

УДК 614.841

DOI: <https://doi.org/10.52363/2524-2636.2025.9.1.9>

Олена ЛАВРЕНЮК, д-р техн. наук, професор (ORCID: 0000-0003-4509-2896)

Борис МИХАЛІЧКО, д-р хім. наук, професор (ORCID: 0000-0002-5583-9992)

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності

ФЕРУМ(III)-АМІННИЙ КОМПЛЕКС ЯК НОВИЙ АНТИПІРЕН-ЗАТВЕРДНИК ДЛЯ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Завдяки раціоналізації загальновідомих методик синтезу комплексних сполук внаслідок прямої взаємодії ферум (III) оксиду з поліетиленполіаміном синтезовано новий хелатний ферум (III)-амінний комплекс з яскраво вираженими біфункціональними властивостями антипірена-затвердника епоксидних композицій. Шляхом інкорпорування ферум (III)-амінного комплексу в епоксидіановий олігомер отримано низку нових епоксидних композиційних матеріалів з різним вмістом антипірену. Виконано всебічні дослідження, які дали змогу оцінити вплив ферум (III)-амінного комплексу на основні показники для характеристики пожежонебезпечності епоксидних композиційних матеріалів. Зокрема, експериментально встановлено, що внаслідок хелатування ферум (III) оксиду нітрогеновмісним затвердником епоксидних смол поліетиленполіаміном займання модифікованих ферум (III)-амінним комплексом епоксиамінних композицій суттєво ускладнюється, що відображається в багаторазовому підвищенні їх температур займання та самозаймання. Результати визначення максимальної температури газоподібних продуктів горіння, часу досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння та втрати маси при горінні свідчать про зниження горючості епоксидних полімерних матеріалів в присутності ферум (III)-амінного комплексу. Ефективність застосування синтезованого антипірена-затвердника в епоксидних полімерних матеріалах зумовлена також позитивним його впливом на зниження оптичної густини диму, який виділяється під час полум'яного горіння та тління композицій. Антипіреновий вплив синтезованого ферум (III)-амінного комплексу зумовлений утворенням міцних координаційних зв'язків, які є відповідальними за зниження пожежної небезпеки модифікованих епоксидних композиційних матеріалів.

Ключові слова: епоксидні композиційні матеріали, антипірен-затвердник, температури займання та самозаймання, горючість, димоутворення.

Постановка проблеми. В останні роки дедалі популярнішими антипіренами, які використовують для зниження горючості полімерних композиційних матеріалів на основі епоксидних смол, є металовмісні сполуки [1]. Ці антипірени, в основному, хімічно неактивні та майже не впливають на процес термоокисної деструкції, склад летких продуктів чи карбонізацію полімерів. До них, передусім, відносяться мінеральні наповнювачі, які не розкладаються навіть при нагріванні до високих температур, зокрема порошки окремих металів, оксиди металів, кальцій та літій фториди, силікати [2, 3]. Горючість полімерних композиційних матеріалів при застосуванні речовин цього класу знижується внаслідок збільшення тепловтрат на нагрівання антипірену.

Набагато дієвішими щодо зниження горючості полімерних композиційних матеріалів є металовмісні антипірени, які можуть ендотермічно розкладатися з утворенням негорючих продуктів. Найпоширенішими їх представниками є гідроксиди, солі та комплексні сполуки [4, 5]. Зниження горючості полімерних композиційних матеріалів в присутності цих антипіренів зумовлене додатковими втратами тепла на нагрівання, термоокисну деструкцію полімеру та виділення летких продуктів. Внаслідок перебігу ендотермічної реакції деструкції полімер охолоджується до температури нижчої за температуру займання. Негорючі леткі

продукти, які утворюються в ході цієї реакції, розбавляють горючу суміш, зменшуючи концентрацію горючих газів та кисню в зоні горіння. Крім того, після розкладання антипірену на зовнішній частині полімеру з'являється захисна оболонка оксиду металу. Він покращує ізоляцію полімеру, запобігаючи тепловій дії на полімер та потраплянню горючих продуктів в зону горіння, а також пригнічує процес димовиділення.

Основними особливостями, що вигідно вирізняють розглянуті антипірени, є низька вартість порівняно з антипіренами на основі галогенів чи фосфору, а також нетоксичність. Відчутний ефект від застосування розглянутих антипіренів спостерігається лише за їхнього високого вмісту в полімері. Це призводить до погіршення сумісності антипірену з полімером, різкого зростання в'язкості полімеру при переробці у виробі та зниження його механічних властивостей. Тому актуальними є дослідження, спрямовані на усунення зазначених недоліків.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Серед великого різноманіття металовмісних антипіренів, які використовують в епоксидних композиційних матеріалах, чільне місце посідають сполуки на основі феруму (III). Використання ферум (II, III) оксидів ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) в інтумесцентних вогнезахисних покриттях на основі епоксидних смол призводить до зменшення виділення тепла та зниження димоутворення під час горіння. Ці сполуки впливають на процес термічної деструкції композиції, яка залежно від температури супроводжується виділенням H_2O , CO_2 , CO , карбонових кислот та різних аліфатичних вуглеводнів, а також сприяють утворенню карбонізованого залишку [6].

Мікрокапсульований поліпіролом $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ застосовано як синергічну добавку для підвищення вогнезахисної здатності, придушення димовиділення епоксидних композиційних матеріалів, які містять модифікований діамінодифенілметаном поліфосфат амонію. Це дало змогу отримати композицію, яка має рейтинг за UL94 V-0, кисневий індекс 35,5%, та знизити швидкість утворення диму на 11,0% і швидкість виділення тепла на 12,3% порівняно з композицією без синергічної добавки. Підвищена пожежна безпека цієї композиції пояснюється утворенням більшої кількості багатих фосфором структур, що входять до складу карбонізованого залишку, зменшенням викиду шкідливих газів, включаючи NH_3 , CO та CO_2 , та збільшенням виходу негорючих газів, включаючи H_2O [7].

Досліджено [8] вплив ферум (III) оксиду на пригнічення димовиділення та поведінку в умовах горіння інтумесцентних вогнезахисних композицій на основі епоксидних смол. Розроблена епоксидна композиція містила в якості антипіренів амоній поліфосфат та пентаеритрит, а в якості синергічної добавки – модифікований ферум (III) оксидом монтморилоніт. Отримані результати показали, що при збільшенні вмісту синергічної добавки швидкість тепловиділення та швидкість димоутворення зразків епоксидних композицій значно знижується. Використання в епоксидних композиціях модифікованого ферум (III) оксидом монтморилонітом призводить до зниження температури розкладання композиції та збільшення виходу карбонізованого залишку. Зазначено, що вогнезахисний механізм дії модифікованого ферум (III) оксидом монтморилоніту зумовлений утворенням компактного шару карбонізованого залишку на поверхні епоксидних композицій.

Неабияка увага приділяється також дослідженню як антипіренів комплексних сполук феруму (III). Розроблена легка, екологічна та високопродуктивна технологія синтезу антипіренів у вигляді комплексів шляхом координації хітозану з Fe (III) у воді [9]. Додавання антипірену надає змогу епоксидним композитам відповідати рейтингу V-1 за UL94 та досягати кисневого індексу 29,5%. Разом з тим, швидкість виділення тепла, димоутворення, та утворення CO значно знижуються, що вказує на добру вогнестійкість матеріалу.

Синтезовано новий антипірен для епоксидних смол, який містить комплекс целюлози, фосфору та заліза [10]. Завдяки наявності джерел кислоти та вуглецю, антипірен демонструє покращені термостабільність і вогнезахисні властивості. При вмісті антипірену 10,0 мас.% вихід карбонізованого залишку композитів збільшився до 29,1 мас.%, що вказує на покращену термічну стабільність при високій температурі. Крім того, виявлено, що під час згоряння на поверхні композитів утворюється стійкий шар карбонізованого залишку, причиною чого є

каталітичний вплив Fe та фосфору на процес карбонізації та наявність целюлози як джерела вуглецю. Суцільний шар карбонізованого залишку, який може захистити полімерний матеріал від впливу тепла та кисню, відіграє важливу роль у підвищенні вогнестійкості.

Внаслідок взаємодії каррагінану з FeCl_3 отримано комплекс, при нагріванні якого до 800°C , вихід карбонізованого залишку становить 49% [11]. Використання поліфосфату амонію одночасно з синтезованим комплексом при співвідношенні 2:1 в епоксидній смолі на водній основі значно сприяє покращенню її вогнестійкості та зниженню димоутворення. Загальне тепловиділення і загальне димоутворення зменшилися на 44% і 45% відповідно. Виявлено, що дія комплексу посилюється в присутності поліфосфату амонію, що призводить до утворення на поверхні полімеру термічно стабільного інтумесцентного шару карбонізованого залишку.

Постановка завдання. Враховуючи електронну будову атомів Fe^{3+} та проаналізовані дослідження, виникла ідея створення нових функціональних металовмісних антипіренів та дослідження їх ефективності в епоксидних композиційних матеріалах.

Виклад основного матеріалу дослідження. Завдяки раціоналізації загальновідомих методик синтезу комплексних сполук [12, 13] шляхом прямої взаємодії ферум (III) оксиду з поліетиленполіаміном (*пера*), затвердником епоксидних смол, отримано новий хелатний комплекс. Для цього в керамічну ступку вносили 1,25 г (5 ммоль) нерозчинний у воді бурочервоний порошок ферум(III) оксиду та по краплях з піпетки 1 мл *пера*, одночасно перемішуючи вміст ступки. В результаті було отримано однорідну суспензію темно-коричневого кольору, яку витримували за кімнатної температури впродовж декількох днів до появи кристалів. Надалі отримували епоксидні композиції різного складу шляхом змішування відповідної наважки епоксидного олігомеру ЕД-20 з синтезованим комплексом. Окрім того готували традиційну композицію без антипірену внаслідок змішування ЕД-20 з *пера*. Стехіометрія досліджуваних в роботі епоксидних композицій наведена в табл. 1.

Приготовані композиції заливали у заздалегідь підготовлені форми із фольги і залишали на 24 год за кімнатної температури. Важливо, що впродовж цього часу відбувалося повне затверднення епоксидних композицій як в присутності звичного затвердника *пера*, так і за участі синтезованого в роботі Fe (III)-амінного комплексу. Фото отриманих затверднених епоксидних композицій наведено на рис. 1.

Таблиця 1 – Стехіометрія епоксидних композицій ЕД/*пера*- Fe_2O_3

Композиції	Мольне співвідношення	Масове співвідношення
	ЕД-20 : <i>пера</i> : Fe_2O_3	ЕД-20 : <i>пера</i> : Fe_2O_3
ЕД/ <i>пера</i>	2,5 : 1 : 0	100 : 12 : 0
ЕД/ <i>пера</i> - Fe_2O_3 (1)	2,5 : 1 : 1	100 : 12 : 16
ЕД/ <i>пера</i> - Fe_2O_3 (2,5)	2,5 : 1 : 2,5	100 : 12 : 40
ЕД/ <i>пера</i> - Fe_2O_3 (5)	2,5 : 1 : 5	100 : 12 : 80



a



б

Рисунок 1 – Зовнішній вигляд епоксидних композиційних матеріалів: *a* – ЕД/пера; *б* – ЕД/пера-Fe₂O₃

З метою встановлення доцільності застосування Fe(III)-амінного комплексу як антипірену в епоксидних композиційних матеріалах проводили порівняльну оцінку деяких показників пожежної небезпеки визначених для композицій без додавання комплексу та з різним його вмістом. Зокрема оцінку схильності до займання та самозаймання композицій проводили на підставі значень температур займання та самозаймання, які визначали за стандартними методиками згідно з ДСТУ 8829:2019 (п. 7.8, п. 7.10). Для оцінювання горючості визначали максимальний приріст температури, час досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння та втрату маси зразків епоксидних композицій внаслідок горіння згідно з ДСТУ 8829:2019 (п. 7.3). Інтенсивність димовиділення під час полум'яного горіння та тління епоксидних композицій оцінювали за значенням коефіцієнта димоутворення. Для цього вимірювали оптичну густину диму згідно з ДСТУ 8829:2019 (п. 7.19). В режимі полум'яного горіння випробування проводили при густині теплового потоку 35 кВт/м², а в режимі тління – 25 кВт/м².

Результати експериментального дослідження впливу Fe(III)-амінного комплексу на температури займання та самозаймання епоксидних композиційних матеріалів наведено в табл. 2. Аналізуючи отримані дані видно, що найнижчі значення температур займання та самозаймання, а саме 320°C та 545°C відповідно, визначені для композиції без додавання Fe(III)-амінного комплексу. При невеликому вмісті комплексу в композиції ЕД/пера-Fe₂O₃(1) температура займання підвищується на 22°C, а температура самозаймання – на 9°C. Збільшення вмісту комплексу в композиції призводить до подальшого підвищення цих показників, причому найвищі значення зафіксовано при максимальному досліджуваному вмісті комплексу в композиції ЕД/пера-Fe₂O₃(5). Вже перші отримані результати продемонстрували ефективність використання Fe(III)-амінного комплексу як антипірену в епоксидних композиційних матеріалах, адже для виникнення їх горіння необхідні жорсткіші умови, а саме вищі значення температур.

Таблиця 2 – Результати експериментального визначення температур займання та самозаймання епоксидних композиційних матеріалів

Композиції	Температура займання, °C	Температура самозаймання, °C
ЕД/пера	320	545
ЕД/пера-Fe ₂ O ₃ (1)	342	554
ЕД/пера-Fe ₂ O ₃ (2,5)	345	556
ЕД/пера-Fe ₂ O ₃ (5)	353	565

Основною передумовою виникнення займання чи самозаймання епоксидних композицій є постійне інтенсивне виділення горючих продуктів термоокисної деструкції, причому їх концентрація в газоповітряній суміші має бути більшою за нижню концентраційну межу поширення полум'я. Проте для виконання такої умови композиції з вмістом Fe(III)-амінного комплексу необхідно нагріти до вищих температур, що, безперечно, пов'язано з формуванням міцних координаційних зв'язків. Ці зв'язки з'являються під час затверднення епоксидної композиції внаслідок донорно-акцепторної взаємодії між незайнятою електронами 3d-орбітальною атома Fe^{3+} негорючого ферум(III) оксиду та неподіленою парою електронів 2p-орбіталі атома нітрогену молекули горючого *пера*. Саме завдяки появі цих зв'язків молекули горючого органічного аміну *пера* міцно утримуються в іонно-молекулярному комплексі. Розрив хімічних зв'язків вимагає додаткового надходження теплової енергії, що сповільнює процес розкладання епоксидної композиції. Як наслідок, швидкість виділення горючих продуктів розкладання, їхня дифузія в навколишнє середовище та швидкість окиснення значно зменшуються, що зрештою сприяє підвищенню температур займання та самозаймання ферумвмісних епоксидних композицій [14].

При аналізі впливу ферум(III)-амінного комплексу на схильність до займання та самозаймання епоксидних композицій варто також врахувати, що не весь ферум(III) оксид взяв участі в комплексоутворенні, а залишився в епоксидній композиції у вільному стані. Такий ферум(III) оксид може сприяти деяким хімічним перетворенням епоксидних композицій, а саме промотуванню реакцій окисного дегідрування, яке супроводжується утворенням спряжених подвійних зв'язків; міжмолекулярному зшиванню, яке відбувається в присутності неорганічних добавок в процесі затверднення епоксидної композиції; каталізу реакцій етерифікації, дегідратації тощо.

До того ж ферум(III) оксид може сприяти процесу карбонізації епоксидної композиції, блокуючи на поверхні полімеру активні центри, які відповідають за протікання деструктивних процесів. Проте такий процес є ефективним лише тоді, коли внаслідок дії тепла на полімер замість реакційноздатних груп утворюються термічностійкі угруповання з високою енергією зв'язків. В окремих випадках ферум(III) оксид може каталізувати процеси термічної деструкції епоксидних композицій, сприяючи утворенню на їх поверхні карбонізованого шару, та інгібувати процес утворення бензену, що у підсумку призведе до зниження димовиділення. Позитивний вплив на стійкість до займання та самозаймання епоксидних композицій в присутності іонів Fe^{3+} може бути пов'язаний також з можливістю протікання хімічних реакцій, які супроводжуються вбудовуванням атомів феруму(III) в структуру карбонізованого залишку.

На підставі результатів експериментального визначення показників групи горючості, відображених в табл. 3, встановлено, що відповідно до ДСТУ 8829:2019 епоксидна композиція ЕД/*пера* (без додавання Fe(III)-амінного комплексу) належить до горючих матеріалів середньої займистості. Наочним підтвердженням цього є значення максимального приросту температури – понад 60°C, втрати маси – понад 60% та часу досягнення максимальної температури газоподібних продуктів внаслідок горіння зразків епоксидної композиції – в межах від 30 с до 240 с.

Таблиця 3 – Результати експериментального визначення показників групи горючості епоксидних композиційних матеріалів

Показник властивостей композицій	Композиції			
	ЕД/ <i>пера</i>	ЕД/ <i>пера</i> - Fe ₂ O ₃ (1)	ЕД/ <i>пера</i> - Fe ₂ O ₃ (2,5)	ЕД/ <i>пера</i> - Fe ₂ O ₃ (5)
Початкова температура випробування, °C	200	200	200	200
Максимальна температура газоподібних продуктів горіння, °C	867	543	636	686

Максимальний приріст температури, °C	667	343	436	486
Час досягнення максимальної температури, с	150	171	175	190
Втрата маси, %	89,0	74,6	74,4	45,5

Введення в композицію Fe (III)-амінного комплексу супроводжується зменшенням горючості, підтвердженням чого є зниження максимальної температури газоподібних продуктів горіння та втрати маси зразка композиції внаслідок горіння, збільшення часу досягнення максимальної температури. Аналіз представлених результатів показав, що втрата маси зразка є меншою за 60% лише для епоксидної композиції ЕД/репа-Fe₂O₃ (5). Це є однією з класифікаційних вимог для важкогорючих матеріалів. Втім, за значенням максимального приросту температури, яке перевищує 60°C, епоксидну композицію ЕД/репа-Fe₂O₃ (5) не можна вважати важкогорючою. Окрім того, визначений час досягнення максимальної температури вказує на те, що композиції ЕД/репа-Fe₂O₃ належать до горючих матеріалів середньої займистості.

Під час проведення експерименту спостерігали практично миттєве займання зразків на основі епоксидної композиції ЕД/репа під дією полум'я пальника. Горіння протікало вкрай інтенсивно, супроводжувалося появою високого яскравого полум'я та значним виділенням диму та сажі [15]. Усі зразки композицій ЕД/репа-Fe₂O₃ під дією полум'я пальника важче займалися, а їх горіння протікало менш енергійно порівняно зі зразками епоксидної композиції ЕД/репа. Крім того візуально зафіксовано меншу димоутворювальну здатність зразків на основі епоксидних композицій з вмістом Fe(III)-амінного комплексу.

Результати експериментального дослідження впливу Fe(III)-амінного комплексу на інтенсивність димоутворення епоксидних композицій наведено в табл. 4. Як показують отримані дані, коефіцієнт димоутворення як у режимі полум'яного горіння, так і в режимі тління є найвищим для епоксидної композиції ЕД/репа і становить 644 м²/кг та 902 м²/кг відповідно [16]. Це свідчить про те, що за димоутворювальною здатністю такі композиції належать до групи ДЗ та є матеріалом з високою димоутворювальною здатністю.

Таблиця 4 – Результати експериментального визначення димоутворювальної здатності епоксидних композиційних матеріалів

Показник властивостей композицій	Композиції			
	ЕД/репа	ЕД/репа-Fe ₂ O ₃ (1)	ЕД/репа-Fe ₂ O ₃ (2,5)	ЕД/репа-Fe ₂ O ₃ (5)
Коефіцієнт димоутворення, м ² /кг:				
– в режимі полум'яного горіння	644	597	591	576
– в режимі тління	902	754	744	748
Група за димоутворювальною здатністю:				
– в режимі полум'яного горіння	ДЗ	ДЗ	ДЗ	ДЗ
– в режимі тління	ДЗ	ДЗ	ДЗ	ДЗ

Епоксидні композиції з різним вмістом ферум(III)-амінного комплексу мають нижчу димоутворювальну здатність. Порівно з епоксидною композицією ЕД/репа коефіцієнт димоутворення композицій ЕД/репа-Fe₂O₃ знижується на 7,3-10,6% в режимі полум'яного горіння та на 16,4-17,5% в режимі тління. Не зважаючи на таке суттєве зниження коефіцієнта димоутворення усі отримані ферумвмісні епоксидні композиції все ще належать до групи ДЗ, тобто є матеріалами з високою димоутворювальною здатністю.

Щодо ймовірного механізму дії розглянутого антипірену на пригнічення димоутворення під час полум'яного горіння та тління епоксидних композиційних матеріалів, то можна однозначно стверджувати, що ферум(III) оксид, який міститься в композиції як у

вільному, так і зв'язаному в комплекс стані, впливає на процес термічної деструкції епоксидної композиції. Внаслідок цього збільшується виділення проміжних продуктів, не схильних до реакцій полімеризації, циклізації, утворення сажі, а отже, не беруть участі в димоутворенні. Крім того синтезований антипірен-затвердник може сприяти утворенню на поверхні епоксидного композиційного матеріалу щільного захисного шару у вигляді карбонізованого залишку, який виконує функцію своєрідного бар'єру для зовнішнього джерела тепла.

Висновки. В роботі синтезовано принципово новий ферум(III)-амінний комплекс з яскраво вираженими властивостями антипірена-затвердника епоксидних композицій. Внаслідок інкорпорування ферум(III)-амінного комплексу в епоксидіановий олігомер отримано низку нових епоксидних композиційних матеріалів з різним вмістом антипірену. Проведено комплексні дослідження впливу ферум(III)-амінного комплексу на показники пожежної небезпеки епоксидних композиційних матеріалів. Зокрема було виявлено, що використання нового антипірена-затвердника в епоксидних композиціях призводить до підвищення їх стійкості до займання та самозаймання, про що свідчать результати експериментального визначення температур займання та самозаймання. В присутності ферум(III)-амінного комплексу спостерігається зниження горючості епоксидних полімерних матеріалів, яку оцінювали за результатами визначення максимальної температури газоподібних продуктів горіння, часу досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння та втрати маси при горінні. Застосування синтезованого антипірена-затвердника в епоксидних полімерних матеріалах також позитивно впливає на зниження оптичної густини диму, який виділяється під час полум'яного горіння та тління композицій.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Hou Y.B., Xu Z.M., Chu F.K., Gui Z., Song L., Hu Y., Hu W.Z. A review on metal-organic hybrids as flame retardants for enhancing fire safety of polymer composites. *Composites. Part B*. 2021. Vol. 221. 109014.
2. Gogoi P., Saikia B.J., Dolui S.K. Effects of Nickel Oxide (NiO) Nanoparticles on the Performance Characteristics of the Jatropha Oil Based Alkyd and Epoxy Blends. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015. Vol. 132(8). 41490.
3. Shao P.Y., Xu P., Zhang L., Xue Y., Zhao X.H., Li Z.C., Li Q. (2019) Non-Chloride in Situ Preparation of Nano-Cuprous Oxide and Its Effect on Heat Resistance and Combustion Properties of Calcium Alginate. *Polymers*. Vol. 11(11). 1760.
4. Tang H., Chen K.F., Li X.N., Ao M., Guo X.W., Xue D.F. (2017) Environment-friendly, flame retardant thermoplastic elastomer-magnesium hydroxide composites. *Functional Materials Letters*. Vol. 10(4). 1750042.
5. Zhou L.L., Li W.X., Zhao H.B., Zhao B. (2022) Comparative Study of M(II)Al (M=Co, Ni) Layered Double Hydroxides for Silicone Foam: Characterization, Flame Retardancy, and Smoke Suppression. *International Journal of Molecular Science*. Vol. 23(19). 11049.
6. Chen X., Liu L., Jiao Ch. (2015) Influence of Iron Oxide Brown on Smoke-Suppression Properties and Combustion Behavior of Intumescent Flame-Retardant Epoxy Composites. *Advances in Polymer Technology*. Vol. 34(4). 21516.
8. Chen X., Liu L., Zhuo J., Jiao C., Qian Y. (2015) Influence of organic-modified iron-montmorillonite on smoke-suppression properties and combustion behavior of intumescent flame-retardant epoxy composites. *High Performance Polymers*. Vol. 27(2). P. 233-246.
9. 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. 10(40). P. 13453-13464.
10. Shi C., Qian X., Jing J. (2021) Phosphorylated cellulose/Fe³⁺ complex: A novel flame retardant for epoxy resins. *Polymers for Advanced Technologies*. Vol. 32(1). P. 183-189.

11. Wang Na, Teng H., Zhang X., Zhang J., Li L., Zhang J., Fang Q. (2019) Synthesis of a Carrageenan–Iron Complex and Its Effect on Flame Retardancy and Smoke Suppression for Waterborne Epoxy. *Polymers*. Vol. 11(10). 1677.
12. 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.
13. Lavrenyuk H., Mykhalichko B. (2019) Principles of controlled effects on performance properties of self-extinguishing epoxy-amine composites modified by copper(II) carbonate. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. Vol. 5 (126). P. 58-64.
14. Lavrenyuk H., Kochubei V., Mykhalichko O., Mykhalichko B. (2022) Development and thermal behavior of a new type of polymer materials with reduced combustibility based on epoxy-amine composites modified with copper(II) hexafluorosilicate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 147 (3). P. 2197-2207.
15. 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.
16. Лавренюк О.І., Михалічко Б.М., Пастухов П.В. Самозгасаюча епоксидна композиція зі зниженим димоутворенням. Патент на винахід №114557 Україна: МПК C08L63/00. №а201510072; заявл. 15.10.2015; опубл. 26.06.2017, Бюл. №12. 2с.

REFERENCES

1. Hou Y.B., Xu Z.M., Chu F.K., Gui Z., Song L., Hu Y., Hu W.Z. (2021) A review on metal-organic hybrids as flame retardants for enhancing fire safety of polymer composites. *Composites. Part B*. Vol. 221. 109014.
2. Gogoi P., Saikia B.J., Dolui S.K. (2015) Effects of Nickel Oxide (NiO) Nanoparticles on the Performance Characteristics of the Jatropha Oil Based Alkyd and Epoxy Blends. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 132(8). 41490.
3. Shao P.Y., Xu P., Zhang L., Xue Y., Zhao X.H., Li Z.C., Li Q. Non-Chloride in Situ Preparation of Nano-Cuprous Oxide and Its Effect on Heat Resistance and Combustion Properties of Calcium Alginate. *Polymers*. 2019. Vol. 11(11). 1760.
4. Tang H., Chen K.F., Li X.N., Ao M., Guo X.W., Xue D.F. Environment-friendly, flame retardant thermoplastic elastomer-magnesium hydroxide composites. *Functional Materials Letters*. 2017. Vol. 10(4). 1750042.
5. Zhou L.L., Li W.X., Zhao H.B., Zhao B. Comparative Study of M(II)Al (M=Co, Ni) Layered Double Hydroxides for Silicone Foam: Characterization, Flame Retardancy, and Smoke Suppression. *International Journal of Molecular Science*. 2022. Vol. 23(19). 11049.
6. Chen X., Liu L., Jiao Ch. Influence of Iron Oxide Brown on Smoke-Suppression Properties and Combustion Behavior of Intumescent Flame-Retardant Epoxy Composites. *Advances in Polymer Technology*. 2015. Vol. 34(4). 21516.
8. Chen X., Liu L., Zhuo J., Jiao C., Qian Y. Influence of organic-modified iron-montmorillonite on smoke-suppression properties and combustion behavior of intumescent flame-retardant epoxy composites. *High Performance Polymers*. 2015. Vol. 27(2). P. 233-246.
9. 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. 10(40). P. 13453-13464.
11. Wang Na, Teng H., Zhang X., Zhang J., Li L., Zhang J., Fang Q. Synthesis of a Carrageenan–Iron Complex and Its Effect on Flame Retardancy and Smoke Suppression for Waterborne Epoxy. *Polymers*. 2019. Vol. 11(10). 1677.

12. 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.
13. Lavrenyuk H., Mykhalichko B. Principles of controlled effects on performance properties of self-extinguishing epoxy-amine composites modified by copper(II) carbonate. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2019. Vol. 5 (126). P. 58-64.
14. Lavrenyuk H., Kochubei V., Mykhalichko O., Mykhalichko B. Development and thermal behavior of a new type of polymer materials with reduced combustibility based on epoxy-amine composites modified with copper(II) hexafluorosilicate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2022. Vol. 147 (3). P. 2197-2207.
15. 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.
16. Lavrenyuk H., Mykhalichko B., Pastuhov P. (2017) Self-extinguishing epoxy composition with reduced smoke formation. Epoxy composite with lowered combustibility. Patent No 114557 UA.

Helen LAVRENYUK, Dr.Sc. (Engineering), Professor
Borys MYKHALICHKO, Dr.Sc. (Chemistry), Professor
L'viv State University of Life Safety

IRON(III)-AMINE COMPLEX AS A NEW FLAME RETARDANT-HARDENER FOR EPOXY COMPOSITE MATERIALS

A new chelate Fe(III)-amine complex, characterized by its pronounced bifunctional properties as a flame retardant-hardener for epoxy resins, has been synthesized. This complex was synthesized through the rationalization of well-known methods for the synthesis of complexes, which involved the direct interaction of Fe(III) oxide with polyethylenepolyamine. A series of novel epoxy composites, each with distinct flame retardant composites, were synthesized by incorporating the Fe(III)-amine complex into an epoxy diene oligomer. Comprehensive studies have been carried out to evaluate the effect of the Fe(III)-amine complex on the main indices for characterizing the fire hazard of epoxy composite materials. In particular, experimental findings have demonstrated that the ignition of epoxy-amine composites modified with a Fe(III)-amine complex is significantly complicated by the chelation of Fe(III) oxide with a nitrogen-containing hardener of epoxy resins. This effect is reflected in a multiple increase in their ignition and self-ignition temperatures. The findings of the study indicate a decrease in the combustibility of epoxy polymeric materials in the presence of a Fe(III)-amine complex. This decrease is evident in the determination of the maximum temperature of gaseous combustion products, the time to reach the maximum temperature of gaseous combustion products, and the mass loss during combustion. This behavior of the obtained polymer materials is primarily due to the increase in the consumption of thermal energy for breaking Fe–N bonds, which is accompanied by a decrease in the intensity of polymer gasification and an increase in the yield of carbonized residue. The efficacy of the synthesized flame retardant-hardener in epoxy polymers is attributable to its beneficial effect on the reduction of the optical density of smoke emitted during the combustion and smoldering of the composites. The synthesized flame retardant-hardener has also been observed to contribute to the formation of a dense protective layer of a carbonized residue on the surface of the epoxy composite.

Key words: epoxy composite materials, flame retardant-hardener, ignition and self-ignition temperatures, combustibility, smoke generation.