüğü gibi iletkenlik değerleri frekansın bir fonksiyonu olarak artmıştır. Genellikle,

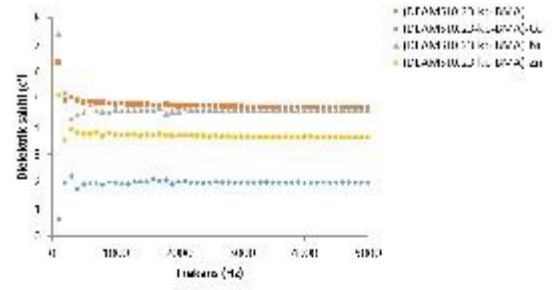
polimerlerde elektriksel iletkenlik moleküle kimyasal olarak bağlı serbest iyonların varlığından kaynaklanır. Frekans artması ile birçok iyon yük taşıyıcı temel aktivite ile yeterli enerjiye sahip bir nitelik kazanır [Seoudi and Nada 2007, Raja vd. 2004]. Böylece iyonik iletkenlik frekans ile artar. Bizim çalışmamızda da grafikden elde edilen sonuçlara göre ligand ve kopolimer-metal komplekslerinin elektriksel iletkenlikleri frekans artışına karşı duyarlı davranmıştır.

Ayrıca (DEAMSt0.23-ko-BMA) ligand ve onun metal komplekslerinin 1 kHz'de dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp faktörü (ϵ'') ve iletkenlik (σ) değerleri bulundu. Bulunan sonuçlar Çizelge 2.'de verildi. Çizelgeden de görüldüğü gibi, dielektrik sabiti değerleri ligand ve Co(II), Ni(II) ve Zn(II) metal kompleksleri için sırasıyla $\epsilon' = 4.84, 1.96, 4.62$ ve 3.72 olarak bulundu. Bu sonuçlara göre (DEAMSt0.23-ko-BMA) ligandının ϵ' değerinin komplekslerine göre daha yüksek olduğu görüldü. Ligandın yapısındaki -OH ve C=O gruplarının polarlığın artmasına sebep olduğu söylenebilir. Metalin liganda bağlanması ile dielektrik sabiti değerleri azalmıştır ve metalin polimerin yapısındaki -OH ve C=O gruplarının polarlığını azaltıp baskılayarak kompleks oluşturma eğilimlerini arttırmışlardır [Lee and Jeong 2015, Park vd. 2013]. Metal kompleksler kıyaslandığında Ni(II) kompleksinin dielektrik sabiti değeri Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin dielektrik sabiti değerlerine göre daha yüksek bulunmuştur.

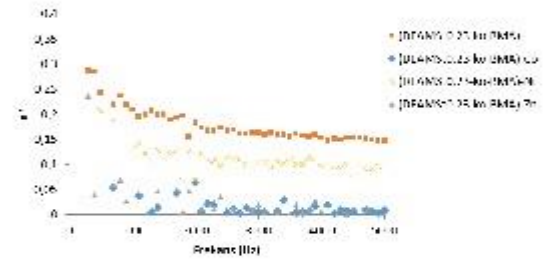
Çizelge 2.'den de görüldüğü gibi (DEAMSt0.23-ko-BMA) ligand ve onun metal komplekslerinin 1 kHz'de dielektrik kayıp faktör değerleri (ϵ'') için bulunan sonuçlar, dielektrik sabiti değerleri için bulunan sonuçları desteklemektedir. Yani benzer davranışlar göstermiştir.

(DEAMSt0.23-ko-BMA) ligand ve onun metal komplekslerinin 1 kHz'de elektriksel iletkenlikleri kıyaslandığında, ligandın iletkenlik değeri ($\sigma = 2.70 \times 10^{-9}$) olarak bulundu. Çizelge 2.'den de görüldüğü gibi metal komplekslerinde iletkenlik değerleri azalmıştır. Ni(II) metal kompleksinin iletkenlik değeri Co(II) ve Zn(II)'den yüksek bulunmuştur. Bu da metal iyonu ve polimerin fonksiyonel grupları arasında iyonik karakterin oldukça yüksek olduğunu gösterir. Literatürlerde benzer davranışlar gözlenmiştir [Rivas vd. 2000, El-Arnaouty vd. 2013, El-Arnaouty vd. 2018]. Metal komplekslerin iletkenlik değerlerinin büyüklüğü Ni(II), Zn(II) ve Co(II) şeklinde sıralanır. Analizlerden elde edilen tüm sonuçlara göre, Ni(II) metal iyonunun ligand ile kompleks oluşturma eğiliminin daha yüksek olduğu görülmüştür.

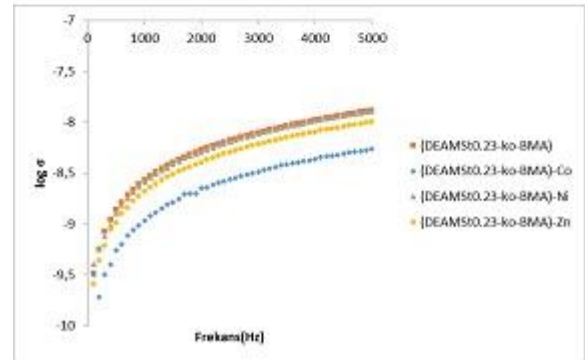
Sonuç olarak, sentezlenen (DEAMSt0.23-ko-BMA) ligand ve kopolimer-metal kompleksleri için elde edilen tüm verilerin birbirini destekler nitelikte olduğu bulundu. Bu çalışmadan elde edilen sonuçların pek çok teknolojik ve endüstriyel alanlarda uygulama imkanı bulabileceği söylenebilir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 9(a-c) (DEAMSt0.23-ko-BMA), (DEAMSt0.23-ko-BMA)-Ni, (DEAMSt0.23-ko-BMA)-Co ve (DEAMSt0.23-ko-BMA)-Zn komplekslerinin dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü ve iletkenlik değerlerinin frekansla değişimi

Çizelge 2. (DEAMSt0.23-ko-BMA) ligand ve onun metal komplekslerinin 1 kHz'de dielektrik sabitleri (ϵ'), dielektrik kayıp faktörleri (ϵ''), iletkenlik (σ) değerleri.

Ligand ve Metal Kompleksleri	Dielektrik Sabiti (ϵ')	Dielektrik Kayıp Faktör (ϵ'')	İletkenlik (S/cm) (σ)
P(DEAMSt0.23-co-BMA)	4.84	0.22	2.70×10^{-9}
P(DEAMSt0.23-co-BMA)-Co	1.96	0.04	1.08×10^{-9}
P(DEAMSt0.23-co-BMA)-Ni	4,62	0.15	2.58×10^{-9}
P(DEAMSt0.23-co-BMA)-Zn	3.72	0.05	2.08×10^{-9}

Teşekkür

Bu projenin mali desteği için FUBAP FF-17-27'ye teşekkür ederiz.

4. Kaynaklar

Açıkşes, A., Çömez, N., Bıryan, F., 2018. Preparation and characterization of styrene bearing diethanolamine side group, styrene copolymer systems and their metal complexes, *Hindawi International Journal of Polymer Science*, Vol. 2018, Article ID 6703783, 1-5.

Açıkşes, A., Taşkan, G., Barım, G., 2018. A study on copolymer systems of styrene with diethanolamine side group and methyl methacrylate", *Hindawi J. of Chemistry*, Vol. 2018, Article ID 8957267, 1-12.

Acosta, J.L., Morales, E., 1996. Ionic conductive polymer systems base polyether and polyphosphazene blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, p. 1185.

Alexandratos, S.D., 2007. New polymer-supported ion-complexing agents: Design, Preparation and metal ion affinities of immobilized ligands, *J. of Hazardous Materials*, A139467-470.

Amanda, N.P., Spiro, D.A., 2010. Engineering selectivity into polymer-supported reagents for transition metal ion complex formation, *Reactive & Functional Polymer*, 70, 545-554.

Bamaszal, L., Weston, J. C. and Kendrew, J. C., 1965. On the nature of allosteric transitions: A plausible model, *J. Mol. Biol*, 12, 130.

Belekere, N.N., Misra, S.C.K., Ram, M.K., Rout, D., Grapta, R., Malhatra, B.D., Chandra, S., 1992. Interfacial polymerization in semiconducting polypyrrole thin films, *J. Phys., Condens Matter*, 4, 5747-5756.

Bello-Vieda, N.J., Murcia, R.A., Castro, A.M., Macías, M.A. and Hurtado, J.J., 2017. Coordination polymers containing 1,3-phenylenebis-((1H-1,2,4-triazol-1-yl)methanone) ligand: Synthesis and ϵ -caprolactone polymerization behavior, *Molecules*, 22(11), pp.1860.

Bilici, A., 2009. Oksidatif polikondenzasyon ile aromatik halkalı azometin polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 125.

Botros, S.H., Abd-El-Ghaffar, M.A., Eid, M.A.M., 2006. Synthesis of polymer-metal complexes and their effects on dielectric properties and ageing and UV resistance of SBR vulcanizates, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45, 1347-1355.

- Cazacu, M., Marcu, M., Vlad, A., Rusu, G.I., Avadanei, M., 2004. Chalet polymers. VI: New copolymers of the some siloxane containing bis(2,4-dihydroxybenzaldehydeimine)Me²⁺ with bis-(p-carboxyphenyl) diphenylsilane, *Journal of Organometallic Chemistry*, 689(19), 3005-3011
- Coşkun, M.F., Demirelli, K., Güzel, D., Coşkun, M., 2002. Free-radical copolymerization of 3-phthalimido-2-hydroxypropyl methacrylate with styrene: The determination of monomer reactivity ratios and thermal analysis studies, *J. of Polymers Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 40, pp. 650-658, 2002.
- El-Arnaouty, M.B., Abdel Ghaffar, A.M., Eid, M., 2013, Properties of grafted polymer metal complexes as ion exchangers and its electrical conductivity, *Polymer Engineering and Science*, DOI 10.1002/Pen, 790.
- El-Sonbati A.Z. and Hefni, M.A., 1994. Polymer complexes. Part XXVI—Novel mixed ligand poly-(5-vinyl salicylidene)-1,2-diaminobenzene complexes, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 43, No. 1, pp. 33–42.
- Gao, B., Wei, X. and Zhang, Y., 2013. Synthesis and luminescence properties of polymeric complexes of Cu(II), Zn(II) and Al(III) with 8-hydroxyquinoline side group-containing polystyrene, *Optical Materials*, vol. 35, no. 3, pp. 536–542.
- Golikand, A.N. and Didehban, K., 2010. Preparation and characterization of polymer/multiwall carbon nanotube/nanoparticle nanocomposites and preparation of their metal complexes. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.118, 113-120.
- Gurnule, W.B., Juneja, H.D., Paliwal, L.J., 2000. Ion Exchange Properties of 8-Hydroxyquinoline biuret-formaldehyde tercopolymer, *Ind. J. Chem.*, 39, pp. 1113–1120.
- He, Y., Wang L. and Cai, C., 2011. Diethanol amine-functionalized polymer-supported palladium (0) complex as catalyst for Suzuki cross-coupling reaction in water," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 121, no. 1, pp. 286–291.
- Iseid, S.S., Kuehn, C.G., Lyon, J.M. and Merrifield, R.B., 1982. Specific peptide sequences for metal ion coordination. 1. Solid-phase synthesis of cyclo-(Gly-His)₃, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 2632, 2.
- İyibakanlar, G., Oktay, A., 2007. Bazı Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Frekansla Değişimlerinin İncelenmesi, *Havacılık ve Uzay Teknolojileri*, Cilt 3, Sayı 1, 11-19.
- Kaliyappan, T., Swaminathan C.S. and Kanan, P., 1996. Synthesis and characterization of new metal chelating polymer and derived Ni(II) and Cu(II) polymer complexes, *Polymer*. Vol: 37. No: 13, 2865-2869.
- Kimura, H., Murata, Y., Matsumoto, A., Hasegawa, K., Ohtsuka, K., Fulkuda, A., 1999. *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, pp. 2273-2279.
- Kliyappan, T., Rajagopan, S., Kannan, P., 2004. New polymeric schiff base and its metal complexes', *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, pp. 494-500.
- Lee, E. and Jeong, Y.G., 2015. Electrical and dielectric properties of poly(1,3,4-oxdiazole) nanocomposite films with graphene sheets dispersed in layers, *Fiber. Polym*, 16, pp. 2021.
- Mamdouh, S.M., Azza, E.H.A., Wael, M.A., 2015. Synthesis and characterization of some

- transition metals polymer complexes, *Journal of Molecular Structure*, 1095, pp. 135-143.
- Park, H.H., Choi, Y., Park, D.J., Cho, S.Y., Yun, Y.S. and Jin, H.J., 2013. Enhanced dielectric properties of electrospun titanium dioxide/polyvinylidene fluoride nanofibrous composites, *Fibers Polym*, 14, pp. 1521–1525.
- Rahangdale, P.K., Gurnule, W.B., Paliwal, L.J., Kharat, R.B., 2003. Chelation ion-exchange properties of copolymer resins derived from 2-hydroxyacetophenone, oxamide and formaldehyde, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 33, pp. 1187-1205.
- Raja, Z., Sharma, A.K., Narasimha Rao, V.V.R., 2004. Inpadence Spectra and dielectric analysis of PMMA-co-P4VPNO polymer films, *Materials Letters*, 58, 3242-3247, 2004.
- Rivas, B.L., Seguel, G.V. Ancatripai, C., 2000. Polymer-metal complexes: Synthesis, characterization, and properties of poly (maleic acid) metal complexes with Cu(II), Co(II), Ni(II), and Zn (II), *Polymer Bulletin*, 44, 445-452.
- Sahni, S.K., Bennecom, R.N., Reedijk, J., 1985. A spectral study of transition-metal complexes on a chelating ion-exchange resin containing aminophosphonic acid groups, *Polyhedron*, Vol. 4, Issue 9, pp. 1643-1658.
- Sebastian, N., George, B., Mathew, B., 1998. Metal complexes of poly(acrylic acid): synthesis, characterization and thermogravimetric studies, *Polym. Degrad. Stab.*, 60:371–375,
- hypochloride, *Carbohydrate Polymers*, 68, 728-733.
- Serttekin, S., 2009. Etilendiamin içeren Ni(II), Co(II), Cu(II) sentezi ve yapılarının aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.
- Seven, P., Coşkun, M., Demirelli, K., 2008. Synthesis and characterization of two armed graft copolymers prepared with acrylate and methacrylate using atom transfer radical polymerization, *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 68, pp. 922-930.
- Shahada, L., El-Toukhy, A., Abu-Raqabah, A.T., 1997. Synthesis and characterization of a new chelating polymer and its metal complexes, *J. Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 115, 61-72.
- Sherrington, D.C., Hodge, P., 1988. Syntheses and Separations Using Functional Polymers, *Published by John Wiley & Sons*, New York.
- Shinichi, N., 1996. Sumitomo Bakelite Co. Japan, Jpn, *Kokai, Tokkyo JP* 08, 143(1) 750–770.
- Singru, R.N., Gurnule, W.B., Khati, V.A., Zade, A.B., 2010. Dontulwar, eco-friendly application of p-cresol-melamine-formaldehyde polymer resin as an ion-exchanger and its electrical and thermal study. *Desalination* 263, 200-210.
- Smitha, B., Sridhar, S. and Khan, A.A., 2005. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications, A Review, *J. Membr. Sci.*, 259, 10.
- Sun, C., Qu, R., Ji, C., et al., 2006. Preparation and adsorption properties of crosslinked polystyrene-supported low-generation

diethanolamine-typed dendrimer for metal ions, *Talanta*, vol. 70, no. 1, pp. 14–19.

Syrlybaeva, R., Movsum-zade, N., Safiullina, I., Puzin, Y. and Movsum-zade, E., 2015. Polymer-metal complexes of polyacrylonitrile and its copolymers: synthesis and theoretical study, *Journal of Polymer Research*, Vol. 22, No. 6, 2015.

Takemoto, K., Ottenbrite, N. M. and Kamachi, M., 1997. *Functional Monomers and Polymers*, Marcel Dekker Inc., New York.

Vinodh, R., Ilakiya, A., Elamathi, S., Songeetha D., 2010. A novel anion exchange membrane from polystyrene (ethylene buthylene) polystyren: Synthesis and characterization. *Materials Science and Engineering B.167*, 43-50.

Wu, G.M., Lin, S.J., Yang, C.C., 2006. Preparation and characterization of PVA/PAA membranes for solid polymer electrolytes, *Membr. Sci.*, 275, 127.