

П. В. Пастухов, В. Л. Петровський, О. І. Лавренюк, Б. М. Михалічко
Львівський державний університет безпеки життєдіяльності

ПОЖЕЖНА НЕБЕЗПЕКА ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСІАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ, ЩО МІСТЯТЬ АНТИПРЕН-ЗАТВЕРДНИК [Cu(DETA)(H₂O)]SO₄·H₂O

Вступ. Стрімке зростання темпів виробництва та використання полімерних матеріалів у різних сферах призвело до збільшення кількості пожеж, зумовлених займанням виробів з полімерів. Серед найбільш поширених полімерних матеріалів є матеріали на основі епоксидних смол. Вони застосовуються у багатьох галузях: в будівництві, електромашинобудуванні та радіотехніці, суднобудуванні, машинобудуванні, в тому числі й автомобілебудуванні, авіа- та ракетобудуванні тощо. Завдяки органічній будові, високому вмісту карбону та водню епоксиполімери надзвичайно горючі. Їх горіння характеризується високою температурою та швидкістю поширення полум'я і супроводжується значним димоутворенням й виділенням великої кількості токсичних продуктів. Тому пошук нових способів зниження горючості та збереження на належному рівні експлуатаційних характеристик є одним із пріоритетних завдань при створенні та впровадженні нових епоксиполімерних матеріалів у різні галузі.

Мета. Метою роботи є отримання модифікованих купрум(II) сульфатом епоксіамінічних композицій та виявлення впливу антипрена-затвердника на їх пожежонебезпечність та фізико-механічні властивості.

Методи. В роботі використано сучасні методи досліджень: швидкість поширення полум'я визначали згідно з UL94; коефіцієнт димоутворення – відповідно до ASTM E662-19; фізико-механічні властивості оцінювали шляхом вимірювання таких параметрів, як поверхнева твердість, міцність на розрив, водопоглинання та хімічна стійкість.

Результати. Досліджено параметри пожежної небезпеки епоксіамінічних композицій з різним вмістом антипрену (0, 5, 16 та 80 мас.ч.). Результати експериментальних досліджень засвідчили, що швидкість поширення полум'я та коефіцієнт димоутворення в режимі тління та горіння є мінімальними для епоксіамінічних композицій, що містять 16 і 80 мас.ч. антипрену. Такі композиції порівняно з немодифікованими мають вищу поверхневу твердість та міцність на розрив, а також стійкіші до дії води та агресивних середовищ.

Висновки В роботі запропоновано нескладний та комерційно привабливий спосіб отримання епоксіамінічних композицій, що містять різну кількість антипрену – купрум(II) сульфату. Важливо, що отримані таким чином зразки композицій є однорідними за структурою. Їх слід розглядати як окремі хімічні речовини, а не як суміші. Хімічне зв'язування усіх компонентів композицій, а саме поява додаткових (порівняно з немодифікованою композицією) координаційних зв'язків Cu(II)–N в полімерному каркасі DGEBA/DETA-CuSO₄, відображається у покращенні фізико-механічних властивостей та зниженні показників пожежної небезпеки для цього типу композиційних матеріалів.

Ключові слова: епоксіамінічні композиції, антипрен-затвердник, купрум(II) сульфат, показники пожежної небезпеки, фізико-механічні властивості.

P. V. Pastuhov, V. L. Petrovskii, O. I. Lavrenyuk, B. M. Mykhalitchko
Lviv State University of Life Safety

FIRE HAZARD AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES FOR EPOXY-AMINE COMPOSITES CONTAINING THE [Cu(DETA)(H₂O)]SO₄·H₂O FLAME RETARDANT-HARDENER

Introduction. The rapid growth of production rates and the use of polymer materials in various fields has brought about an increase in the number of fires caused by the ignition of polymer products. Among the most common polymer materials are materials based on epoxy resins. They are used in such industries as construction, electrical engineering and radio engineering, shipbuilding, mechanical engineering, including automotive, aerospace and rocketry, etc. Due to its organic structure, high content of carbon and hydrogen, epoxy polymers are very combustible. Their combustion is characterized by high temperature and more flame propagation rate. And it is accompanied by significant smoke formation and the release of large amounts of toxic products. Therefore, the search for new ways to reduce combustibility and maintain the proper level of performance is one of the priorities in the development and implementation of new epoxy polymer materials in various fields.

Purpose. The work aims to obtain epoxy-amine composites and to discover the effect of flame retardant-hardener on their fire hazard and physical and mechanical properties.

Methods. In work used Modern research methods. The flame propagation rate was determined by UL94, the coefficient of smoke was measured by ASTM E662-19, physical and mechanical properties were evaluated by measuring parameters such as surface hardness, tensile strength, water absorption and chemical resistance.

Results. The parameters of fire danger of epoxy-amine composites with different content of flame retardant (0, 5, 16 and 80 mass parts) were studied. The results of experimental studies showed that the flame propagation rate and the smoke formation coefficient in the mode of smouldering and combustion are minimal for epoxy-amine composites containing 16 and 80 mass parts of flame retardant. Such compositions have higher surface hardness and tensile strength. And they also well as more resistant to water and aggressive environments compared to unmodified ones.

Conclusion. The paper presents a simple and commercially attractive method of obtaining epoxy-amine composites containing different amounts of flame retardant – copper(II) sulfate. It is necessary, the obtained samples of the composites are homogeneous in structure. These should be considered as individual chemicals, not as mixtures. Chemical bonding of all components of the composites, namely the appearance of additional (compared to the unmodified composite) Cu(II)-N coordination bonds in the polymer framework *DGEBA/DETA*-CuSO₄, is reflected in the enhanced physical and mechanical properties and fire hazard reduction for this type of composite materials.

Keywords: Epoxy-amine composites, Fire retardant-hardener, Fire hazard indices, Copper(II) sulfate, Physical-mechanical properties.

Постановка проблеми. Стрімке зростання темпів виробництва та використання полімерних матеріалів у різних сферах призвело до збільшення кількості пожеж, зумовлених займанням виробів з полімерів [1]. Серед найбільш поширених полімерних матеріалів є матеріали на основі епоксидних смол. Вони застосовуються у багатьох галузях, зокрема в будівництві, електромашинобудуванні та радіотехніці, суднобудуванні, машинобудуванні, в тому числі й автомобілебудуванні, авіа- та ракетобудуванні тощо [2]. Тому такі матеріали повинні відповідати найжорсткішим вимогам щодо пожежної безпеки. На жаль, епоксидні полімери за своєю природою є горючими речовинами, і при горінні виділяють велику кількість диму та токсичних продуктів горіння [3].

Для ефективного зниження горючості епоксидних смол в даний час використовують різні типи антипіренів [4]. Найперспективнішими є реакційноздатні антипірени, які завдяки наявності функційних груп вступають в різні реакції з мономерами при отриманні полімерів. Такі антипірени застосовують при синтезі смол, як модифікатори та затвердники епоксидних композицій.

Варто зазначити, що при виборі антипіренів знану увагу варто приділити питанням екологічної безпеки. Донедавна більшість запропонованих способів зниження горючості полімерів, в тому числі й на основі епоксидних смол, базувалися на застосуванні галогеновмісних антипіренів, або хімічній модифікації полімерів із застосуванням хлору чи бромів. Втім, на даний час зусилля дослідників спрямовані на розробку таких сповільнювачів горіння, що не містять галогени [5, 6].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Надзвичайно прогресивним напрямком створення епоксидних полімерних матеріалів зі зниженою пожежною небезпекою є застосування для їх виробництва комплексних сполук металів [7-10]. Авто-

рами роботи [11] було синтезовано хелатний комплекс $[Cu(DETA)(H_2O)]SO_4 \cdot H_2O$ на основі купрум(II) сульфату та діетилентриаміну (*DETA*) та наведена його структурна характеристика. Завдяки винятковій здатності неорганічних солей купруму(II) до комплексоутворення з амінами, потенційними затвердниками епоксидних смол, передбачено можливість використання згаданого комплексу для отримання епоксіамінних композиційних матеріалів зі зниженою горючістю.

В результаті отримано зразки епоксіамінних композицій, модифікованих CuSO₄, а також досліджено їх поведінку в умовах термоокисної деструкції та визначено основні параметри для оцінки їх горючості [12]. Кероване модифікування епоксіамінних композицій купрум(II) сульфатом призводить до підвищення термостійкості та значного зниження показників групи горючості. При введенні антипірену температура завершення процесу згоряння епоксіамінної композиції суттєво знизилася, що притаманне самозгасаючому характеру процесу горіння.

Втім застосування навіть дуже ефективних антипіренів доволі часто призводить до зміни фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей одержаних матеріалів. Тому вкрай важливо, щоб антипірен попри високу ефективність зниження горючості, доступність і дешевизну, не виявляв негативного впливу на експлуатаційні характеристики матеріалу, технологічні параметри його одержання і переробки у виробі.

Мета роботи. Враховуючи все сказане вище, метою цієї роботи є отримання модифікованих купрум(II) сульфатом епоксіамінних композицій та виявлення впливу антипірену-затвердника на їх пожежонебезпечність та фізико-механічні властивості.

Експериментальна частина. Для отримання композиції використовували епоксидіанову смолу марки ЕД-20 (*DGEBA*), діетилентриамін (*DETA*) та

купрум(II) сульфат. Спочатку готували комплексну сполуку на основі купрум(II) сульфату та діетиленetriаміну складу $[Cu(DETA)H_2O]SO_4 \cdot H_2O$ за методикою, описаною в роботі [11]. Приготований комплекс додавали до епоксидної смоли та ре-

тельно перемішували. Одержана композиція затвердівала впродовж доби при кімнатній температурі. Стехіометрію епоксіамінних композицій наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Стехіометрія епоксіамінних композитів модифікованих $CuSO_4$

Композиція	Мольне співвідношення DGEBA:DETA: $CuSO_4$	Масове співвідношення DGEBA:DETA: $CuSO_4$
DGEBA/DETA	5:2:0	100:10:0
DGEBA/DETA- $CuSO_4$ (5)	5:2:0,625	100:10:5
DGEBA/DETA- $CuSO_4$ (16)	5:2:2	100:10:16
DGEBA/DETA- $CuSO_4$ (80)	5:2:10	100:10:80

Згідно з UL94 визначали швидкість поширення полум'я по поверхні зразків на основі отриманих епоксіамінних композицій в горизонтальному напрямку. Для досліджень готували зразки розмірами $125 \times 10 \times 5$ мм. Перед випробуваннями зразки кондиціонували при температурі $25^\circ C$ та відносній вологості 50%. Фіксували тривалість горіння окремих ділянок зразка, сумарний час горіння та обчислювали швидкість горіння.

Коефіцієнт димоутворення оцінювали за ASTM E662-19. За цим методом визначали оптичну густину диму, який виділяється при полум'яному горінні або тлінні зразка твердого матеріалу певної маси. Причому у режимі тління на зразок діяв лише тепловий потік густиною $35 \pm 3,5$ кВт/м², а у режимі полум'яного горіння – тепловий потік та полум'я газозового пальника.

Твердість зразків оцінювали за кінчною точкою текучості. Поверхневу твердість полімеру визначали на консистометрі Хеплера втискуванням у зразок сталевого конуса з кутом $53^\circ 08'$ при навантаженні 50 Н впродовж 60 с. Міцність на розрив оцінювали за стандартною методикою з використанням розривної машини типу P-0,5 зі швидкістю

розсування затискачів 100 мм/хв. Водо- та хімістійкість композицій визначали ваговим методом за зміною маси полімерних плівок після їх витримки протягом певного часу в дистильованій воді та агресивних середовищах.

Виклад основного матеріалу. Одним із показників, що визначає пожежну безпеку полімерних матеріалів, є швидкість поширення полум'я по поверхні, лімітована швидкістю утворення горючої суміші над поверхнею матеріалу. Результати експериментальних досліджень (табл. 2) свідчать, що застосування нового антипірену-затвердника в епоксидних композиціях суттєво впливає на швидкість поширення полум'я по поверхні зразка, розташованого в горизонтальному положенні. Зразки композиції без додавання купрум(II) сульфату не припиняли горіти до моменту вимушеного їх гасіння. Середня швидкість горіння становила 25,2 мм/хв. При горінні зразка такої композиції спостерігалось падіння палаючих продуктів розкладу, від яких займався підкладений під зразок папір. В умовах пожежі це може призвести до збільшення площі пожежі та створення додаткової загрози життю людей.

Таблиця 2

Параметри пожежної безпеки епоксиполімерів

Показник властивостей композицій	Композиції з вмістом антипірену, мас. ч.			
	0	5	16	80
Середня швидкість горіння, v , мм/хв	25,2	24,0	не поширюють полум'я, згасають до нульової відмітки	
Тривалість самостійного горіння, τ , с	горять до моменту вимушеного гасіння		76	60
Категорія згідно з UL94	ПГ	ПГ	ПВ	ПВ

Додавання невеликої кількості купрум(II) сульфату (5 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого) до епоксіамінної композиції практично не впливає на швидкість поширення полум'я по поверхні зразка, розташованого в горизонтальному положенні.

При дії полум'я пальника на зразки композиції з вмістом купрум(II) сульфату 16 та 80 мас.ч. на

100 мас.ч. зв'язуючого спостерігали горіння зразка, однак після видалення полум'я самостійне горіння підтримувалось короткочасно, зразок сам згасав до досягнення полум'ям нульової відмітки. Тривалість самостійного горіння зразків цих композицій не перевищувала 1,5 хв. Займання підкладеного паперу не спостерігалось.

Оскільки швидкість поширення полум'я по зразках без антипірену та з вмістом антипірену 5 мас.ч. не перевищує 40 мм/хв, то їх можна віднести до категорії ПГ (полум'я пальника є джерелом займання горизонтально закріпленого зразка). Натомість для зразків з вмістом антипірену 16 та 80 мас.ч. швидкість горіння неможливо визначити, тому такі матеріали можна віднести до категорії стійких до горіння ПВ (полум'я пальника є джерелом займання вертикально закріпленого зразка).

Результати визначення коефіцієнта димоутворення епоксиполімерів під час тління показали (рис. 1 (a)), що вони відносяться до матеріалів з високою димоутворювальною здатністю. Однак введення антипірену в композицію в кількості 80 мас.ч. знижує коефіцієнт димоутворення більш як в два рази. Така ж закономірність простежується і при визначенні коефіцієнта димоутворення під час горіння матеріалів (рис. 1 (b)).

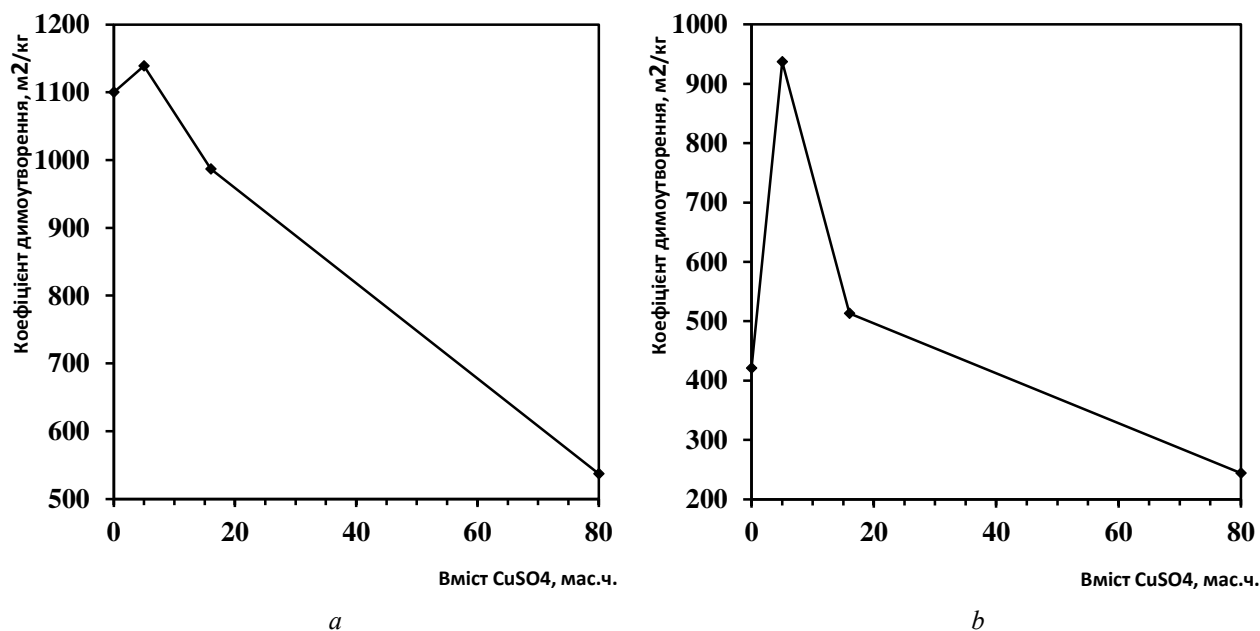


Рисунок 1. Результати експериментального визначення коефіцієнта димоутворення епоксiamінних композицій в режимі тління (a) та горіння (b)

Як зазначено вище, при виборі антипірену, попри бажану високу ефективність в зниженні горючості необхідно враховувати його вплив на експлуатаційні характеристики матеріалу, технологічні параметри його одержання та переробки у виробі. Критеріями оцінки експлуатаційних характеристик епоксiamінних композицій були вибрані поверхнева твердість, міцність на розрив, водо- та хімістійкість. Важливість вибору даних показників полягає у тому, що вони можуть бути критеріями для знаходження оптимального кількісного складу композиції.

Експериментально встановлено (табл. 3), що введення невеликої кількості купрум(II) сульфату

(5 мас.ч. на 100 мас.ч. зв'язуючого) призводить до незначного зниження поверхневої твердості епоксiamінних композицій. Найвищими значеннями поверхневої твердості характеризуються композиції з вмістом антипірену 80 мас.ч. Значення поверхневої твердості для такої композиції підвищується на 36,04 МПа в порівнянні з вихідною композицією. Очевидно, завдяки зв'язуванню купрум(II) сульфату з нітрогенумісним затвердником епоксидних композицій в процесі формування тривимірної структури, відбувається ущільнення просторової сітки. Це призводить до зниження кінетичної рухливості між вузлами сітки, що відображається у вищих значеннях поверхневої твердості.

Таблиця 3

Залежність фізико-механічних властивостей епоксiamінних композицій від вмісту антипірену

Показник властивостей композицій	Композиції з вмістом антипірену, мас. ч.			
	0	5	16	80
Поверхнева твердість, МН/м²	129,74	120,07	143,24	165,78
Міцність на розрив, МН/м²	9,74	8,85	10,25	10,61

Аналіз результатів вимірювань міцності на розрив (табл. 3) показав, що при вмісті купрум(II) сульфату 16 мас.ч. і 80 мас.ч. на 100 мас. ч. епоксидної смоли ЕД-20 міцність на розрив композиції відповідає максимальним значенням. Таку кореляцію значень міцності пояснюють оптимальним співвідношенням інгредієнтів композиції та остаточним формуванням її тривимірної ґратки.

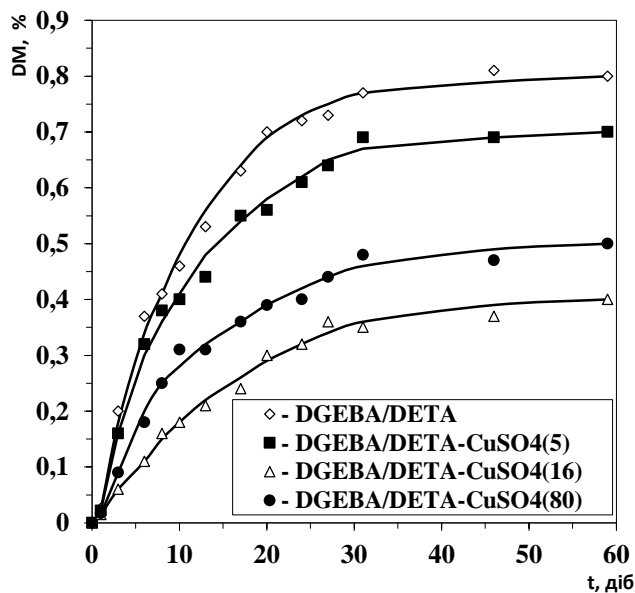


Рисунок 2. Залежність водопоглинання епоксіамінних композицій від часу витримки

Важливою характеристикою в процесі експлуатації полімерних композиційних матеріалів є стійкість до руйнування водою та агресивними середовищами. Кінетика водопоглинання подана на рис. 2.

В перші 3 доби експозиції приріст маси зразків не перевищував 0,2 мас. % на добу. Протягом наступних 10-20 діб швидкість сорбції води епоксіамінними плівками зменшується до 0,04-0,07 мас. %. А після 25-31 доби витримки настає так зване рівноважне поглинання, коли кількість сорбованої води відповідає кількості десорбованої та втраті маси полімеру. Водопоглинання плівок на основі модифікованих епоксіамінних композицій є одностадійним процесом, що свідчить про гомогенність системи.

Введення в епоксидні полімери купрум(II) сульфату знижує їх сорбційну здатність у воді, розчинах лугів та кислот (табл. 4). Зниження дифузійної проникності зразків очевидно можна пояснити зменшенням дефектності, яка виникає через внутрішні напруження. Утворення додаткових хімічних зв'язків між купрум(II) сульфатом та *DETA* в процесі структурування епоксидної композиції сприяє зменшенню проникності покриттів для агресивних середовищ. Отримані результати свідчать про формування більш щільної структури полімеру під впливом купрум(II) сульфату.

Таблиця 4

Сорбційні властивості вільних плівок на основі епоксіамінних композицій

Показник властивостей композицій	Композиції з вмістом антипірену, мас. ч.			
	0	5	16	80
Водопоглинання за 24 год, %	0,026	0,022	0,015	0,017
Рівноважне водопоглинання, %	0,8	0,7	0,4	0,5
Рівноважне набрякання в 10% H ₂ SO ₄ , %	1,2	1,2	0,9	1,1
Рівноважне набрякання в 10% NaOH, %	1,4	1,3	1,0	1,2

Висновки. В роботі запропоновано нескладний та комерційно привабливий спосіб отримання епоксіамінних композицій, що містять різну кількість антипірену – купрум(II) сульфату. Важливо, що отримані таким чином зразки композицій є однорідними за структурою. Їх слід розглядати як окремі хімічні речовини, а не як суміші. Хімічне зв'язування усіх компонентів композицій, а саме поява додаткових (порівняно з немодифікованою композицією) координаційних зв'язків Cu(II)–N в полімерному каркасі *DGEBA/DETA-CuSO₄*, відображається у покращенні їх фізико-механічних властивостей, таких як поверхнева твердість, міцність на розрив, водопоглинання та стійкість до дії агресивних середовищ. Це дало змогу також суттєво знизити показники пожежної небезпеки для цього типу композиційних матеріалів. Зок-

рема, введення антипірену в епоксіамінні композиції призводить до зниження швидкості поширення полум'я та зменшення коефіцієнта димоутворення.

Список літератури:

1. Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J.-M., Dubois Ph. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2009. Vol. 63. Issue 3. P. 100-125.
2. Jin F-L, Li X, Park S-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. Vol. 29. P. 1-11.
3. Levchik S.V., Weil E.D. Thermal decomposition, combustion and flame retardancy of

epoxy resins – a review of the recent literature. *Polym. Int.* 2004. Vol. 53. P. 1901-1929.

4. Hamerton I., Howlin B., Jepson P. Metals and coordination compounds as modifiers for epoxy resins. *Coord Chem Rev.* 2002. Vol. 224(1–2). P. 67-85.

5. Lu S.-Y., Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Prog Polym Sci.* 2002. Vol. 27(8). P. 1661-1712.

6. Mauerer O. New reactive, halogen-free flame retardant system for epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability.* 2005. Vol. 88. Issue 1. P. 70-73.

7. Ордян М.Б., Рашидян Л.Г., Айвазян Г.Б. и др. Модификация эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденной смесями ароматических диаминов, комплексами солей некоторых металлов с триэтилентетраминном. *Армянский химический журнал.* 1978. № 10. Т. 31. С. 763-767.

8. Есаян Г.Т., Казарян С.М., Ордян М.Б. Медноаммиачные (аминовые) соли циануровой и диаллилизотиануровой кислот в качестве антипирюющих добавок. *Армянский химический журнал.* 1980. № 4. Т. 33. С. 290-294.

9. Дарбинян Э.Г., Мацоян М.С., Саакян А.А., Элизян М.А. Огнестойкие эпоксидные композиции. *Армянский химический журнал.* 1983. № 4. Т. 36. С. 268-269.

10. Айвазян Г.Б., Халтуринский Н.А., Акопян А.А., Рашидян Л.Г. и др. Горючесть металлосодержащих эпоксидных материалов. *Армянский химический журнал.* 1983. № 5. Т. 36. С. 332-335.

11. Лавренюк О.И., Михалічко Б.М. Рентгенофазовий та ІЧ-спекроскопічний аналіз процесу структурування модифікованих епоксидних композицій за участю антипірену [Cu(діетилентриамін)H₂O]SO₄·H₂O. *Вопросы химии и химической технологии.* 2016. Т. 5-6(109). С. 73-77.

12. Lavrenyuk H., Parhomenko V.P., Mykhalichko B. The effect of preparation technology and the complexing on the service properties of self-extinguishing copper (II) coordinated epoxy-amine composites for pouring polymer floors. *International Journal of Technology.* 2019. Vol. 10. № 2. P. 290-299.

References:

1. Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J.-M., Dubois Ph. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports.* 2009. Vol. 63. Issue 3. P. 100-125.

2. Jin F-L, Li X, Park S-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 2015. Vol. 29. P. 1-11.

3. Levchik S.V., Weil E.D. Thermal decomposition, combustion and flame retardancy of epoxy resins – a review of the recent literature. *Polym. Int.* 2004. Vol. 53. P. 1901-1929.

4. Hamerton I., Howlin B., Jepson P. Metals and coordination compounds as modifiers for epoxy resins. *Coord Chem Rev.* 2002. Vol. 224(1–2). P. 67-85.

5. Lu S.-Y., Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Prog Polym Sci.* 2002. Vol. 27(8). P. 1661-1712.

6. Mauerer O. New reactive, halogen-free flame retardant system for epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability.* 2005. Vol. 88. Issue 1. P. 70-73.

7. Ordyan M.B., Rashidyan L.G., Ayvazyan G.B. i dr. Modifikatsiya epoksidnoy smoly ED-20, otverzhdennoy smesyami aromaticeskikh diaminov, kompleksami soley nekotorykh metallov s trietilentetraminom. *Armyanskiy khimicheskiy zhurnal.* 1978. № 10. Т. 31. С. 763-767.

8. Yesayan G.T., Kazaryan S.M., Ordyan M.B. Mednoammiachnyye (aminovyeye) soli tsianurovoy i iallilizotsianurovoy kislot v kachestve antipiriruyushchikh dobavok. *Armyanskiy khimicheskiy zhurnal.* 1980. № 4. Т. 33. С. 290-294

9. Darbinyan E.G., Matsoyan M.S., Saakyan A.A., Elizyan M.A. Ognestoykiye epoksidnyye kompozitsii. *Armyanskiy khimicheskiy zhurnal.* 1983. № 4. Т. 36. С. 268-269.

10. Ayvazyan G.B., Khalturinskiy N.A., Akopyan A.A., Rashidyan L.G. i dr. Goryuchest' metallosoderzhashchikh epoksidnykh materialov. *Armyanskiy khimicheskiy zhurnal.* 1983. № 5. Т. 36. С. 332-335.

11. Lavrenyuk O.I., Mykhalichko B.M. X-ray powder diffraction and IR spectroscopic analysis of the structuring process of modified epoxy-amine composites with the participation of flame retardant [Cu(diethylenetriamine)H₂O]SO₄·H₂O. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2016. Vol. 5-6(109). P. 73-77.

12. Lavrenyuk H., Parhomenko V.P., Mykhalichko B. The effect of preparation technology and the complexing on the service properties of self-extinguishing copper (II) coordinated epoxy-amine composites for pouring polymer floors. *International Journal of Technology.* 2019. Vol. 10. № 2. P. 290-299.

* Науково-методична стаття