

## الاستقرارية الحرارية لسبائك الايبوكسي - معقدات البولي يوريا الفلزية

محمود محمد الدليمي

أكرم عزيز محمد

قسم الكيمياء

كلية العلوم

جامعة الموصل

(تاريخ الاستلام 2007/1/9 ، تاريخ القبول 2007/4/23)

### المخلص

تم في هذا البحث دراسة الاستقرارية الحرارية لسبائك راتنج الايبوكسي مع مجموعة من معقدات البولي يوريا الفلزية ومقارنتها مع الاستقرارية الحرارية لبوليمرات البولي يوريا ومعقداتها منفردة باستخدام التحليل الحراري الوزني ذو الحرارة المتغيرة (TGA). وجد أن بوليمرات البولي يوريا تمتلك استقراراً حرارياً يتراوح بين 250-310°م ونقل قيم IDT حسب التسلسل الآتي PBU > POU > PPU > PTU. أما قيم MDT فتتقارب مع بعضها كثيراً حيث تتراوح بين 335-350°م. أما قيم 350 (W %) فتتقارب فيما بينها ولكنها تقترب من بعضها عند حرارة 500°م. كما لوحظ تقارب منحنيات TGA للسبائك مع بعضها لكافة النماذج وتلاشي الفروقات التي تظهر بين معقد وآخر (التي تظهر في حالته المنفردة) وخاصة في المنطقة المحصورة بين 300-500°م. ويلاحظ أن درجات حرارة نهاية التفكك للسبائك عموماً تتجاوز 600°م بخلاف الايبوكسي لوحده حيث لا تتجاوز هذه القيمة له 400°م في أقصى درجات تفككه. وأشارت المقارنة أن معدل قيم IDT و MDT و 350 (W %) للسبائك غير المعاملة لاتزيد عن 118°م و 386°م و 62 % وارتفعت إلى قيم معدلها 180°م و 590°م و 86 % على التوالي لنفس السبائك المعاملة حامضياً أو قاعدياً.

## Thermal Stability of Epoxy – Metallic Polyurea Complexes

Akram A. Mohamed

Mahmood M. Al-Duleemy

Department of Chemistry  
College of Sciences  
Mosul University

### ABSTRACT

In This work, thermal stability of epoxy resin belended with polyurea-metal complexes were investigated using (TGA) and compared with the non-blended polyurea complexes. It was found that polyureas alone exhibit thermal stability between 250-310 °C. The values of IDT decreased in the order PBU > POU > PPU > PTU, while

the values of MDT is much closer to each other in the range 335-350°C. The differences between TGA thermograms appeared in polyurea complexes were approximately diminished in epoxy blend thermograms especially in the region 300-500 °C. The complete decomposition temperature for the blends are more than 600 °C whilest, this temperature not exceeds 400 °C for epoxy resin alone. The average reference values IDT, MDT and (W %) 350 are 118 °C, 386 °C and 62 % respectively for the untreated samples and raised to 180 °C, 590 °C and 86 % respectively for (alkaline or acidic) treated blends.

### المقدمة

استخدمت راتنجات الأيبوكسي بشكل واسع في عمليات الوقاية السطحية مثل الاصباغ المضادة للتآكل وطلاءات السفن البحرية وتغطية سطوح المواد وهذه تمتاز بالصلابة ومقاومة المواد الكيميائية (Billmeyer, 1962) وفي اللواصق ومواد العزل الكهربائي والدوائر الالكترونية ومجالات الصناعة المختلفة التي لا يحصيها عد بسبب خفة وزنها ومثانتها وسهولة تصنيعها (Lee and Neville, 1967). وقد انجزت مئات الأبحاث حول هذا الراتنج المهم لتطوير اداءه الاستخدامي منها دراسة (Moznina et al., 1998) للصفات الكهربائية للأيبوكسي المسبوك مع الألومينا بوصفها عاملاً لدرجة الحرارة وتردد التيار. كذلك بحوث Buggy وآخرون (1996) لدراسة حركية ولزوجة أنظمة الأيبوكسي المحشو بألياف الكربون باستخدام المسح الحراري التفاضلي (DSC). كما انجزت دراسات حول تحضير سباتك (إيبوكسي - إبي سلفايد) باستخدام البولي أميدات كمادة مصلية (Tsuchida and Bell, 2000). كما درس Brown وآخرون (2000) و Hamerton وآخرون (2001) السلوك الحراري لمجموعة من سباتك الأيبوكسي - إيماديزول مع معقدات فلزية لمجموعة من العناصر الانتقالية مثل Mn، Co، Cu، Zn و Ag. وقد وجد أن الثبات الحراري للمعقدات المحضرة من كلوريدات الفلزات أكبر من تلك المحضرة من خلاتها إلا أن لها بعض نقاط الضعف مثل ثباته الحراري الواطن وعدم تحللها مع معقدات البولي يوريا الفلزية ذات التحمل الحراري الأعلى من الأيبوكسي لاعطائها تحمل حراري أعلى. وكذلك فإن وجود مركب نثروجيني مع الأيبوكسي يساعد على تحلل البوليمر عند التقادم الطويل مما يساعد على تنظيف البيئة من مخلفاته.

### الجزء العملي

#### 1. تحضير ليكاتادات البولي يوريا:

حضرت هذه البوليمرات بتفاعل الامينات الثنائية الأكتية: 1، 2- فلين ثنائي أمين، 1، 4- فلين ثنائي أمين، 2، 6- تولودين ثنائي أمين (Fluka)، بنزددين (B.D.H.) مع اليوريا حسب الطريقة المشار إليها في المصدر (Sandler and Karo, 1974) لتحضير أربعة أنواع من بوليمرات البولي يوريا كما مبين تراكيبها ورموزها في الجدول (1).

## 2. تحضير المعقدات الفلزية للبولي يوريا:

حضرت هذه المعقدات بمزج نسب مولية معينة من كلوريدات الفلزات المائية:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  مع ليكاندات البولي يوريا وحسب المصدر (Mohamed et al., 2003) للحصول على خمسة أنواع من المعقدات الفلزية للبولي يوريا. وقد أثبتت نفس الدراسة أنها تمتلك الأشكال التناسقية المؤشرة في الجدول (2).

## 3. تحضير سبائك الايبوكسي مع معقدات البولي يوريا الفلزية:

استخدم راتنج الايبوكسي التجاري (Lyco-pox 103) ذو اللزوجة الواطئة لتحضير السبائك البوليمرية. وذلك بمزج الايبوكسي السائل مع المعقد الفلزي بنسبة (1:1 وزناً) ومزجه بشدة حتى يصل إلى مرحلة التجانس تقريباً. تضاف بعدها المادة المصلبة للراتنج إلى المزيج وخطها بشدة معه لمدة دقيقة لتعمل على تصلب الراتنج محتوياً بداخله على المعقد الفلزي. تصب السبيكة قبل تصلبها على شريحة بولي ايثيلين. وبعد التصلب الكامل نقشط السبيكة ونقطع إلى قطع مناسبة للدراسة.

## 4. قياس التحليل الحراري الوزني (TGA): Thermogravimetric Analysis

انجزت التحليلات الحرارية الوزنية باستخدام جهاز مختبري مصمم حسب النموذج الموجود في المصدر (McCaffery, 1970) وتمت جميع القياسات في ظروف المختبر.

الجدول 1 : بوليمرات البولي يوريا ورموزها وبعض صفاتها.

شكل البوليمر	الرمز	اللون	الناتج %	الذوبانية	درجة التلين (م°)
 Poly (N,N'-1,4-Phenylene Urea)	PPU	بنفسجي	73.5	DMSO H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	280
 Poly (N,N'-1,2-Phenylene Urea)	POU	أصفر فاتح	70.6	DMSO H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	220
 Poly (N,N'-2,6-Tolidine Urea)	PTU	قهوائي	60.5	DMSO H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	263
 Poly (N,N'-Benzidine Urea)	PBU	أصفر	78.2	DMSO H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	300



الجدول 2 : المعقدات الفلزية للبولي يوريا المحضرة وبعض صفاتها.

تركييب المعقد	رمز المعقد	اللون	درجة التلنن (م°)
MnL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Mn(PBU)	قهوائي	410
CrL <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	Cr(PBU)	اخضر غامق	360
CoL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	Co(PBU)	اخضر فاتح	300
NiL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	Ni(PBU)	بني	300
CuL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	Cu(PBU)	قهوائي	300
MnL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Mn(PPU)	قهوائي	390
CrL <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	Cr(PPU)	بني غامق	370
CoL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	Co(PPU)	اسود	300
NiL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	Ni(PPU)	قهوائي	290
CuL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	Cu(PPU)	اسود	290
[MnLCl.H <sub>2</sub> O]Cl	Mn(POU)	ابيض	325
[CrL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O]Cl	Cr(POU)	اخضر	320
[CoLCl.H <sub>2</sub> O]Cl	Co(POU)	ازرق	280
[NiLCl.H <sub>2</sub> O]Cl	Ni(POU)	اخضر	260
[CuLCl.H <sub>2</sub> O]Cl	Cu(POU)	قهوائي	260
[MnLCl.H <sub>2</sub> O]Cl	Mn(PTU)	قهوائي فاتح	380
[CrL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O]Cl	Cr(PTU)	قهوائي عميق	340
[CoLCl.H <sub>2</sub> O]Cl	Co(PTU)	اخضر	300
[NiLCl.H <sub>2</sub> O]Cl	Ni(PTU)	بني	290
[CuLCl.H <sub>2</sub> O]Cl	Cu(PTU)	قهوائي	260

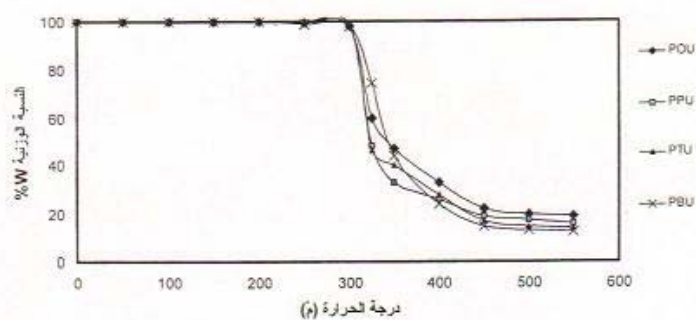
L = Ligand (PBU, PPU, POU and PTU)

#### النتائج والمناقشة

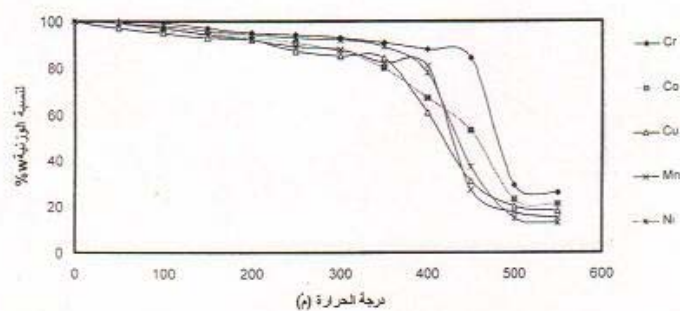
الاستقرارية الحرارية لبوليمرات البولوي يوريا ومعقداتها الفلزية:

- تمت هذه الدراسة باستخدام التحليل الحراري الوزني ذي الحرارة المتغيرة (TGA). واستناداً إلى منحنيات التحليل فقد تم اعتماد بعض القيم المرجعية التي يمكن تفسير النتائج من خلالها وهذه القيم هي:
1. درجة حرارة بداية تحلل البوليمر Initial Decomposition Temp. (IDT).
  2. درجة حرارة متوسط تحلل البوليمر Middle Decomposition Temp. (MDT).
  3. النسبة الوزنية المتبقية عند درجات الحرارة 350 و 500م، 350 (W %) و 500 (W %).

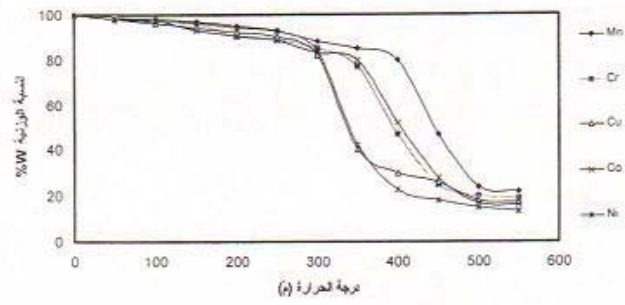
وتم قياس قيم IDT من تقاطع مماسات منحنيات TGA عند نقاط التغير في بداية التحلل. أما قيم MDT فتم قياسها عند الدرجة الحرارية التي يفقد فيها البوليمر نصف وزنه. وتوضح الأشكال 1-5 منحنيات التحليل الحراري الوزني لبوليمرات البولي يوريا ومعقداتها مع الفلزات المختلفة.



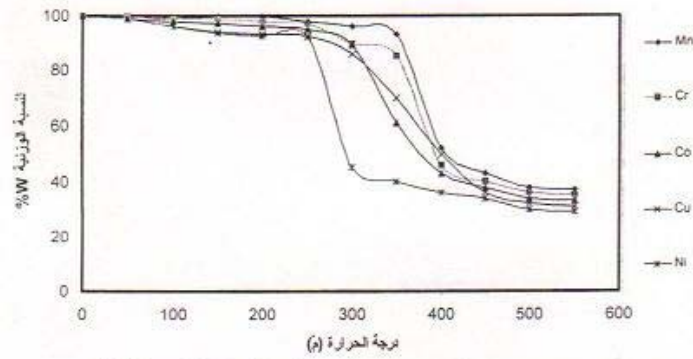
الشكل 1 : منحنيات التحليل الحراري الوزني لبوليمرات البولي يوريا منفردة.



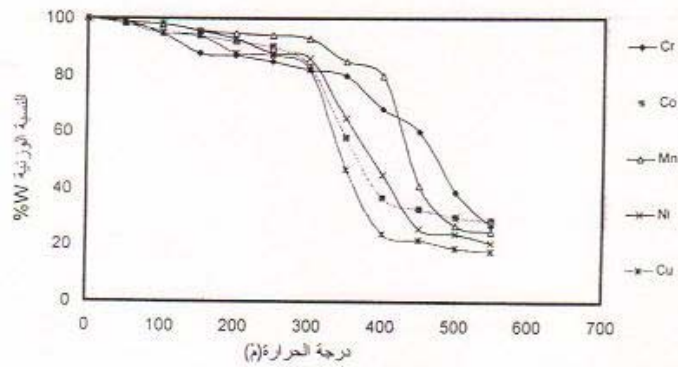
الشكل 2 : منحنيات التحليل الحراري الوزني لمعقدات PBU مع الفلزات.



الشكل 3 : منحنيات التحليل الحراري الوزني لمعدنات PPU مع الفلزات.



الشكل 4 : منحنيات التحليل الحراري الوزني لمعدنات POU مع الفلزات.



الشكل 5 : منحنيات التحليل الحراري الوزني لمعدنات PTU مع الفلزات.

ومن هذه المنحنيات استخرجت القيم المرجعية لنفاة الذكر وادرجت في الجدول (3) ويلاحظ من هذه القيم ان بوليمرات البولي يوريا منفردة تمتلك استقراراً حرارياً يتراوح بين 250-310°م. ونقل قيم IDT لهذه البوليمرات حسب التسلسل الآتي:

PBU > POU > PPU > PTU

وتتسجم هذه النتيجة مع ما هو معروف في الادبيات العلمية التي تقول ان زيادة الاروماتية تزيد من الاستقرارية الحرارية (Tager, 1974) حيث أن PBU الحاوي على حلقتين اروماتيتين متجاورتين في وحدته المتكررة يمتلك أعلى درجة حرارة تفكك قياساً بالبوليمرات الأخرى. اما قيم MDT فتتقارب مع بعضها كثيراً حيث تتراوح بين 335-350°م. أما قيم 350 (W %) فتفاوت فيما بينها ولكنها عند درجة حرارة 500°م تقترب من بعضها بحيث لا يزيد الفرق بينها 4 % وزناً.

اما بالنسبة لاستقرارية معقدات البولي يوريا الحرارية فيلاحظ بصورة عامة تناقصاً في الوزن بنسبة (10-15) % في المراحل الاولى من التفكك في الدرجات الحرارية الواطئة نسبياً والذي يعزى الى فقدان جزيئات صغيرة من المعقد البوليمري. وباستعراض قيم IDT و MDT لهذه البوليمرات ومقارنتها مع نظائرها لبوليمرات البولي يوريا منفردة يلاحظ زيادة واضحة في هذه القيم. فمثلاً تتراوح الزيادة في قيم IDT بين 30-110°م لمعقدات PBU الفلزية والزيادة في قيم MDT فتتراوح بين 65-125°م. اما بالنسبة للوزان المتبقية عند 350°م فيلاحظ زيادة كبيرة ايضاً في المعقدات الفلزية عن نظائرها في البولي يوريا، فمثلاً تتراوح الزيادة في قيم 350 (W %) بين (35-45) % لمعقدات PBU. وتتردد هذه الزيادة صعوداً وهبوطاً في المعقدات الأخرى.



الجدول 3 : قيم IDT و MDT والنسب الوزنية المستلثة من منحنيات التحليل الحراري الوزني ذو الحرارة المتغيرة لبوليمرات البولي يوريا ومعقداتها الفلزية.

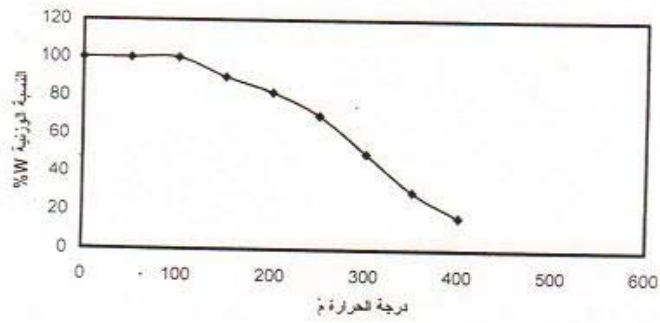
البولي يوريا ومعقداتها	الفلز المستخدم	IDT (°C)	MDT (°C)	(W %) 350	(W %) 500
PBU	-	310	350	47	13
	Mn	460	475	90	28
	Cr	400	435	82	18
	Co	350	455	81	23
	Ni	375	435	83	16
	Cu	340	415	84	20
PPU	-	300	335	24	18
	Mn	420	440	82	24
	Cr	380	390	78	20
	Co	340	400	80	18
	Ni	320	375	43	17
	Cu	320	340	39	19
POU	-	305	350	50	21
	Mn	370	415	93	38
	Cr	340	390	85	36
	Co	310	400	70	30
	Ni	250	290	40	28
	Cu	320	375	60	33
PTU	-	250	340	39	17
	Mn	420	440	83	28
	Cr	380	470	60	38
	Co	325	370	80	30
	Ni	320	390	72	23
	Cu	300	340	48	20

#### الاستقرارية الحرارية لسباتك الايبوكسي / معقدات البولي يوريا الفلزية:

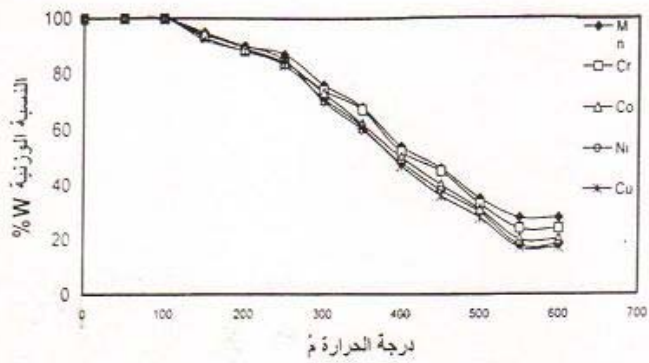
تشير الاشكال (7-10) الى منحنيات التحليل الحراري الوزني لبوليمرات البولي يوريا الفلزية المسبوكة مع راتنج الايبوكسي بنسبة 1:1 ويلاحظ من المقارنة الاولى لهذه المنحنيات مع نظائرها للمعقدات الفلزية منفردة (الاشكال 2-5) تقارب منحنيات السباتك مع بعضها لكافة النماذج المدروسة وتلاشي الفروقات التي تظهر بين معقد واخر (في حالته المنفردة) خاصة في المنطقة المحصورة بين 300-500°C. وتأخذ المنحنيات شكلاً متقارباً يشبه الى حد كبير منحنى TGA للايوكسي لوحده (الشكل 6). ونعتقد ان راتنج الايبوكسي بجزيئاته المتشابكة والتي تحوي معقدات البولي يوريا بداخلها تظهر تأثيراً حرارياً كبير مما يلاحظ في المعقدات منفردة. كما نرجح ان يظهر تأثيراً اخر في درجات الحرارة المرتفعة نسبياً بدخول معقدات البولي يوريا بعد تفككها جزئياً ضمن شبكة الايبوكسي من خلال عملها كعوامل مشبكة Crosslinking Agents.



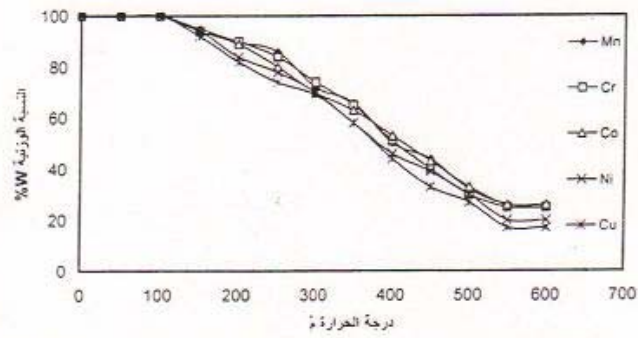
الاستقرارية الحرارية لسبائك الالبيوكسي - معقدات البولني ...



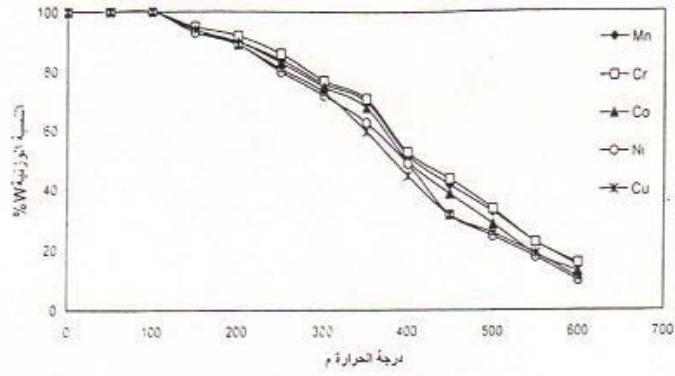
الشكل 6 : منحنى التحليل الحراري الوزني ذو الحرارة المتغيرة لراتنج الالبيوكسي.



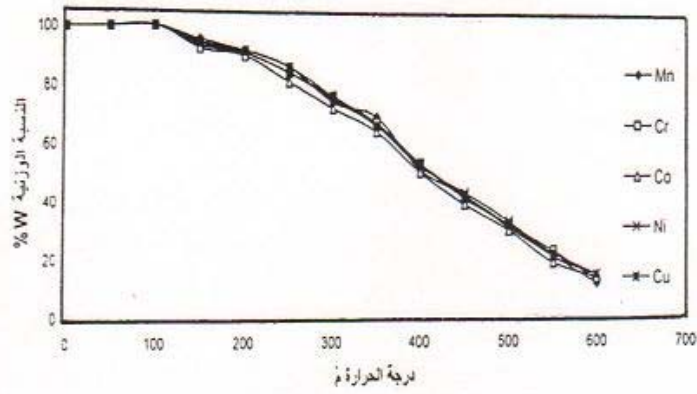
الشكل 7 : منحنيات التحليل الحراري الوزني لسبائك الالبيوكسي مع معقدات PBU الفلزية.



الشكل 8 : منحنيات التحليل الحراري الوزني لسبائك الالبيوكسي مع معقدات PPU الفلزية.

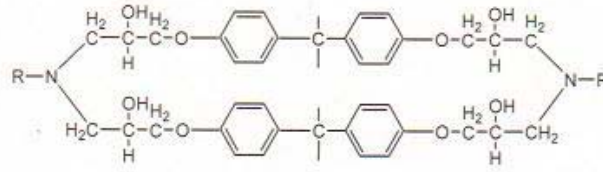


الشكل 9 : منحنيات التحليل الحراري الوزني لسبائك الالبيوكسي مع معقدات POU الفلزية.

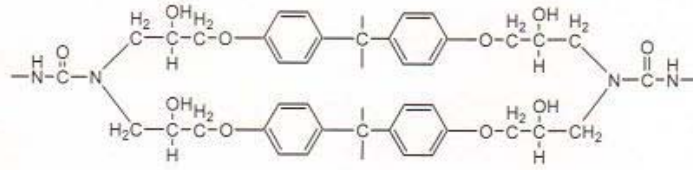


الشكل 10 : منحنيات التحليل الحراري الوزني لسبائك الالبيوكسي مع معقدات PTU الفلزية.

وإذا علمنا ان راتنج الالبيوكسي يتصلب ببعض المركبات الامينية فمن الممكن التصور ان بعض مجاميع اليوريا في المعقدات الفلزية يمكن ان تحل كعوامل تشابك بطريقة تبادلية مع المركبات الامينية المشبكة الموجودة اصلاً مع راتنج الالبيوكسي وحسب المخطط الآتي:



راتنج اليبوكسي مصلب بمركب اميني (RNH2)



راتنج اليبوكسي متشابك مع معقد بولي بوريا فلزي

كما يلاحظ من الأشكال أنفة الذكر ان درجات حرارة نهاية التفكك للسبائك عموماً تتجاوز 600م° بخلاف الالبيوكسي لوحده حيث لا تتجاوز هذه القيمة له 400م° في اقصى درجات تفككه. وباستعراض قيم IDT و MDT و 350 (W %) عند درجات حرارية متفاوتة والمسئلة من الاشكال المذكورة يلاحظ ان قيم IDT للسبائك عموماً تزيد قليلاً عن هذه القيمة للالبيوكسي وتتراوح الزيادة بين 8-30م° لكافة النماذج (الجدول 4). اما بالنسبة لقيم MDT فانها تتعد كثيراً عن نفس القيمة للالبيوكسي منفرداً وتتراوح الزيادة بين 100-120م°.

اما بالنسبة للوزن المتبقي عند 350م° فهو بحدود ضعفي قيمته للالبيوكسي منفرداً. اما عند 500م° فان الوزن المتبقي للسبائك يكون بمعدل 30 % بينما يكون الالبيوكسي لوحده قد تالشى تماماً وتشير هذه النتائج الى استقرارية جيدة لسبائك الالبيوكسي مع معقدات البولي بوريا الفلزية مقارنة بالراتنج منفرداً. وعند مقارنة الدرجات الحرارية المرجعية للسبائك فيما بينها يلاحظ تفوق بسيط لقيم سبائك المنغنيز والكروم على الاخرى مع مجيء سبائك النحاس في اخر التسلسل وحسب نفس السياق الذي مر بنا سابقاً. ويمكن أن يعزى هذا الى اختلاف اقطار ذرات العناصر الفلزية حيث تكون معقدات العناصر ذات الاوزان الذرية القليلة ذات استقرار حراري اعلى من معقدات العناصر ذات الاوزان الذرية الاعلى (العدد الذري (29)(Cu), (28)(Ni), (27)(Co), (25)(Mn)).

الجدول 4 : قيم IDT و MDT والنسب الوزنية المستتلة من منحنيات التحليل الحراري الوزني ذو الحرارة المتغيرة لسبائك الايبوكسي مع معقدات البولي يوريا الفلزية.

الشبكة البوليمرية	الفلز المستخدم	IDT (م°)	MDT (م°)	(W %) 350	(W %) 500
E-PBU	Mn	138	420	68	38
	Cr	130	400	67	36
	Co	127	395	62	32
	Ni	124	380	60	31
	Cu	123	380	61	30
E-PPU	Mn	138	410	66	34
	Cr	127	418	65	33
	Co	126	410	63	34
	Ni	122	380	58	28
	Cu	122	380	58	30
E-POU	Mn	125	405	70	38
	Cr	125	405	71	38
	Co	124	400	68	32
	Ni	117	375	63	30
	Cu	117	380	60	30
E-PTU	Mn	120	400	68	32
	Cr	120	400	66	32
	Co	118	395	63	32
	Ni	112	400	65	28
	Cu	110	400	65	30
Epoxy	-	102	280	23	0.0

#### تأثير الحامضية على استقرارية سبائك الايبوكسي / معقدات البولي يوريا النحاسية:

درست تأثير الحامضية (pH) على لاستقرارية الحرارية للسبائك المذكورة مع معقدات النحاس لفترات زمنية مختلفة ثم استخلصت القيم الحرارية المرجعية MDI, IDI و (W %) 350 من منحنيات الاستقرارية الحرارية وأدرجت في الجدول (5). وعند مقارنة قيم الدرجات المرجعية هذه النماذج مع نظائرها غير المعاملة حامضياً (لاحظ الجدول 4) تلاحظ فروقات كبيرة في هذه القيم بينما لا يزيد معدل قيم IDI, MDI و (W %) 350 عند 118م°، 386م° و 62% على التوالي للسبائك غير المعاملة نراها ترتفع الى قيم معدلها 180م°، 590م° و 86% على التوالي لنفس السبائك المعاملة حامضياً أو قاعدياً. ويمكن ان نعزو زيادة الاستقرارية الحرارية الى زيادة الكثافة التشابكية للجزيئات البوليمرية نتيجة للتحفيز الحامضي أو القاعدي. وكما هو معلوم لنوي الاختصاص فان البوليمرات المتشابهة تكون اكثر تحمل حراري من نظيراتها غير المتشابهة.



الجدول 5 : تأثير الحامضية (pH) على الاستقرارية الحرارية لسبائك الايبوكسي مع معقدات

بولي يوريا / نحاس

السيكة البوليمرية	pH	الزمن(يوم)	IDT (م°)	MDT (م°)	350 (W %)
E-PBU/Cu	5	2	166	650	90
		7	202	600	85
		14	202	600	90
	9	2	191	605	88
		7	212	585	87
		14	238	590	88
E-PPU/Cu	5	2	166	610	85
		7	170	580	87
		14	191	600	82
	9	2	153	600	83
		7	191	600	84
		14	202	585	80
E-POU/Cu	5	2	140	600	85
		7	179	595	83
		14	202	600	80
	9	2	127	600	82
		7	191	585	84
		14	202	605	82
E-PTU/Cu	5	2	140	630	80
		7	191	560	88
		14	227	605	87
	9	2	179	610	88
		7	191	625	89
		14	200	550	83

#### المصادر الأجنبية

- Billmeyer, F.W., Jr., 1984. Text Book of Polymer Science, 3 rd. Ed., Wiley Interscience, N.Y.
- Brown, J., Hamerton, I. and Howlin, B.J., 2000. J. of Appl. Polym. Sci., Vol. 75, pp. 201-217.
- Buggy, M., Temimhan, T. and Braddell, O., 1996. J. of Materials Processing Technology, No. 56, pp.292-301.
- Hamerton, I., Hay, J.N., Howlin, B.T., Jepson, P. and Mortimer, S., 2001. J. Appl. Polym. Sci., Vol. 80, pp.1489-1503.
- Lee, H. and Niville, K., 1967. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 6, John Wiley and Sons Inc., N.Y.
- McCaffery, E.L., 1970. Laboratory Preparation of Macromolecular Chemistry, McGraw-Hill Inc. N.Y.

- Mohamed, A.A., Buttrus, N.H. and Younis, M.K., 2003. Synthesis and Charcterization of Some New Co(II) and Ni(II) Complexes with Polyurea Ligands, National J. of Chemistry, Vol. 12, pp.533-545.
- Moznine, R.E., Blanc, F., Lientier, M. and Lefort, A., 1998. Relaxation Phenomenon in Composite Materials, Eur. Phys. J., AP3, pp. 127-134.
- Sandler, S.R. and Karo, W., 1974, Polymer Synthesis, 8 th Ed., Academic Press, N.Y. pp.185-192.
- Tager, A., 1974. Physical Chemistry of Polymers, 2 nd. Ed., Mir Publishers, Moscow.
- Tsuhida, K. and Bell, P., 2000. A New Epoxy-Episulfide Resin System for Coating Applications: Curing Mechanism and Properties, International J. of Adhension and Adhesives, Vol. 20, pp.449-456.