

О. І. Лавренюк¹, Б. М. Михалічко¹, Н. В. Чопик², В. М. Земке²

¹Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, м. Львів, Україна

²Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів, Україна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4509-2896> – О. І. Лавренюк

<https://orcid.org/0000-0002-5583-9992> – Б. М. Михалічко

<https://orcid.org/0009-0001-7225-5876> – Н. В. Чопик

<https://orcid.org/0000-0003-1789-8382> – В. М. Земке



olaw@ukr.net

РАЦІОНАЛЬНІ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ МЕТАЛКООРДИНОВАНИХ ЕПОКСІАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ ЗІ ЗНИЖЕНОЮ ГОРЮЧИСТЮ

Вступ. Зниження горючості полімерних матеріалів досягається завдяки формуванню атомних зв'язків з великою енергією розриву. З цією метою найчастіше використовують хімічно активні антипірени, які завдяки високій реакційній здатності та наявності в молекулярній структурі великої кількості функційних груп різного типу, призводять до зміни складу, будови і властивостей кінцевого полімерного матеріалу. Такі антипірени використовують як мономери у синтезі полімерів, зшиваючі агенти чи модифікатори полімерів. Тому надзвичайно важливим питанням в аспекті зниження горючості полімерів є розширення асортименту реакційноздатних антипіренів, розробка раціональної технології отримання полімерних матеріалів, що передбачає різноманітні способи введення антипіренів, а також встановлення взаємозв'язку між модифікацією, структурою та властивостями отриманих матеріалів.

Мета. Розробити раціональну технологію отримання модифікованих купрум(II) хлоридом епоксіамінних композицій. Вивчити будову синтезованих композицій, що дасть змогу спрогнозувати їх властивості та, зокрема, схильність до горіння.

Методи. Модифіковані купрум(II) хлоридом епоксіамінні композиції отримували за допомогою двох методів, відмінність між якими полягає в різних способах та формах інкорпорування антипірену в полімерну матрицю. Для встановлення факту взаємодії між антипіреном та іншими компонентами композиції (зв'язуючим, затвердником) проводили ІЧ-спектроскопічні дослідження.

Результати. Розроблено новий оригінальний метод отримання модифікованих купрум(II) хлоридом епоксіамінних композицій зі зниженою горючістю. Суть методу полягає в синтезі антипірена-затвердника у вигляді кристалічного комплексу з подальшим інкорпоруванням його в епоксидіановий олігомер. Внаслідок хімічної взаємодії купрум(II) хлориду та *репа* отримано хелатний комплекс $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$, який було використано як антипірен-затвердник епоксіамінних композицій. На підставі ІЧ-спектроскопічних досліджень вивчено будову синтезованого антипірена-затвердника. Зокрема виявлено міцні координаційних зв'язки $\text{Cu}(\text{II}) \leftarrow \text{N}$, поява яких в процесі комплексоутворення є важливою передумовою використання отриманих хелатних комплексів як реакційноздатних антипіренів. Виявлено участь синтезованого хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$ в структуруванні епоксіамінної композиції, що є запорукою зниження її горючості.

Висновки. Завдяки розробці оригінальної технології, яка передбачає синтез хелатного купроамінного комплексу та використанні його як антипірена-затвердника отримано новий тип металкоординованих епоксіамінних композицій та подано трактування механізму антипіренової дії солей перехідних металів на горіння епоксіамінних композицій.

Ключові слова: зниження горючості, епоксіамінні композиції, антипірен-затвердник, купрум(II) хлорид.

О. Lavrenyuk¹, B. Mykhalichko¹, N. Chopyk², V. Zemke²

¹Lviv State University of Life Safety

²L'viv Polytechnic National University

RATIONAL TECHNOLOGIES FOR PRODUCING METAL-COORDINATED EPOXY-AMINE COMPOSITES WITH REDUCED COMBUSTIBILITY

Introduction. Reducing the combustibility of polymeric materials is achieved through the formation of atomic bonds with high breaking energy. For this purpose, chemically active flame retardants are most often used, which, due to their high reactivity and the presence of a large number of different types of functional groups in the molecular structure,

lead to changes in the composition, structure and properties of the final polymeric material. Such flame retardants are used as monomers in the synthesis of polymers, crosslinking agents or polymer modifiers. Therefore, an extremely important issue in terms of reducing the combustibility of polymers is to expand the range of reactive flame retardants, develop a rational technology for the production of polymeric materials that provide for various methods of introducing flame retardants, and establish the relationship between the modification, structure and properties of the resulting materials.

Purpose. To develop a rational technology for the preparation of epoxy-amine compositions modified with copper(II) chloride. To study the structure of the synthesised compositions, which will allow predicting their properties and, in particular, their propensity to burn.

Methods. Epoxy-amine compositions modified with copper(II) chloride were obtained by two methods, the difference between which lies in the different ways and forms of incorporating the flame retardant into the polymer matrix. To establish the fact of interaction between the flame retardant and other components of the composition (binder, hardener), infrared spectroscopic studies were performed.

Results. A new original method for the preparation of epoxy-amine compositions modified with copper(II) chloride with reduced combustibility has been developed. The essence of the method is the synthesis of a flame retardant-hardener in the form of a crystalline complex with its subsequent incorporation into an epoxy diene oligomer. As a result of the chemical interaction of copper(II) chloride and *pepa*, the chelated complex $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$ was obtained, which was used as a flame retardant-hardener for epoxy-amine compositions. Based on IR spectroscopic studies, the structure of the synthesised flame retardant-hardener was studied. In particular, strong $\text{Cu}(\text{II})\leftarrow\text{N}$ coordination bonds were found, the appearance of which in the process of complexation is an important prerequisite for the use of the obtained chelate complexes as reactive flame retardants. The participation of the synthesised chelate complex $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$ in the structuring of the epoxy-amine composition was revealed, which is the key to reducing its combustibility.

Conclusions. Thanks to the development of an original technology involving the synthesis of a chelated cupro-amine complex and its use as a flame retardant-hardener, a new type of metal-coordinated epoxy-amine compositions was obtained and the mechanism of the flame retardant effect of transition metal salts on the combustion of epoxy-amine compositions was interpreted.

Keywords: combustibility reduction, epoxy-amine compositions, flame retardant-hardener, copper(II) chloride.

Постановка проблеми. Схильність до горіння полімерних матеріалів, насамперед, залежить від виду матеріалу, його складу, хімічної будови, надмолекулярної структури. Як правило, виникненню горіння полімерних матеріалів передують хімічні процеси, пов'язані з їх термоокисною деструкцією. При цьому відбувається розривання слабких зв'язків, що призводить до утворення газоподібних та конденсованих продуктів. Зважаючи на це, будь-який полімерний матеріал можна охарактеризувати за вмістом горючої складової, маючи на увазі під цим наявність хімічних зв'язків, спроможних легко розриватися та окиснюватися.

Очевидно, зниження горючості полімерних матеріалів досягається завдяки формуванню атомних зв'язків з великою енергією розриву. З цією метою найчастіше використовують хімічно активні антипірени, які завдяки високій реакційній здатності та наявності в молекулярній структурі великої кількості функційних груп різного типу призводять до зміни складу, будови і властивостей кінцевого полімерного матеріалу. Такі антипірени використовують як мономерні у синтезі полімерів, зшиваючі агенти чи модифікатори полімерів. У підсумку вони вбудовуються в структуру полімеру і для їх видалення необхідно розкласти полімер.

Надзвичайно важливим питанням в аспекті зниження горючості полімерів є розширення асортименту реакційноздатних антипіренів, розробка

раціональної технології отримання полімерних матеріалів, що передбачає різноманітні способи введення антипіренів, а також встановлення взаємозв'язку між модифікацією, структурою та властивостями отриманих матеріалів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В останні роки значну увагу приділяють використанню солей *d*-металів як реакційноздатних антипіренів. Загальновідомо, що атоми *d*-елементів активно беруть участь у реакціях перенесення електронів і донорно-акцепторного комплексоутворення. Тому в світовій літературі все частіше висвітлюються спроби використання комплексних сполук перехідних металів з метою зниження горючості полімерних матеріалів та, зокрема, матеріалів на основі епоксидних смол.

Так, в роботі [1] отримано кобальторганічну координаційну сполуку (Co-H4APD) на основі фосфонітрил-азациклів. При введенні в епоксидні композиції 6 мас.% Co-H4APD кисневий індекс зростає до 29,8% та пригнічується виділення тепла і диму. Окрім того використання Co-H4APD сприяє підвищенню термічної стабільності та здатності композитів до обуглювання. На думку авторів, саме утворення щільного карбонізованого шару є вирішальним в підвищенні вогнестійкості та зниженні димовиділення при горінні полімерних композицій. Також враховано можливість дії Co-H4APD в газовій фазі, оскільки під час піролізу

вивільняються радикали фосфору, завдяки чому відбувається інгібування полум'я. Взаємодія між фосфазеном і кобальтом з утворенням комплексу Co-N4APD сприяє більш очевидному зниженню горючості та інтенсивності димовиділення, ніж при фізичному змішуванні CoO та N4APD.

Відомо [2] про використання комплексів Cu(II) і Co(II), модифікованих амоній поліфосфатами (BAPP-Cu і BAPP-Co) як багатофункціональних добавок для покращення різних властивостей епоксидних покриттів. Було виявлено, що BAPP-Cu та BAPP-Co як агенти спільного затвердіння не лише сприяють затвердненню епоксиданового олігомеру, а й покращують міжфазну сумісність між наповнювачем та епоксидною матрицею, гарантують пожежну безпеку покриттям на основі розроблених композицій. Це проявляється у значному зниженні максимальної швидкості виділення тепла та максимальної швидкості утворення СО при горінні модифікованих композицій порівняно з немодифікованою.

Описана легка, екологічна та високопродуктивна стратегія синтезу антипіренів у вигляді комплексу хітозан–метал (CS–Fe) шляхом координації хітозану з Fe(III) у воді. Результати показали, що при вмісті 9 мас.% CS–Fe епоксидні композиції відповідають рейтингу V-1 UL-94, при цьому кисневий індекс становить 29,5%. Окрім того максимальна швидкість виділення тепла, загальне димоутворення, максимальна швидкість утворення СО та швидкість поширення полум'я епоксидних композицій при додаванні антипірену значно знижуються, що вказує на добру вогнестійкість [3].

Проблему зниження пожежної небезпеки епоксидних композицій для електричних пристроїв запропоновано вирішити шляхом введення фосфорвмісних комплексів перехідних металів як багатофункціональних затвердників [4]. При вмісті запропонованих антипіренів 15 мас. % досліджувані зразки на основі модифікованих композицій досягли рейтингу V-0, згідно з UL-94, і мали значення кисневого індексу 36,5%. Крім того, виявлено значне зниження максимальної швидкості виділення тепла (на 71,4%) та загальної кількості диму (74,3%).

Загалом можна відзначити, що вплив сполук перехідних металів на горючість полімерних матеріалів залежить від багатьох факторів, а саме: природи металу, ступеня окиснення, виду сполуки, способу введення в полімер, концентрації, природи полімеру, умов його горіння та піролізу.

Мета роботи. Розробити раціональну технологію отримання епоксіамінних композицій модифікованих купрум(II) хлоридом. Вивчити

будову синтезованих композицій, що дасть змогу спрогнозувати їх властивості та, зокрема, схильність до горіння.

Експериментальна частина. Для отримання епоксіамінних композицій як зв'язуюче використовували епоксидіановий олігомер ЕД-20, амоній затвердник – поліетиленполіамін (*пера*), складовими якого є етиленові аміни – етилендіамін (*eda*), диетилентриамін (*deta*), триетилтетраамін (*teta*) та реакційноздатний антипірен – купрум(II) хлорид.

Маючи за мету розробку раціональної технології отримання модифікованих солями *d*-металів, а зокрема купрум(II) хлоридом, епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою, насамперед, апробували можливість поєднання усіх компонентів композиції в одній системі та можливість затверднення епоксіамінних композицій в присутності запропонованого антипірену. Для досягнення однорідності у всьому об'ємі композицій максимальної фізико-хімічної взаємодії, термодинамічної, механічної, кінетичної сумісності всіх компонентів композиції здійснювали емпіричний підбір способу їх попередньої обробки, послідовності змішування, температури та тривалості затверднення. Все це дало змогу отримати однорідні за структурою, естетично привабливі, з глянцевою поверхнею епоксиполімерні матеріали з характерним забарвленням.

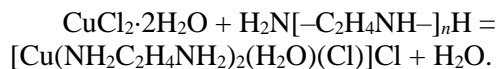
Отже, модифіковані купрум(II) хлоридом епоксіамінні композиції можна отримати за допомогою двох методів, відмінність між якими полягає в різних способах та формах інкорпорування антипірену в полімерну матрицю [5]. За першим, загальновідомим методом, усі компоненти композиції почергово змішували в такій послідовності: зв'язуюче – антипірен – затвердник. За другим, оригінальним розробленим нами методом, до зв'язуючого додавали антипірен-затвердник, який був заздалегідь синтезований у вигляді кристалічного комплексу.

Для встановлення факту взаємодії між антипіреном та іншими компонентами композиції (зв'язуючим, затвердником) проводили ІЧ-спектроскопічні дослідження [6]. ІЧ спектри отримували за допомогою ІЧ-спектрометра PerkinElmer Spectrum Two FTIR. ІЧ-вимірювання проводили в інтервалі частот 4000–500 cm^{-1} з роздільною здатністю 2 cm^{-1} , причому твердофазні зразки (антипірен-затвердник, полімерні композиції) спресовували у гранули із спектроскопічно чистим KBr, а для досліджень зразків у рідкому стані (*пера*) використовували кювети з KBr.

Виклад основного матеріалу. Відповідно до першого способу, епоксіамінну композицію модифіковану купрум(II) хлоридом отримували в такій послідовності. Кристали $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ поміщали в термошафу і витримували при температурі 110°C до моменту повної втрати кристалізаційної води, про що свідчить зміна забарвлення із зелено-синього на жовто-коричневий [7]. Після цього до епоксидіанового олігомеру при постійному перемішуванні додавали відповідну наважку антипірену та затвердника (табл. 1).

За другим способом, спочатку отримували антипірен-затвердник. Для цього наважку (1,7 г, 0,01 моль) кристалічного купрум(II) хлориду змішували з надлишком *пера*. Отриману суміш розтирали у порцеляновій ступці до моменту появи однорідної рідкої суспензії

темно-синього кольору. Після витримки суспензії впродовж декількох днів закімнатної температури спостерігали появу кристалічної фази, а саме: кристалів хелатного комплексу аквабіс(етилендіамін)-хлор-купрум(II) хлориду $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$ [8], процес утворення яких можна описати таким рівнянням реакції:



Надалі антипірен-затвердник додавали до епоксидіанового олігомеру та перемішували. Повне затверднення композицій незалежно від способу отримання відбувалося впродовж доби за кімнатної температури.

Таблиця 1

Стехіометрія епоксіамінних композицій модифікованих купрум(II) хлоридом

Композиції	Мольне співвідношення			Масове співвідношення		
	ЕД-20	<i>пера</i>	CuCl_2	ЕД-20	<i>пера</i>	CuCl_2
ЕД/ <i>пера</i>	2,5	1	0	100	12	0
ЕД/ <i>пера</i> - $\text{CuCl}_2(7)$	2,5	1	0,5	100	12	7
ЕД/ <i>пера</i> - $\text{CuCl}_2(14)$	2,5	1	1	100	12	14
ЕД/ <i>пера</i> - $\text{CuCl}_2(40)$	2,5	1	3	100	12	40
ЕД/ <i>пера</i> - $\text{CuCl}_2(60)$	2,5	1	4,5	100	12	60
ЕД/ <i>пера</i> - $\text{CuCl}_2(80)$	2,5	1	6	100	12	80

При вивченні будови синтезованого антипірена-затвердника на підставі ІЧ-спектроскопічних досліджень, насамперед, ідентифікували смуги поглинання, характерні для деформаційних та валентних коливань NH_2 та NH груп, адже донорами електронних пар при координації з іонами Cu^{2+} виступають саме атоми Нітрогену аміногруп. Внаслідок хімічного зв'язування купрум(II) хлориду з *пера* відбулося зміщення смуг поглинання $\text{N}-\text{H}$ -груп (рис. 1).

Порівняно з *пера* у незв'язаному стані [9, 10] на ІЧ-спектрах хелатного комплексу виявлено зсув однієї смуги поглинання, притаманної валентним коливанням групи NH , в

низькочастотну область (3350 cm^{-1}), а іншої – у високочастотну область (3280 cm^{-1}). А смуга поглинання (1624 cm^{-1}), яка характерна для деформаційних коливань зв'язків NH , виявлена у більш високочастотній області. Це підтверджує перебіг хімічної взаємодії між *пера* та купрум(II) хлоридом, внаслідок чого утворюється хелатний комплекс, будова якого наведена на рис. 2. Поява чотирьох міцних координаційних зв'язків $\text{Cu}(\text{II}) \leftarrow \text{N}$ в процесі комплексоутворення є важливою передумовою використання отриманих хелатних комплексів як реакційноздатних антипіренів.

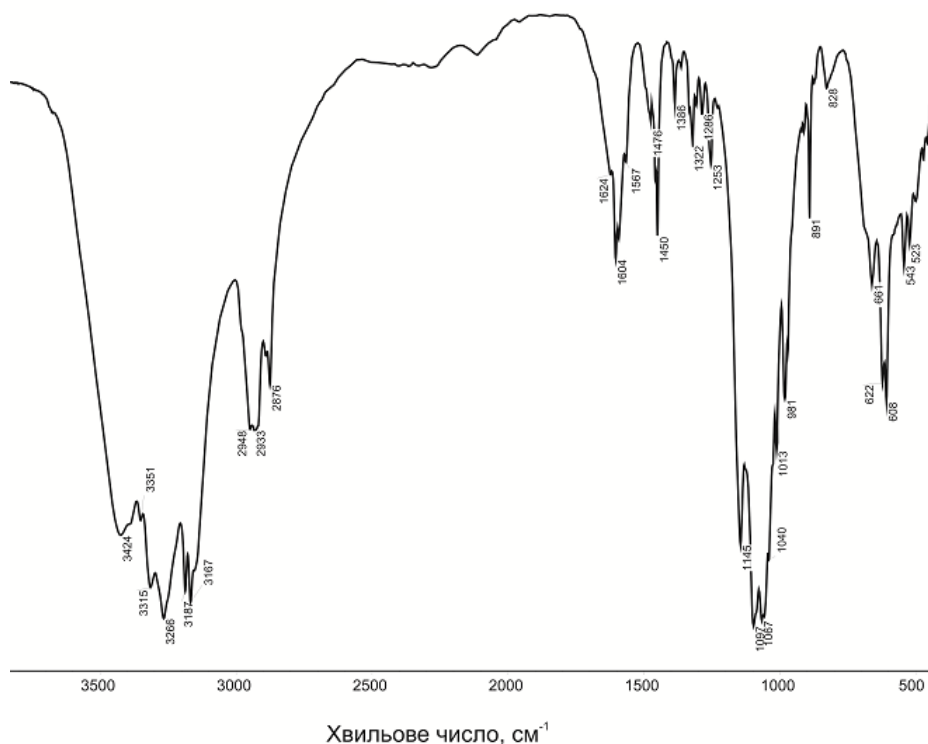


Рисунок 1 – ІЧ спектр антипірена-затвердника епоксидних смол $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$

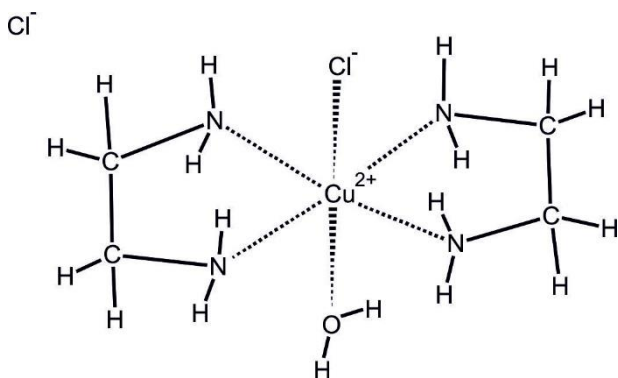


Рисунок 2 – Фрагмент незалежної частини антипірена-затвердника $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$

З метою виявлення участі синтезованого хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$ в структуруванні епоксидної композиції в ролі антипірена-затвердника проводили ІЧ-спектроскопічні дослідження модифікованої

купрум(II) хлоридом епоксіамінної композиції (рис. 3).

Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень епоксіамінної композиції, модифікованої CuCl_2 , показали, що смуги притаманні коливанням N–H груп зникають. При цьому було виявлено нові смуги, які описують коливання N–C та O–H зв'язків. Смуги, характерні для валентних коливань координованих NH та NH_2 груп (3315 , 3266 і 3187 cm^{-1}), зміщені і проявляються при 3324 , 3267 і 3057 cm^{-1} . Зафіксовано суттєве зменшення смуг, які описують валентні коливання OH групи, що, очевидно, є наслідком $\text{Cu}(\text{II})$ –OH координування. Все це додатково підтверджує факт хімічної взаємодії між епоксидними групами епоксидіанового олігомера та координованим Cu^{2+} іоном *per a* [11], яка протікає в процесі структурування епоксіамінної композиції за механізмом, представленим на рис. 4.

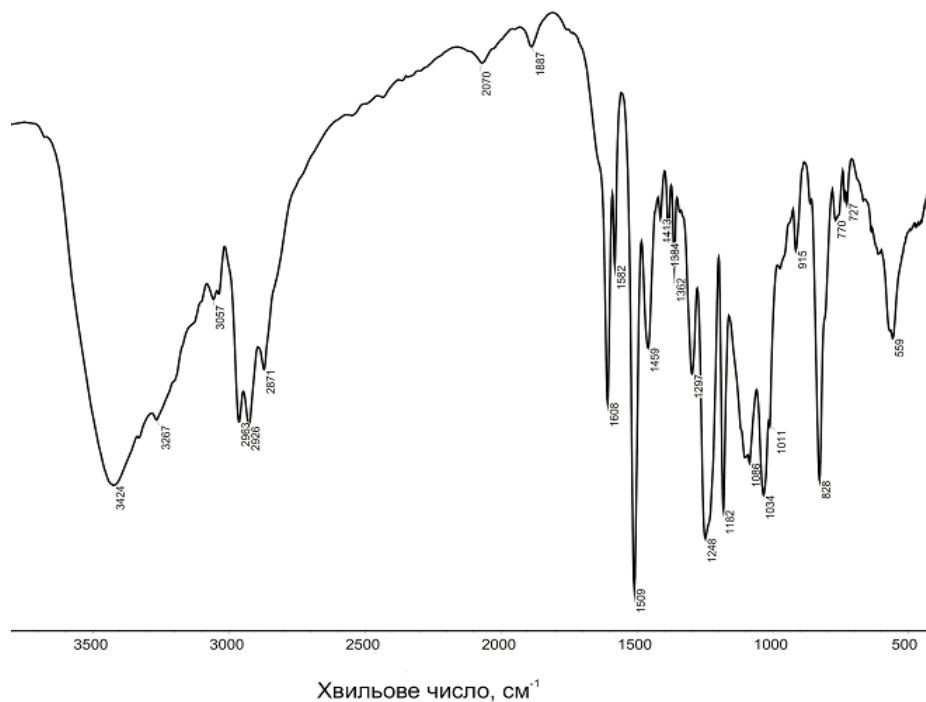


Рисунок 3 – ІЧ спектр епоксіамінної композиції модифікованої CuCl_2

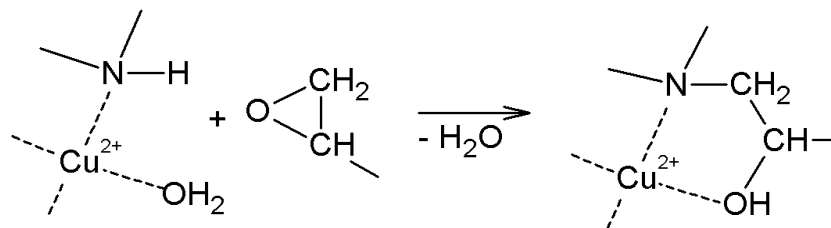


Рисунок 4 – Затверднення епоксидної смоли за допомогою антипірена-затвердника

Висновки. Завдяки розробці оригінальної технології, яка передбачає синтез хелатного купроамінного комплексу, та використанні його як антипірена-затвердника отримано новий тип металкоординованих епоксіамінних композицій. Вивчення будови синтезованого антипірена-затвердника дало змогу спрогнозувати його антипіренові властивості. Аналіз процесів, які протікають в системі ЕД-20 – CuCl_2 – *пера*, підтвердив участь антипірена-затвердника у формуванні просторової сітки полімеру, що є конститутивним доказом при трактуванні механізму антипіренової дії солей перехідних металів на горіння епоксіамінних композицій.

Список літератури:

1. Xu B., Wei S., Liu Y., Zhao S., Qian L. Preparation of an organometallic complex based on phosphonitrile and its flame retardant application in epoxy resin. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. Vol. 21. P. 4921–4939.
2. Lian R., Ou M., Guan H., Cui J., Zhao Z., Liu L., Chen X., Jiao Ch. Cu(II) and Co(II) complexes decorated ammonium polyphosphate as co-curing agents on improving fire safety and mechanical

properties of epoxy-based building coatings. *Construction and Building Materials*. 2023. Vol. 389. P. 131786.

3. Zhou Ch., Wang J., Wu K., Pan Zh., Cheng Q., Feng L., Wu H., Zhou H. Chitosan–Fe(III) Complexes via Green Preparation toward Flame Retardant and High-Mechanical-Strength Epoxy Composites. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2022. Vol. 40. P. 13453-13464.

4. Lu J.-H., Xu Y.-J., Chen L., Chen J.-H., He J.-H., Li Z., Li Sh.-L., Wang Y.-Zh. Facile fabrication of intrinsically fire-safety epoxy resin cured with phosphorus-containing transition metal complexes for flame retardation, smoke suppression, and latent curing behavior. *Chemical Engineering Journal*. 2022. Vol. 442. P. 136097.

5. 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.

6. Boultif A., Louër D. Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the

successive dichotomy method. *Journal of Applied Crystallography*. 1991. Vol. 24 (6). P. 987–993.

7. Butler I.S., Harrod J.F. *Inorganic Chemistry: Principles and Applications*. Benjamin-Cummings Pub Co, 1989. 784 p.

8. Mykhalichko B., Lavrenyuk H., Mykhalichko O. A flame retardant-hardener for epoxy resins: Synthesis, structural, and DFT studies of the $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$ complex. *Turkish Journal of Chemistry*. 2021. Vol. 45(6). P. 1865–1872.

9. Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A: theory and applications in inorganic chemistry*, sixth ed. John Wiley & Sons, Inc. 2009. 403 p.

10. Lavrenyuk H., Mykhalichko B., Dziuk B., Olijnyk V., Mykhalichko O. A new copper(II) chelate complex with polyamines as fire retardant and epoxy hardener: Synthesis, crystal and electronic structure, and thermal behavior of (ethylenediamine-N,N')-(diethylenetriamine-N,N',N'')-copper(II) hexafluoridosilica-te. *Arabian Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 13 (1). P. 3060-3069.

11. Lavrenyuk H., Mykhalichko B., Garanyuk P., Mykhalichko O. New copper(II)-coordinated epoxy-amine polymers with flame-self-extinguishment properties: Elaboration, combustibility testing, and flame propagation rate measuring. *Fire and Materials*. 2020. Vol. 44 (6). P. 825-834.

References:

1. Xu B., Wei S., Liu Y., Zhao S., Qian L. (2022). Preparation of an organometallic complex based on phosphonitrile and its flame retardant application in epoxy resin. *Journal of Materials Research and Technology*. Vol. 21. P. 4921-4939.

2. Lian R., Ou M., Guan H., Cui J., Zhao Z., Liu L., Chen X., Jiao Ch. (2023). Cu(II) and Co(II) complexes decorated ammonium polyphosphate as curing agents on improving fire safety and mechanical properties of epoxy-based building coatings. *Construction and Building Materials*. Vol. 389. P. 131786.

3. Zhou Ch., Wang J., Wu K., Pan Zh., Cheng Q., Feng L., Wu H., Zhou H. (2022). Chitosan-Fe(III) Complexes via Green Preparation toward Flame Retardant and High-Mechanical-Strength Epoxy Composites. *ACS Sustainable Chemistry &*

Engineering. Vol. 40. P. 13453-13464.

4. Lu J.-H., Xu Y.-J., Chen L., Chen J.-H., He J.-H., Li Z., Li Sh.-L., Wang Y.-Zh. (2022). Facile fabrication of intrinsically fire-safety epoxy resin cured with phosphorus-containing transition metal complexes for flame retardation, smoke suppression, and latent curing behavior. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 442. P. 136097.

5. Lavrenyuk H., Parhomenko V.-P., Mykhalichko B. (2019). 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*. Vol. 10(2). P. 290-299.

6. Boultif A., Louër D. (1991). Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method. *Journal of Applied Crystallography*. Vol. 24 (6). P. 987-993.

7. Butler I.S., Harrod J.F. (1989). *Inorganic Chemistry: Principles and Applications*. Benjamin-Cummings Pub Co. 784 p.

8. Mykhalichko B., Lavrenyuk H., Mykhalichko O. (2021). A flame retardant-hardener for epoxy resins: Synthesis, structural, and DFT studies of the $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$ complex. *Turkish Journal of Chemistry*. Vol. 45(6). P. 1865-1872.

9. Nakamoto K. (2009). *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A: theory and applications in inorganic chemistry*, sixth ed. John Wiley & Sons, Inc. 403 p.

10. Lavrenyuk H., Mykhalichko B., Dziuk B., Olijnyk V., Mykhalichko O. (2020). A new copper(II) chelate complex with polyamines as fire retardant and epoxy hardener: Synthesis, crystal and electronic structure, and thermal behavior of (ethylenediamine-N,N')-(diethylenetriamine-N,N',N'')-copper(II) hexafluoridosilica-te. *Arabian Journal of Chemistry*. Vol. 13 (1). P. 3060-3069.

11. Lavrenyuk H., Mykhalichko B., Garanyuk P., Mykhalichko O. (2020). New copper(II)-coordinated epoxy-amine polymers with flame-self-extinguishment properties: Elaboration, combustibility testing, and flame propagation rate measuring. *Fire and Materials*. Vol. 44 (6). P. 825-834.

© О. І. Лавренюк, Б. М. Михалічко, Н. В. Чопик,
В. М. Земке, 2024.

Науково-методична стаття.

Надійшла до редакції 01.04.2024.

Прийнято до публікації 12.06.2024.