Postupci obrade i modifikacije drva s ciljem smanjenja gorivosti.

Berc, Tea

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Forestry / Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:108:500333

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

University of Zagreb Faculty of Forestry and Wood Technology

ŠUMARSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU

DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

OBLIKOVANJE PROIZVODA OD DRVA

TEA BERC

POSTUPCI OBRADE I MODIFIKACIJE DRVA S CILJEM SMANJENJA GORIVOSTI

DIPLOMSKI RAD

ZAGREB, 2020.

ŠUMARSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU
DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK

POSTUPCI OBRADE I MODIFIKACIJE DRVA S CILJEM SMANJENJA GORIVOSTI

DIPLOMSKI RAD

Diplomski studij: Oblikovanje proizvoda od drva

Predmet: Površinska obrada proizvoda od drva

Ispitno povjerenstvo:
1. prof. dr. sc. Vlatka Jirouš-Rajković
2. doc. dr. sc. Josip Miklečić
3. doc. dr. sc. Vjekoslav Živković

Student: Tea Berc

JMBAG: 0068223040

Broj indeksa: 852/17

Datum odobrenja teme: 17.4.2020.

Datum predaje rada: 25.8.2020.

Datum obrane rada: 25.9.2020.

Zagreb, rujan, 2020.

Dokumentacijska kartica

Naslov	Postupci obrade i modifikacije drva s ciljem smanjenja gorivosti
Title	Wood treatments and modification with the aim of reducing flammability
Autor	Tea Berc
Adresa autora	Hrvatskih branitelja 12, Hercegovac
Mjesto izrade	Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu
Vrsta objave	Diplomski rad
Mentor	prof. dr. sc. Vlatka Jirouš-Rajković
Izradu rada pomogao	prof. dr. sc. Vlatka Jirouš-Rajković
Godina objave	2020.
Obujam	VI+ 60, tablica-6, slika-11 i navoda literature-46
Ključne riječi	Modifikacija drva, gorivost, zapaljivost, vatrootpornost, drvni premazi
Key words	wood modifications, wood flammability, inflammability, fire resistance of wood, wood coatings
Sažetak	Jedan od nedostataka drva kao tradicionalnog građevnog materijala jest njegova zapaljivost. Uobičajeni način da se popravi vatrootpornost drva jest njegova obrada materijalima koji usporavaju gorenje i koji se mogu nanositi na površinu kao premazi, impregniranjem nanositi u drvo ili ugrađivati u kompozitne drvne proizvode. Cilj ovog rada jest dati opći pregled vatrousporavajućih i upjenjujućih premaza za drvo te modifikacija i tretmana koji se koriste za poboljšanje reakcija drva u doticaju s vatrom.

	IZJAVA **O IZVORNOSTI RADA**	**OB ŠF 05 07**
		Revizija: 1
		Datum: 28.6.2017.

„Izjavljujem da je moj *diplomski rad* izvorni rezultat mojega rada te da se u izradi istoga nisam *koristila* drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni“.

_____

vlastoručni potpis

Tea Berc

U Zagrebu, *25.09.2020.*

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. USPORIVAČI GORENJA 3
2.1. Gorenje drva 5
2.2. Svojstva usporivača gorenja 9
2.2.1. Svojstva usporivača gorenja na bazi halogenih elemenata 10
2.2.2. Vatrousporavajući spojevi na bazi anorganskih soli 11
2.2.3. Svojstva usporivača gorenja na bazi bora 13
2.2.4. Svojstva usporivača gorenja na bazi fosfora 14
2.2.5. Svojstva usporivača gorenja na bazi dušika 15
2.2.6. Svojstva usporivača gorenja na bazi fosfora i dušika 16
2.2.7. Svojstva usporivača gorenja na bazi silicija 19
2.2.8. Nanokompoziti 20
2.3. Upjenjujući usporivači gorenja 22
3. UTJECAJ MODIFIKACIJE DRVA NA USPORAVANJE GORENJA 26
3.1. Toplinska modifikacija drva 26
3.2. Kemijska modifikacija drva 27
3.2.1. Fenol /melamin-formaldehidna modifikacija drva 28
3.2.2. Acetilacija drva 29
3.3. Nove tehnike zaštite drva 30
3.3.1. Površinsko pougljenjivanje 30
3.3.2. Ionska tekućina kao sredstvo za usporavanje vatre 32
4. SUSTAVI NANOŠENJA 35
4.1. Prekrivni materijali za usporavanje gorenja drva 35
4.2. Impregnacijski materijali za zaštitu drva od gorenja 37
4.3. Metode ispitivanja drva obrađenog usporivačima gorenja 39
4.3.1. Termička analiza 40
4.3.2. Termogravimetrijska analiza 40
4.3.3. Diferencijska termička analiza 41
4.3.4. Procjena zapaljivosti 41
4.3.5. Konusna kalorimetrija 42
4.3.6. Mikrokalorimetar za sagorijevanje 44
4.3.7. Uređaj za lateralno paljenje i ispitivanje širenja plamena 46
4.3.8. Pojedinačni gorući element 46
4.3.9. Izvor koji zrači toplinu 48
4.4. Izbor materijala za usporavanje gorenja drva 49
5. ZAKLJUČAK 52
POPIS SLIKA 59
POPIS TABLICA 60

PREDGOVOR

Većina ljudi prožive živote u nedovoljnom poznavanju svojstava drva. Zbog kratkotrajnosti naših života nismo u mogućnosti istražiti sva područja i sve predmete koji nas okružuju. Zamislimo samo nekoliko predmeta koje koristimo svakodnevno i ako malo razmislimo o načinu njihovog nastanka i izrade, materijalima od kojih su izrađeni, uvidjet ćemo da dolazimo do jako kompleksnih postupaka u kojima je potrebna potpuna kompetentnost.

Drvo je prirodno dobro i najvažnija sirovina. Drvo i drvni proizvodi imaju svoje čari, tajne i neopisivu ljepotu. Drvo ne samo što je sastavni dio građevina, već je i jedan od najvažnijih materijala za izradu namještaja koji se nalazi u domovima, školama i uredima širom svijeta. Često neizbježne opasnosti od požara čine drvo vrlo poželjnim materijalom za daljnja istraživanja. Postupci obrade i modifikacije drva s ciljem smanjenja gorivosti su nepresušna tema istraživanja, te osmišljavanja novih mogućnosti korištenja drva koje je sami dar prirode. Drvo kao sirovina i konačni proizvod nema štetne posljedice na zdravlje čovjeka, ali često su potrebni zaštitni premazi za zaštitu od požara kako bi se širok spektar proizvoda zapaljivih i nezapaljivih zaštitio od požara i pružio nam zadovoljavajući proizvod.

Sve do sada naučeno ne bi bilo ostvarivo da nije bilo svih stručnih, dragih i uvijek susretljivih profesora koji su uvijek bili spremni pomoći. Posebno bih se zahvalila mentorici prof. dr. sc. Vlatka Jirouš-Rajković što mi je pomogla oko diplomskog rada, u ovo neizvjesno doba kada smo se svi zatekli u novom „normalnom“ vremenu.

Hvala svima onima koji su me poticali i vjerovali sve ovo vrijeme studiranja, mojoj obitelji bez koje ovo ne bi bilo ostvarivo. Posebno bih se zahvalila mojem zaručniku i kćeri, zbog neizmjerne podrške i žrtve, što ste mi omogućili ono malo vremena koje sam iskoristila kako bih napisala ovaj rad i završila školovanje. Svima ću to vratiti svojim zalaganjem u svojem budućem radu kako bih našem društvu pružila što veću iskoristivost esencijalnog nam materijala drva, a sve u skladu s očuvanjem prirode.

1. UVOD

Drvo je jedan od najljepših prirodnih materijala koji je simbol prirode i života. Ono je prirodan, ekološki i obnovljiv građevinski materijal. Osim toga, drvo je energetski dobar materijal i izolator. Raširena upotreba drva u građevinarstvu objašnjava njegova vrijedna svojstva. Drvo ima znatnu tvrdoću, otpornost na habanje, elastičnost te vlačnu i tlačnu čvrstoču, lako se obrađuje i ima nizak koeficjent toplinske vodljivosti, ali istovremeno ima i značajne nedostatke kao što je zapaljivost.

Opasnosti od požara čine drvo izuzetno atraktivnim materijalom za istraživanje. Međutim, zbog činjenice da je drvo zapaljivo, njegova uporaba može biti ograničena sigurnosnim zahtjevima i propisima koji se odnose na njegova svojstva zapaljivosti i svojstva širenja vatre. Zbog nedovoljne istraženosti drva kao građevinskog materijala prisutan je strah od izbijanja požara na drvenim konstrukcijama, ali požar nije prijetnja samo drvenim konstrukcijama, nego svim građevinama bez obzira na to od kakvog su materijala izgrađene. Poznavanje svojstava gorenja drva daje mogućnost odgovarajuće primjene vatrousporavajućih sredstava kako bi dobili materijal koji daje dobre rezultate pri otpornosti prema vatri. U početku zagrijavanja na povišenim temperaturama drvo jako gori, no kada se počne stvarati pougljenjeni sloj koji sprječava razvoj daljnje topline u unutrašnjosti drva, ono se postepeno gasi. Zbog površinskog gorenja, drvene lamelirane kostrukcije zadržavaju svoju čvrstoću, za razliku od metalnih konstrukcija koje se savijaju na visokim temperaturama, dok betonske konstrukcije iznenada pucaju i lome se.

Osjetljivost na požar kao bitan faktor u odabiru drva kao građevinskog materijala, uvjetuje odgovarajuću žaštitu drva pri uporabi, koja podrazumjeva sprječavanje ili ublažavanje gorenja površinskom obradom vatrousporavajućim premazima i impregnacijskim sredstvima. Materijali koji se koriste za usporavanje gorenja drva su na osnovi halogenih elemenata, anorganskih soli, bora, fosfora, dušika, mješavina fosfora i dušika, silicija i dr. Vatrousporavajuća sredstva su razvijena da smanje zapaljivost drva i potaknu formiranje pougljenjenog sloja, ona moraju biti bezopasna za ljude i životinje te ne bi smjela ispuštati otrovne tvari tijekom normalne eksploatacije materijala. Unatoč tome, svi usporivači gorenja imaju nedostatke, poput nedovoljne učinkovitosti i ograničenosti primjene, te su podložni ispiranju pri izloženosti vanjskim

uvjetima. Stoga je trajnost tretmana s usporivačima gorenja pri izloženosti vlažnim uvjetima, usko povezana s vodotopljivošću korištenih kemikalija.

Za usporavanje gorenja drva koriste se i procesi kemijske i toplinske modifikacije drva koji imaju sve veću industrijsku primjenu. Modifikacijom drva najčešće se povećava dimenzijska stabilnost, nepropusnost za vodu, otpornost na kiseline i mikroorganizme i poboljšava se čvrstoća drva kako bi ono moglo biti što trajnije.

Cilj ovog rada jest dati opći pregled vatrousporavajućih i upjenjujućih premaza za drvo te modifikacija i tretmana koji se koriste za poboljšanje reakcija drva u doticaju s vatrom.

2. USPORIVAČI GORENJA

Usporivači gorenja usporavaju i odgađaju zapaljenje određenog materijala. Usporivač gorenja predstavlja materijal ili sredstvo kojim se određeni materijali obrađuju da bi bili otporniji na gorenje. Ako se proizvod obrađen usporivačem gorenja zapali, gorjet će mnogo sporije ili sprječavati jačanje vatre. Fizikalni procesi u kojima djeluju usporivači gorenja obuhvaćaju (Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009).

a) hlađenje; aditivi aktiviraju endotermni proces koji hladi podlogu na temperaturu nižu od one koja je potrebna za proces gorenja.
b) stvaranje zaštitnog sloja; podloga može biti zaštićena krutim ili plinovitim slojem. Stvaranjem zaštitnog sloja smanjuje se količina plinova nastalih pirolizom, isključuje se kisik potreban za proces gorenja i smanjuje se prijenos topline,
c) razrjeđivanje smjese plinova; razgradnjom aditiva nastaju inertni plinovi koji oslabljuju gorivo u krutoj i plinovitoj fazi procesa gorenja, zbog čega se smanjuje i koncentracija gorivih plinova u smjesi plinova.

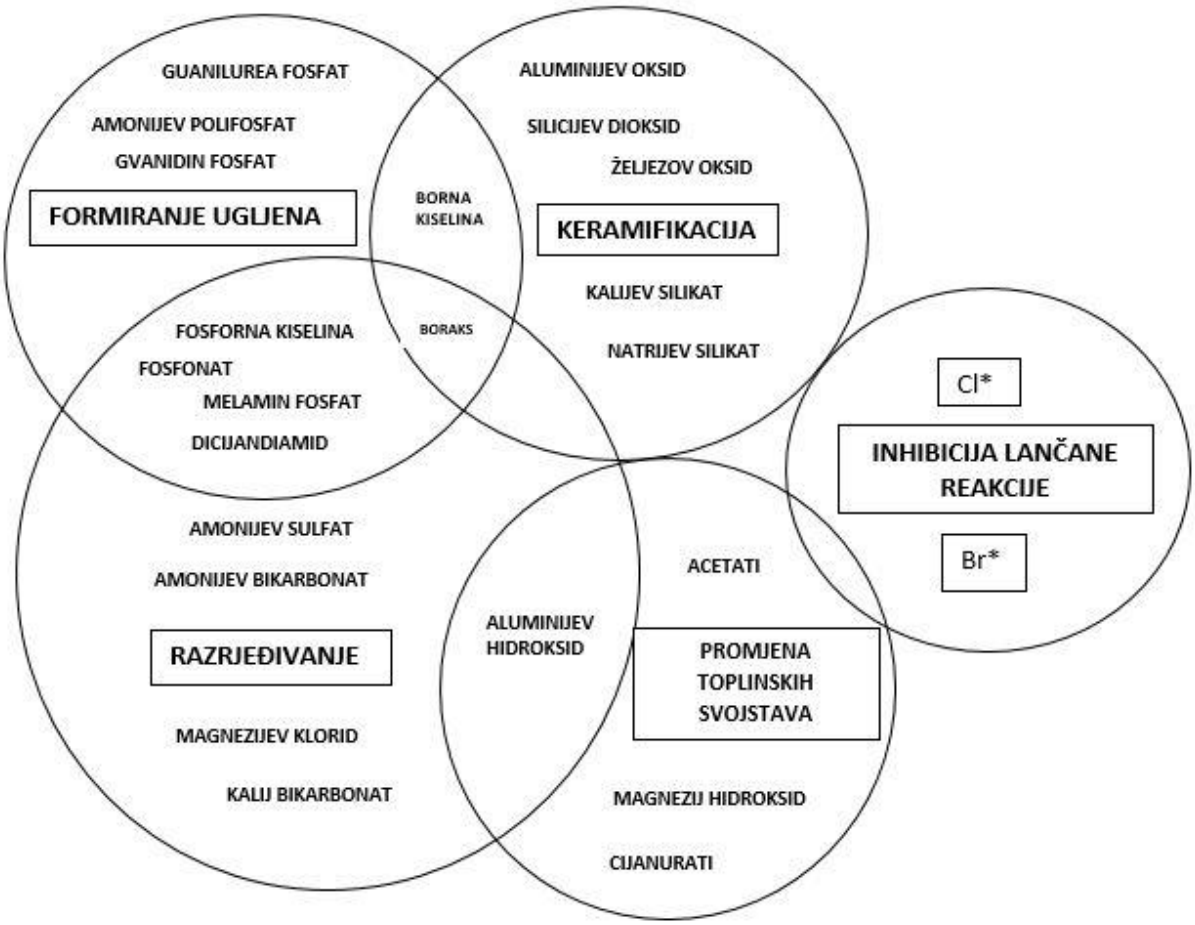
Kemijske reakcije u kojima djeluju usporivači gorenja mogu se zbivati u dvije faze gorenja: u plinovitoj i krutoj (Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009).

a) U plinovitoj fazi gorenja usporivači prekidaju nastajanje slobodnih radikala. Time se zaustavlja egzotermna reakcija, zbog čega se hladi i djelomično ili potpuno smanjuje količina gorivih plinova. Tako djeluju, primjerice, halogeni usporivači gorenja.
b) U krutoj fazi gorenja usporivači stvaraju sloj ugljika na površini i tako je izoliraju. Tako djeluju,na primjer fosforni spojevi.

Materijali za usporavanje gorenja drva uglavnom su proizvedeni na osnovi fosfora, dušika, bora, aluminijeva hidroksida i nekoliko drugih spojeva (Jirouš-Rajković i Miklečić , 2009).

Hakkarinen i sur., (2005) kako je navedeno u radu Jirouš-Rajković i Miklečić (2009) objašanjava da materijali za usporavanje gorenja djeluju na sljedeće načine prikazano na slici 1:

- mijenjaju tijek pirolize,
- štite površine izolacijskim slojem,
- mijenjaju toplinska svojstva materijala,
- razrjeđuju plinove nastale pirolizom i
- prekidaju lančanu reakciju gorenja.



Slika 1. Način djelovanja materijala za usporavanje gorenja

(Lowden i Hull, 2013)

S obzirom na način nanošenja, materijali za usporavanje gorenja mogu se podijeliti na dva tipa (Užar, 2013).

- prekrivni (premazi i prevlake)
- impregnacijski

Kemijska impregnacija se češće koristi, a posebno za novije proizvode od kojih se zahtijeva određen stupanj vatrootpornosti. Premazi se češće koriste u postojećim konstrukcijama, lako se nanose i ekonomični su, ali su podložni abraziji, što može utjecati na njihov učinak u praksi.

Kod izbora usporivača gorenja za drvo svakako treba imati na umu vrstu drvne podloge i propisane zahtjeve ovisno o tome radi li se o novoj građevini ili o dogradnji. Također su važni uvjeti upotrebe, postavljanje, ekološki propisi, cijena, zahtjevi o održavanju i utjecajima na izgled ili neko drugo unutarnje svojstvo podloge (Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009).

2.1. Gorenje drva

Da bi započeo proces gorenja potrebna je temperatura paljenja koja se najčešće postiže iskrom, plamenom, trenjem, prenošenjem topline (kondukcijom, konvekcijom, radijacijom) i kemijskom reakcijom (samozapaljenjem). Prijenos požara se prvenstveno odvija zračenjem, užarenim česticama, tlom, te eventualnim zajedničkim instalacijama (Zanić, 2018).

Tri su osnovna parametra mehanizma sagorijevanja drva (Bjelanović, 2011):

1. Toplinski (energetski) potencijal: količina termičke energije koja se razvija iz potpunog sagorijevanja materijala i ovisi o kalorijskoj vrijednosti materijala. Kalorijska vrijednost drva približno je stalna za istu botaničku vrstu (interval promjene za suho drvo listača je 232 kcal/kg, a 158 kcal/kg za četinjače).
2. Gornji specifični toplinski kapacitet: energija proizvedena sagorjevanjem jedinice mase potpuno suhe tvari (tvar čije sagorijevanje ne stvara vodu).
3. Donji specifični toplinski kapacitet: energija proizvedena upijanjem vode sadržane u drvu koje nije potpuno suho ili je proizvedena tijekom reakcije i u stanju je vodene pare.

2. Usporivači gorenja

Gorenje je posljedica toplinske razgradnje tvari od kojih se drvo sastoji. U kemijskom sastavu drva prevladavaju ugljik, vodik i kisik što je osnovni razlog zapaljivosti drva i nemogućnosti učiniti ga nezapaljivim. Molekule celuloze pritom sadrže količinu kisika dovoljnu za gorenje bez vanjskih utjecaja što znači da mogu goriti i bez dodatnog utjecaja zraka, odnosno podržívača gorenja u njemu (npr. kisik) (Bjelanović, 2011).

Proces gorenja drva može se podijeliti na nekoliko koraka. U prvome pod utjecajem povišene temperature pucaju kemijske veze odnosno drvo se termički razgrađuje bez prisutnosti kisika, što se naziva pirolizom. Tijekom pirolize stvara se pougljenjeni sloj, katran i hlapljivi plinovi. Hlapljivi plinovi miješaju se s okolnim zrakom (optimalne temperature paljenja) te počinje egzotermna reakcija gorenja. Ako je pak akumulirana toplina dovoljna da se emitira zračenje u vidljivom spektru, takvo se gorenje naziva gorenjem uz pojavu plamena i događa se u plinovitoj fazi. Ovisno o vrsti drva i uvjetima gorenja, hlapljivi plinovi u prisutnosti izvora topline reagiraju s kisikom te stvaraju ugljikov monoksid i ugljikov dioksid. Toplina stvorena tim egzotermnim reakcijama potiče pirolizu drva/pougljenjenog sloja, oslobađajući još više hlapljivih spojeva. Taj se ciklus nastavlja sve do trenutka kada preostane samo pepeo i kada se svi hlapljivi spojevi oslobode (Jirouš-Rajković i Miklečić , 2009).

U tablici 1. prikazani su rasponi pirolize i gorenja drva.

Tablica 1. Temperaturni rasponi pirolize i izgaranja drva (Lowden i Hull, 2013)

Područje temperature	Procesi raspadanja
> 100 ° C	Isparavanje kemijski nevezane vode
< 160-200 ° C	Tri polimerne komponente drva počinju se sporo raspadati. Plinovi koji nastaju u ovoj fazi su nezapaljivi (uglavnom H_2O)
< 200-225 ° C	Piroliza drva je i dalje vrlo usporena, a većina proizvedenih plinova je nezapaljiva.
< 225-275 ° C	Glavna piroliza započinje i plamensko izgaranje će se dogoditi uz pomoć pilot plamena.
< 280-500 ° C	Proizvedeni plinovi sada su isparljivi (CO, metan itd.). Vidljive su čestice dima. Ugljen se formira brzo kako se fizička struktura drva narušava
> 500 ° C	Proizvodnja hlapivih tvari je završena. Ugljen se nastavlja topiti i oksidirati te tvori CO, CO_2 i H_2O.

Promjena tijeka pirolize je najčešća, najpoznatija, jednostavna i jeftina metoda djelovanja materijala koji usporavaju gorenje, gdje se drvo obrađuje tvarima koje povećavaju reakciju pirolize molekula celuloze što dovodi uglavnom do stvaranja pougljenjenog sloja (Bjelanović, 2011). U idealnom slučaju, reakcije bi se odvijale tako da se celuloza raspadne na pougljenjeni sloj i vodu. Sredstva za zaštitu od gorenja na temelju ovog načela smanjuju količinu gorivih produkata pirolize i tako smanjuju toplinu koja se oslobađa od proizvoda.

Tvari korištene za promjenu pirolize drva navedene su u tablici 2.

Tablica 2. Tvari koje se koriste za promjenu tijeka pirolize (Hakkarainen i sur., 2005. avedeno u Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009)

Spojevi fosfora	Spojevi bora	Kombinacije koje se slabije ispiru
ortofosforna kiselina	borna kiselina	gvanilurea fosfat + borna kiselina (težinski omjer 70:30)
amonijev hidrogenfosfat	metaborna kiselina	urea + dicijandiamid + formaldehid + fosforna kiselina
amonijev dihidrogenfosfat	borov oksid	melamin + dicijandiamid + formaldehid + fosforna kiselina
amonijevi polifosfati	natrijev tetraborat X-hidrat	
poli(amonijev polifosfat)	boraks	
gvanidin fosfat	natrijev borat + borna kiselina	
gvanilurea fosfat	boraks + borna kiselina	
melamin fosfat		
fosfonati		

Tvari koje utječu na pirolizu često reagiraju s hidroksilnom skupinom vezanom na šesti ugljikov atom molekule celuloze, što na kraju vodi do stabilizacije strukture stvaranjem dvostruke veze između petog i šestog atoma ugljika. Reakcije se odvijaju ili dehidracijom ili esterifikacijom kao što je prikazano u tablici 3. Vatrousporavajuće sredstvo djeluje kao katalizator u reakcijama. Tvari se obično dodaju kao, na primjer, amonijačne soli koje se raspadaju na toplini i stvaraju fosfornu ili bornu kiselinu.

Neki od usporivača gorenja koji mijenjaju pirolizu također su aktivni u sprečavanju žarenja, na primjer nekoliko fosfornih proizvoda i borna kiselina. Drugi ne sprječavaju naknadno užarenje ili ga čak mogu uvećati, na primjer borove soli (URL 1).

Tablica 3. Kemijski mehanizmi sredstava za zaštitu od vatre (Anon, URL1)

REAKCIJA 1 (dehidracija)	REAKCIJA 2 (esterifikacija)
R_2-CH-(CH_2-OH)+H^+→	R_2-CH-(CH_2-OH)+H_3PO_4→
R_2-CH-(CH_2-OH_2^+)→	R_2-CH-(CH_2-O-$PO(OH)_2$)+H_2O→
R_2-CH-(CH_2^+)+H_2O→	R_2-C=(CH_2)+H_3PO_4+H_2O
R_2-C=(CH_2)+H^++H_2O	

2.2. Svojstva usporivača gorenja

Rješenja otporna na vatru djeluju interferirajući s određenom fazom procesa izgaranja drva tijekom zagrijavanja, razgradnje, zapaljenja ili širenja plamena kroz mehanizme i submehanizme koji mogu djelovati kemijski ili fizički na suzbijanje procesa izgaranja drva. Da bi tretman bio učinkovitiji, neki sustavi za zaštitu od gorenja kombiniraju nekoliko mehanizama djelovanja. Stoga mehanizmi djelovanja za smanjenje gorenja uključuju:

• promjenu tijeka pirolize drva,

• izoliranje površinskog sloja,

• promjenu toplinskih svojstava drva i

• razrjeđivanje plinova pirolize.

Glavni premazni materijali za usporavanje gorenja obično su spojevi koji sadrže halogene elemente (tj. klor ili brom), fosfor, dušik, bornu kiselinu, boraks ili anorganske metalne spojeve, kao glavnu komponenta u formulaciji. Njihova prisutnost pomaže inhibirati širenje plamena putem sprečavanja širenja slobodnih radikala i/ili formiranjem staklastih ili pjenastih zaštitnih slojeva (Popescu i Pfriem, 2019).

Sredstva za gašenje požara podijeljene su u dvije vrste (Unlu i sur., 2016):

1. Aditivna sredstva dominiraju na tržištu zbog svoje niske cijene, velike dostupnosti i široke primjene; ove se kemikalije dodaju proizvodu, a kao nedostatak je velika količina koja je potrebna za usporavanje gorenja.
2. Reaktivni tip uglavnom se koristi za vezanje segmenata usporivača gorenja u polimernu okosnicu.

Većina sustava za usporavanje gorenja djeluje kombinirano - više spomenutih načina sadržani su u jednom sustavu, prikazano u tablici 4.

Tablica 4. Reaktivni i aditivni usporivači gorenja (Marney i sur., 2005 navedeno u Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009)

Reaktivni usporivači gorenja	Aditivni usporivači gorenja
anhidrid klorendične kiseline (1,4,5,6,7,7-heksachloro-5-norbornene 2,3,dicarboxylic anhydride)	jednostavne soli kao što su monoamonijev i diamonijev fosfat, amonijev polifosfat, amonijev fluoroborat i amonijev klorid
anhidrid tetrabromoftalne kiseline	glinica, magnezijev hidroksid
derivati polihidroksilnih alkohola kao što su halogeno-fosforni polioli, klorinirani bisfenoli i klorinirani neopentil glikoli	amino smole
SF_3Br	anorganski spojevi kao što su antimonov oksid i halogenirani ugljikovodici
različiti halogenirani metani i etani, npr. CH_2BrCl,CF_2BrCl, CF_2Br_2, CF_2Br- CF_2Br	cinkov klorid i borovi spojevi kao što su borna kiselina, natrijev tetraborat, cinkov borat, triamonijev borat, etil i metil borati.

2.2.1. Svojstva usporivača gorenja na bazi halogenih elemenata

Sustavi na bazi halogenih elemenata (klora ili broma) uglavnom se zbog isplativosti koriste u formulacijama vatrousporavajućih premaznih materijala (Popescu i Pfriem, 2019). Većina spojeva na bazi halogena djeluje u plinskoj fazi djelujući na slobodne radikale i sprečavajući njihove reakcije. Za vrijeme požara postupak izgaranja prekida se oslobađanjem kisika i hidroksilnih radikala. U posljednjih nekoliko godina, samo je nekoliko publikacija ocjenjivalo razvoj novih sustava zasnovanih na halogenim elementima za primjenu u vatrousporavajućim premazima, a većina njih analizira različite spojeve kao sinergiste za halogenirane sustave usporavanja gorenja.

Primjerice, antimonov oksid u kombinaciji s 2-dekabromodifeniloksidom (Weil, 2010) djeluje putem intermedijarne tvorbe antimonovog trihalida koji djeluje kao snažan gasitelj plamena u plinskoj fazi ili aluminijev hidroksid i cinkovi borati koji u kloriranim alkidnim premazima djeluju kao inhibitori širenja plamena. Kombinacija nanogline s 1,2-bis (pentabromofenilom) i etilen bis (tetrabromoftalimidom) smanjila je brzinu otpuštanja topline i ukupnu toplinu oslobađanja kompozita, što je dovelo do znatno poboljšanih performansi gorenja (Zhang i sur., 2017).

Iako ovi spojevi imaju visoku učinkovitost, njihova je primjena ograničena zbog rastuće globalne zabrinutosti zbog mogućih utjecaja na zdravlje. Izgaranjem, halogenirani spojevi oslobađaju otrovne i jako korozivne plinove koji su štetni za ljude i okoliš.

Bromirani usporivači vatre podijeljeni su u tri skupine: polibromirani bifenili i difenil eteri, heksabromociklododekani i tetrabromobisfenol A.

Te su skupine komponenata analizirane prema njihovoj prisutnosti u okolišu ili hrani, njihovom nakupljanju na ljudima ili životinjama i njihovim toksikološkim svojstvima i biorazgradnji. Zaključeno je da izloženost tim kemikalijama može ukazivati na neurotoksičnost, utjecati na funkcioniranje štitnjače ili čak na neplodnost. Sve to ovisi o količini i vrsti kemikalija te o njihovoj prisutnosti u okolišu (Popescu i Pfriem, 2019).

2.2.2. Vatrousporavajući spojevi na bazi anorganskih soli

Prema Dos Santos Laranjeira i sur., (2015) u radu Popesca i Pfriem (2019), navodi se da anorganski spojevi (hidroksidi, fosfati, karbonati i sulfati) imaju ekološki prihvatljiva svojstva, dobru toplinsku stabilnost i manje ispuštanje dima i korozivnih otrovnih plinova. Uglavnom se koriste kao sinergijski ko-aditivi, pomažući u povećanju učinkovitosti usporavanja gorenja sustava premaza. Glavni nedostatak ovih otopina je njihova visoka topljivost u vodi. Stoga se uglavnom koriste za unutarnje primjene. Koristeći se u vanjskim aplikacijama ili podvrgnuti opetovanom čišćenju, njihovo ispiranje postaje problem zbog migracije soli s kretanjem vode u drvu. Drveni materijali obrađeni anorganskim solima obično su higroskopniji.

Kao sinergijski ko-aditiv, aluminijev ili magnezijev hidroksil su najčešće korišteni elementi u sustavu premaza. Djeluju hlađenjem izvora gorenja i razrjeđivanjem plinova, ali da bi bili učinkoviti potrebna je velika količina. Na primjer, aluminij trihidroksid ($Al(OH)_3$) i tinjac dodani u poliuretanski medij ukazuju na poboljšana svojstva usporavanja gorenja. Drugi glavni kemijski spoj u pripravku za usporavanje gorenja je kalijev karbonat (K_2CO_3), koji ima visoku učinkovitost usporavanja gorenja (Popesca i Pfriem, 2019).

Među njegovim prednostima mogu se spomenuti fungicidna svojstva, niska korozivnost željeza i potpuno odsustvo (ili vrlo malo) štetnih učinaka na ljude i životinje (i u obliku otopine i kao proizvodi izgaranja). Kombinacija kalijevog karbonata i silika soli (SiO_2) pokazala je poboljšano usporavanje gorenja i otpornost na ispiranje (He i sur., 2017). Pretpostavlja se da je K_2CO_3 katalizirao razgradnju drva pri nižim temperaturama uzrokujući porast vode i ugljikovog dioksida, dok je SiO_2 sol stvorila kompaktnu i rastopljenu barijeru na površini pougljenjenog ostatka. Cinkov oksid (ZnO) i titanov dioksid (TiO_2) pokazali su značajno smanjenje količine oslobađanja topline i odgođeno vrijeme paljenja za premazano drvo. Impregnacija drva s Al_2O_3 i SiO_2 dovodi do povećanja formiranja pougljenjenog sloja i niže toplinske vodljivosti površine. Drvo tretirano natrijevim volframatom (Na_2WO_4), natrijevim stanatom (Na_2SnO_3) i natrijevim molibdatom (Na_2MO_4) ukazuje na smanjenje temperature raspadanja, smanjenje težine i povećanje količine pougljenjenog sloja (Popesca i Pfriem, 2019).

Vargun i sur. (2019) proučavali su učinak $(NH_4)_2HPO_4$, K_2HPO_4, NH_4Cl i $(NH_4)_2SO_4$ soli i njihovih mješavina na toplinska svojstva bukovog drva. Primijetili su da je impregnacija drva mješavinom $(NH_4)_2HPO_4$ i K_2HPO_4 imala izvanredne učinke na toplinsku stabilnost, što je rezultiralo većim udjelom pougljenjenog sloja , dok je drvo bukve impregnirano solju NH_4Cl pokazalo niže temperature razgradnje i veći udio pougljenjenog sloja.

Da bi se postigla visoka učinkovitost protiv zapaljenja, anorganska punila treba dodavati u velikim količinama. To bi moglo negativno utjecati na fizička svojstva premaza. Anorganske soli smatraju se ekološki prihvatljivim materijalima koji usporavaju zapaljenje drva, a imaju vrlo niske štetne učinke na ljude i životinje.

2.2.3. Svojstva usporivača gorenja na bazi bora

Spojevi na bazi bora koriste se kao usporivači gorenja za drvo i proizvode na bazi drva, pružajući visoku toplinsku i biološku otpornost, netoksični su i imaju nisku cijenu, jednostavnu primjenu i obradu, te stvaraju zaštitu zbog dobrog apsorbiranja u drvo.Imaju malo talište i tvore staklaste filmove pri izlaganju visokim temperaturama u požaru (Popescu i Pfriem, 2019).

U zaštiti drva najčešćie primjenjivani spojevi na bazi bora su borna kiselina i boraks. Borna kiselina povećava reakciju dehidracije u celuloznoj komponenti drva, što dovodi do povećanog udjela pougljenjenog sloja i smanjene količine hlapljivih organskih spojeva, smanjuje tinjanje i užareno izgaranje, ali ima mali učinak na širenje plamena.

Boraks, naprotiv, nastoji smanjiti širenje vatre, ali može potaknuti tinjanje ili užarenje. Stoga se ovi spojevi obično koriste zajedno, pružajući izvrsnu reakciju na vatru, kao i učinkovitost protiv gljivica i insekata (Terzi, 2018).

Yalinkilic i sur., (2014), navedeno u radu Popesca i Pfriem (2019), utvrdili su da je borna kiselina dodana premaznim materijalima trimetilol melamina i dicijandiamida otporna na propadanje čak i nakon oštrih vremenskih uvjeta, zbog mogućih sinergijskih svojstava i kompatibilnosti miješanih kemikalija. Borove soli, kao što je dinatrij oktaborat tetrahidrat, djeluju oslobađanjem vode i stvaranjem zaštitne i izolacijske glazure na površini drva te kataliziranjem dehidracije i esterifikacije.

U istraživanju Konga i sur., (2017) pokazalo se da je borna kiselina u sintezi bor-fenol-formaldehidnih smola dala poboljšana mehanička i vatrootporna svojstva brzorastućih vrsta drva impregniranih navedenom smolom. Poznati učinak na zdravlje pri izlaganju visokoj koncentraciji bora i spojeva na osnovi bora je akutna iritacija dišnog sustava i teratogeni učinak.

2.2.4. Svojstva usporivača gorenja na bazi fosfora

Fosfor je obično jedan od glavnih elemenata u vatrousporavajućim sredstvima. Sredstva za usporavanje gorenja na bazi fosfora pretežno su fosfatni esteri, fosfonati, fosfinati, polifosfonati ili soli fosfonske kiseline. Jedan su od najboljih izbora kao dodatak premazima za drvo za smanjenje zapaljivosti.

Smatra se da djeluju uglavnom u kondenziranoj fazi gorenja, promičući stvaranje pougljenjenog sloja i uskraćujući plinsku fazu daljnjih hlapljivih produkata raspadanja. Ovisno o kemiji aditiva, djeluju i u plinskoj fazi kao inhibitori plamena, prekidajući ciklus stvaranja slobodnih radikala (Lowden i Hull, 2013).

U usporedbi s drugim usporivačima gorenja, fosforni spojevi stvaraju manje otrovnih plinova i dima tijekom izgaranja. Pri sagorijevanju ne stvaraju otrovne ili korozivne plinove stoga su ekološki prihvatljivi. Kao nedostatak, fosforni spojevi povećavaju sadržaj vode u drvu u vlažnim uvjetima što može uzrokovati pojavu gljiva koje uzrokuju razgradnju drva, stoga su fosforni spojevi prikladniji za unutrašnje primjene.

Canbaz i sur., (2016) kako je navedeno u radu Popesca i Pfriem (2019), ističu da neki od spojeva na bazi fosfora predstavljaju potencijalnu zabrinutost za okoliš i zdravlje. Na primjer, organofosfatni usporivači gorenja (strukturno slični organofosfatnim pesticidima) mogu biti opasni za zdravlje dišnog sustava i alergijsku astmu, posebno kod djece.

Prema LeVan i Collet (1989) u radu Lowden i Hull (2013) objašnjen je značajan problem nekih vatrousporavajućih sredstava na bazi fosfora (npr. monoamonijev fosfat, MAP), a to je smanjena čvrstoća tretiranih proizvoda od drva (posebno obloga od šperploče). Do smanjenja čvrstoće dolazi kada su drveni elementi izloženi povišenim temperaturama koje se često javljaju kao posljedica solarnih opterećenja na krovnim primjenama. Kao rezultat, tretmani borom preporučeni su kao rješenje problema s fosfatima, a s obzirom na reklasifikaciju toksičnosti bora, alternativna rješenja, poput silicija.

U kondenziranoj fazi, termičkim raspadanjem anorganskih spojeva na bazi fosfora formira se fosforna kiselina koja se kondenzira da bi stvorila pirofosfat i vodu.

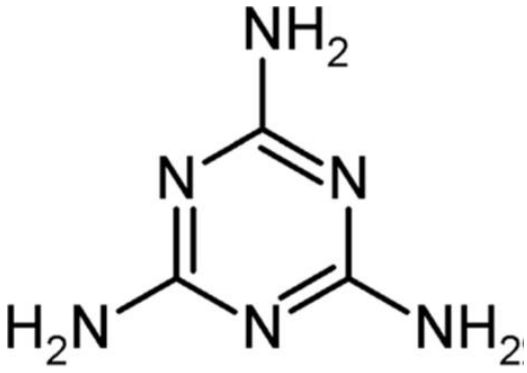
Otpuštena voda razrjeđuje oksidirajuću plinsku fazu, a fosforna kiselina i pirofosfat potiču dehidraciju alkohola u drvu, umrežavajući celuloznu strukturu i promičući prirodno stvaranje pougljenjenog sloja u drvu. Taj je sloj odgovoran za ograničenje difuzije kisika, toplinsku izolaciju i smanjenje isparljivosti plina kako bi se spriječio nastavak izgaranja. Endotermno oslobađanje vode tijekom kondenzacije fosforne kiseline također će rashladiti drvo i razrijediti hlapljive plinove pirolize. Prema Sjorgren i sur., (2010) u radu Lowden i Hull (2013) navedeno je da se organofosforni spojevi ne koriste često u komercijalnim primjenama drva, a za neke se zna da imaju veliku hlapivost.

2.2.5. Svojstva usporivača gorenja na bazi dušika

U spojevima koji usporavaju gorenje na osnovi dušika melamin i njegovi derivati su među najčešće korištenima. Osim melamina, melamin-formaldehidne smole, uree i dicijanndiamida i drugi dušični spojevi se koriste u vatrousporavajućim sredstvima. Primjerice metakrilirani fenolni melamin djeluje samo u parnoj fazi oslobađajući nezapaljive plinove bez povećanja stvaranja pougljenjenog sloja (Popesca i Pfriem 2019).

Amonijeve soli smanjuju intenzitet požara i brzinu širenja vatre, ali usporivači koji sadrže amonijeve soli mogu biti potencijalno toksični za okoliš.

Spojevi koji se baziraju na dušiku naširoko se koriste i često su u kombinaciji s fosforom ili sumporom kao što su primjerice gvanidin-fosfati za drvo i tekstil, melamin (prikazana je kemijska struktura na slici 2) i melamin fosfati ili dicijandiamid za upjenjujuće premaze, gvanidin-sulfat za tapete, melamin za fleksibilne poliuretanske pjene (Lowden i Hull, 2013).



Slika 2: Krmijska struktura melamina

(Lowden i Hull, 2013)

Njihove značajke su:

- Formiranje umreženih molekularnih struktura u drvu kako bi se spriječilo stvaranje hlapljivih plinova.
- Razrjeđivanje zapaljivih plinova nastalo otpuštanjem spojeva koji sadrže dušik.
- Sinergija s vatrousporavajućim sredstvima koja sadrže fosfor kako bi pojačala njihovu funkciju.
- Endotermna razgradnja s oslobađanjem amonijaka, ostavljajući različite veće produkte razgradnje koji mogu tvoriti pougljenjeni površinski sloj, koji može usporiti daljnju toplinsku razgradnju djelujući kao stabilizirajuća barijera za protok topline.

2.2.6. Svojstva usporivača gorenja na bazi fosfora i dušika

Sredstva za usporavanje goranja na bazi fosfora i dušika razvijena su na osnovi mono i di-amonijevog fosfata, amonijevog polifosfata, poliola, amida i vodeno-organske disperzije s dodatkom oksida i organskih spojeva. Fosfor djeluje kako bi zaštitio površinu izgaranja tvoreći pougljenjeni sloj, dok se dušik oslobađa kao plin i razrjeđuje zapaljive hlapive komponente drva.

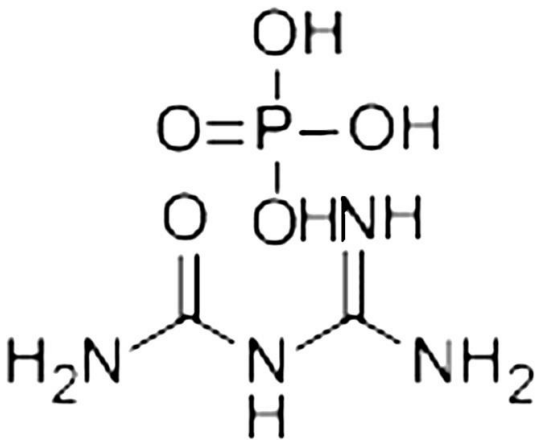
Prema Luneva i Petrovskaya (2011) u radu Popesca i Pfriem (2019) naveden je primjer, mehanizma monoamonijevog i diamonijevog fosfata koji uključuje hlađenje kondenzirane faze, inhibiranje pristupa kisika i time zapaljenja, te stvaranje ugljičnog sloja na površini koji štiti preostali kondenzirani gorljivi sloj.

Amonijevi polifosfati su anorganske soli polifosforne kiseline i amonijaka, stabilni su, neisparljivi spojevi. Dušik i fosfor imaju sinergijski učinak, pri čemu endotermno oslobađanje amonijaka zagrijavanjem razrjeđuje gorivo u plinskoj fazi, što potencijalno odlaže zapaljenje. To rezultira povećanom otpornošću na širenje plamena i smanjenim kemijskim opterećenjima. Mnogi amonijevi polifosfati dugog lanca imaju nisku topivost u vodi (<0,1g100ml^{-1}). Međutim, mnogi amonijevi polifosfati kraćeg lanca su svojstveno topivi u vodi te će se tijekom izlaganja na otvorenom izlužiti. Kao rezultat toga, otpornost na vatru će se s vremenom smanjivati i bit će potrebni naknadni tretmani. Nadalje, dodavanje takvih soli može dodatno povećati udio vlage u drvu, što dovodi do povećane osjetljivosti na napad biološkim štetnika (Lowden i Hull, 2013).

U patentu (Diniz, 2010), fosforni amonijevi polifosfati kemijske formule $(NH_4)_n+2PnO_{3n+1}$ patentirani su kao usporivači gorenja drva koji se mogu dodati u vodene ili nevodene premazne materijale. Mogu se nanositi samostalno prije premaznih materijala ili se mogu dodati u formulacije premaznih materijala za drvo. Nanošenje može biti kistom ili bezzračnim pištoljem na nove drvne konstrukcije ili prilikom obnavljanja.

Anorganski fosfati koji se često koriste :

- diamonijev fosfat
- monoamonijev fosfat
- gvanilurea fosfat, (slika 3)



Slika 3: Kemijska struktura gvanilurea fosfata

(Lowden i Hull, 2013)

Patel i sur (2011) su sintetizirali niz modificiranih vatrousporavajućih poliuretanskih premaza na bazi ricinusovog ulja i poliola koji sadrže fosfor.

Smatra se da lignin ima određena svojstva usporavanja gorenja, stoga su Zhu i sur., (2014) kako je navedeno u radu Popesca i Pfriem (2019) koristili lignin kao polazni materijal. Prvo su ga kemijski cijepili s usporivačima vatre koji sadrže fosfor-dušik kako bi se dobio fosfat-melaminski spoj na bazi lignina (LPMC). Zatim su ga upotrijebili za zamjenu dijelova poliola i kopolimerizaciju s izocijanatom kako bi se proizvela pjena na bazi lignina. Proces izgaranja jednostavnog poliuretana (PU), u koncentraciji kisika od 19,2%, ukazuje na brzo paljenje brzim širenjem plamena , dok je (PU-LPMC), ispitan na koncentraciji kisika od 26,7%, usporio širenje plamena. Plamen se smanjio i ugasio u roku od 49 s.

Wang i sur., (2018), otkrili su da je najbolja prevlaka za drvo ona s 2:4 molarnim omjerom fosfora i dušikovog monomera.

2.2.7. Svojstva usporivača gorenja na bazi silicija

Usporivači gorenja na bazi silicija tvore slojeve silicijevog dioksida s visokom toplinskom stabilnošću, štiteći tako razlaganje podloge na visokim temperaturama. Ova klasa spojeva uključuje silikone, silikate, organosilane kao punila ili kopolimere i kao glavnu polimernu matricu u sustavu.

Prema (Lowden i Hull, 2013) često se primjenjuju kao prevlake, a ne kao impregnacijski tretmani. Kad se silicijski spojevi nanose kao premazni materijali, oni se suše da bi se stvorio relativno tvrdi, glatki sloj koji je otporan na toplinu, vatru, abraziju i koroziju. Kada se vanjski izvor topline primjeni na premazni materijal nastaje anorganski ostatak silike. Taj ostatak služi kao izolacijski pokriv, koji će pri višim temperaturama djelovati i kao zračni štit, odgađajući hlapljenje produkata pirolize. Ovo smanjuje broj isparljivih tvari dostupnih kao plin u plinovitoj fazi i na taj način sprečava povrat topline u drvenu površinu.

Silicijeve skupine daju visoku toplinsku stabilnost, dok fosforne skupine poboljšavaju sposobnost stvaranja ugljenog sloja. Shi i Wang (2016) kako je navedeno u radu Popesca i Pfriem (2019) objašnjavaju da njihov sinergijski učinak poboljšava zaštitu od gorenja prozirnih upjenjujućih premaza otpornih na vatru.

Prema Glassel i Mellema (2006) u radu Lowden i Hull (2013) otkriven je pripravak koji sadrži kopolimer siloksana koji smanjuje količinu slobodne vode vezane na lignocelulozne strukture obrađenog drveta. Posljedica je smanjeno stvaranje pare unutar zagrijanog drva. Ta para ima tendenciju uklanjanja isparljivih i zapaljivih plinova iz drva u zrak gdje imaju dovoljno kisika za zapaljenje.

Derivati siloksana pokazuju dobar sinergijski učinak sa fosfornim spojevima kada se primjenjuju u epoksidnim smolama. Polisiloksani sintetizirani u drvenim porama postupkom sol-gel, uporabom smjese aminopropil metildijetoksisilana, aminopropil trietoksisilana i smjese aminopropil metildijetoksisilana/aminopropil trietoksisilana, pokazali su se učinkovitima kao vatrootporni impregnanti. Smatra se da je stvaranje kondenzacijskih veza poput Si–O–Si unutar anorganskog polimera i Si–O–C na granici polisiloksan-drvo odgovorno za visoku toplinsku stabilnost obrađenog drva (Giudice i sur., 2013). Sinergizam se općenito objašnjava kao kombinacija pojedinačnih učinaka svakog od tri aditiva: fosfor omogućuje učinkovito

stvaranje sloja ugljika, dušik stvara nezapaljive plinove koji djeluju kao razrjeđivači, a silicij pruža toplinsku stabilnost podloge stvaranjem zaštitnog sloja. Bijeli talog silicijevog dioksida koji prekriva površinu pougljenjenog sloja djelovat će kao blistav toplinski štit i pomoći u smanjenju brzine oksidacije ugljika.

Mosurkal i sur., (2011) kako je navedeno u radu Popesca i Pfriem (2019), objašnjavaju da kopoliesteri i kopoliamidi na bazi polisiloksana imaju velik potencijal kao vatrootporni materijali. Utvrđeno je da su polisiloksanski kopoliamidi sintetizirani enzimski i kopolimanske kiseline sintetizirane jednostavnom ekološkom metodom termički stabilne i da pokazuju pojačana svojstva usporavanja gorenja. Štoviše, utvrđeno je da je ugradnjom malih količina borove kiseline, kroz kovalentne veze u tim polimerima, poboljšana priroda i količina pougljenjenog sloja stvorenog tijekom izgaranja.

Cheng i sur., (2009) kako je navedeno u radu Popesca i Pfriem (2019) su sintetizirali hibridni uretankrilat na bazi silseskioksana modificiranjem hibridnog poliola silseskioksana s izoforondiizocijanatom i 2-hidroksietil akrilatom. Nakon toga pomiješan je s monomernim tri- (akriloiloksietil) fosfatom koji sadrži fosfor u različitim omjerima da bi se dobio niz UV (*ultraljubičasto zračenje*) otvrdnjujućih smola. Smatra se da je ova klasa usporivača gorenja ekološki prihvatljiva i nisu pronađene dodatne studije o njihovim potencijalnim zdravstvenim rizicima.

2.2.8. Nanokompoziti

Nanomaterijali se tijekom posljednjih desetljeća koriste za poboljšanje svojstava konvencionalnih materijala, pa tako i za poboljšanje vatrootpornosti. Kao nanopunila u premazima najčešće se koriste slojeviti silikati, derivati silseskioksana, TiO_2, SiO_2 i ugljične nanocijevi.

Polimerni nanokompoziti pokazuju znatno bolja svojstva u usporedbi s čistim polimerom ili klasičnim kompozitom zahvaljujući dispergiranosti punila na nanorazini. Dodatak nanopunila ima uglavnom pozitivan učinak na toplinsku stabilnost, ali može imati i negativan ili neznatan što ovisi o brojnim faktorima kao što su količina i način modifikacije nanopunila te atmosfera i temperaturno područje u kojoj se prati

razgradnja. Razlozi pozitivnog učinka nanopunila na toplinska svojstva polimera mogu biti:

- ograničeno toplinsko gibanje polimernih lanaca između slojeva punila,
- prisutnost nanopunila kao prepreka za smanjenje propusnosti hlapljivih razgradnih produkata iz materijala te
- znatno veći udio matrice u međufaznom sloju, što dovodi do poboljšanja dispergiranosti punila i jačine interakcija na međufazi polimer/nanopunilo.

Ponekad može doći do dvostrukog djelovanja nanopunila koje prvo djeluje kao toplinski izolator i barijera za prijenos hlapljivih produkata nastalih tijekom razgradnje, no s druge strane, centri katalitičkog djelovanja glinenih slojeva ubrzavaju razgradnju polimera što na kraju uzrokuje neznatan ili negativan učinak dodatka nanopunila (Krmek, 2017).

Korištenje nanomaterijala za poboljšanje svojstava konvencionalnih materijala prošireno je tijekom posljednjih desetljeća. Međutim, njihova je učinkovitost još uvijek nedovoljna u postizanju odgovarajućih rezultata kod vatrousporavajućih premaza. Stoga njihova kombinacija s drugim konvencionalnim vatrousporavajućim sustavima može dati superiorna svojstva podlozi. Premazi na bazi nanokompozita predstavljaju sustav koji štiti stvoreni pougljenjeni sloj od oksidacije i i tako pojačava vatrootporna svojstva premaza (Wang i sur., 2007).

Nanokompozitni sustavi vrlo visokog molarnog omjera pripremljeni od koloidne otopine natrijevog silikata i otopine nanosilike upotrebljavaju se kao impregnansi. Značajne prednosti alkalnih silikata za obradu drva su visoka učinkovitost usporavanja gorenja, smanjeno stvaranje dima tijekom požara i njihova niska cijena. Najvažniji nedostatak anorganskih silikata je velika alkalnost otopina koja zahtijeva posebnu brigu za njihovu manipulaciju (Giudice i sur., 2013).

Uzorci drva presvučeni vermikulitom daju čvrsti pjenasti sloj, koji se pokazao učinkovitim u odgađanju zapaljenja i smanjenju topline i brzine oslobađanja topline.

Kumar (2012), objašnjava da uključivanje minerala vermikulitne gline u komercijalni natrijev silikat poboljšava svojstva gorenja. Nanokompoziti celulozne gline, s jedinstvenom strukturom cigle i žbuke predlažu se kao održivi i učinkoviti

vatrozaštitni premazi za drvo (Carosio i sur. kako je navedeno u radu Popescu i Pfriem, 2019).

Istraživanja koja su obavljena na pamučnim vlaknima tehnikom „layer by layer“ izvedena su na tri načina: uranjanjem, vertikalnim i horizontalnim raspršivanjem. Horizontalno prskani uzorci su pokazali najbolju reakciju na vatrootpornost u vremenu zapaljenja. Taj se rezultat pripisao proizvodnji kontinuiranog, homogenog premaza silike, a očekuje se da bi se slični rezultati postigli i s drvom (Lowden i Hull, 2013).

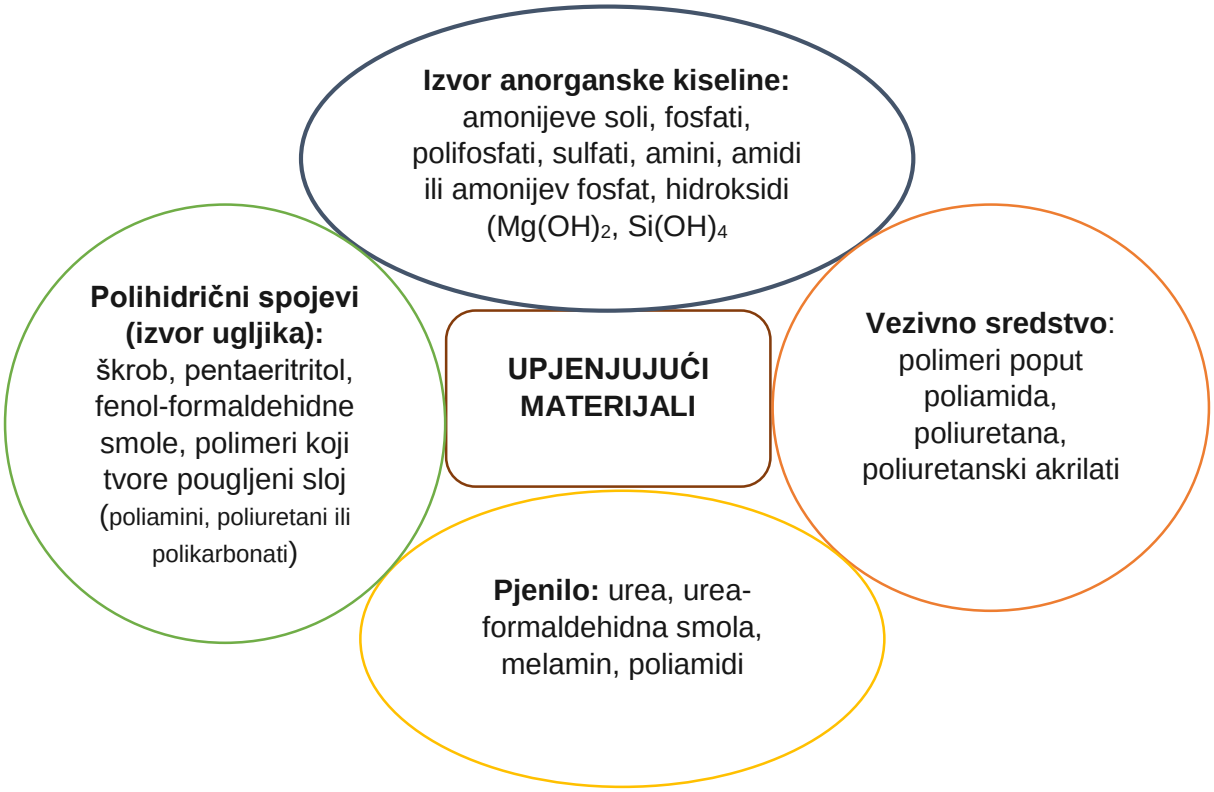
2.3. Upjenjujući usporivači gorenja

Danas značajnu ulogu imaju upjenjujuća sredstva za usporavanje gorenja. Kemijski reaktivni upjenjujući sustavi sadržavaju kemijske spojeve, koji pri visokim temperaturama reagiraju tako da stvaraju pjenasti karbonizirani, izolirajući sloj koji štiti podlogu. Pod utjecajem topline upjenjujući premazi bubre i volumen im se povećava i do 200 puta, čime stvaraju debeli karbonizirani sloj koji štiti površinu od naglog povećanja temperature i doticaja s kisikom (Russell i sur., 2004).

Prema Zybina i sur., (2009) kako je navedeno u radu Popesca i Pfriem (2019) proces intumescencije (upjenjivanja) kombinacija je pougljenja i pjenjenja na površini plinske i kondenzirane faze. Pougljenjeni sloj nastaje tijekom polutekuće faze koja se poklapa s nastajanjem plina koji se širi na površini. Oslobođeni plinovi zarobljavaju se i polako difundiraju u visoko viskoznom otopljenom razgrađenom materijalu. Istodobno, reakcije umrežavanja i pougljenje uzrokuju otvrdnjivanje matrice. Stoga se pri izradi formulacije komponente s određenim talištima i sastavom tališta biraju na takav način da reagiraju u određenom redoslijedu i stvaraju uvjete za transformacije prevlaka pod djelovanjem plamena. Poroznost pougljenjenog sloja je izuzetno visoka, a rezultirajuća struktura ima izuzetno nisku toplinsku vodljivost. Važan parametar je stabilnost upjenjenog pougljenjenog sloja, što ovisi o strukturi i poroznosti pjenastog ekspandirajućeg materijala.

Upjenjujući sustavi mogu biti na bazi vode ili na bazi organskih otapala i obično se sastoje od temeljnoga, osnovnoga i završnog sloja premaza (Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009).

Upjenjujući sastav uključuje: anorgansku kiselinu ili kisele materijale, ugljik i komponentu koja se raspada kako bi se omogućilo povećanje volumena sustava pjenjenjem. Zhang i sur., (2016) kako je navedeno u radu Popesca i Pfriem (2019) objašnjava tipične primjere komponenata koje su prikazane na slici 4.



Slika 4. Upjenjujući materijali

(Popescu i Pfriem 2019)

Tijekom procesa izgaranja odvijaju se sljedeći nizovi događaja:

1. razgradnja sredstva za dehidraciju, nakon čega slijedi stvaranje kiseline iz amonijeve soli, amina ili estera na temperaturama, ovisno o izvoru i ostalim komponentama;
2. kiselina reagira dalje s hidroksilnim skupinama karbonizirajuće tvari dajući termički nestabilan ester na temperaturama malo iznad temperature otpuštanja kiseline;
3. smjesa materijala se topi prije ili za vrijeme esterifikacije;
4. razgradnju estera prati razgradnja tvari koja stvara pore što rezultira stvaranjem značajnih količina nezapaljivih plinova;
5. oslobođeni plinovi uzrokuju pjenjenje ugljičnog materijala stvorenog kao rezultat razgradnje estera, što dovodi do pojave debelog izolacijskog sloja;
6. na kraju dolazi do geliranja i skrućivanja, što rezultira čvrstom višećelijskom pjenom.

Prednosti upjenjujućih vatrousporavajućih premaza su niska cijena, jednostavna priprema i velika raspoloživost. Nedostatak je problem s neprozirnošću, poteškoćama u stvrdnjavanju i taloženje matrice.

Pimenta i sur., (2016); Jiang i sur., (2010) navode da su najvažnije komponente vatrostalne formulacije za upjenjenje polifosfati. Amonijev polifosfat djeluje kao anorganski polimer koji pogoduje stvaranju jake pjene i djeluje kao učinkovit opskrbljivač plinovima pri visokim temperaturama. Kao druga glavna komponenta, najčešće se koristi melamin. Njegova se uloga sastoji u tome što kombinira sposobnost intenzivnog razvoja plina nakon što sudjeluje u stvaranju umrežene polimerne strukture i funkcionira kao matrica za pojačanje pjenastog karboniziranog sloja. Treća glavna komponenta je pentaeritritol, koji je aktivno uključen u stvaranje pjenastog sloja. Uz udio reaktivnih komponenata u formuli, na značajke nepropusnog sloja utječe i vrsta polimernog veziva. Pigment titanovog dioksida daje neprovidnost filmu premaza i djeluje kao punilo za pojačavanje pjene.

Uobičajeni upjenjujući premazi imaju neke nedostatke. Struktura pougljenjenog sloja stvorena od upjenjujućeg premaza lako se ošteti pri visokoj temperaturi i upjenjujući premaz osjetljiv je na starenje. Štoviše, adheziija podloge većine vodenih upjenjujućih premaza je loša, što rezultira stvaranjem curaka i gubitkom pri visokoj temperaturi; čime se njegova zaštita od gorenja znatno smanjuje (Liu i sur., 2016).

Nova klasa upjenjujućih premaza s potencijalnom primjenom za drvo i proizvode na bazi drva temelji se na glineno-organskim hibridnim sustavima. Kim i sur., (2018) kako je navedeno u radu Popesca i Pfriem (2019) koristili su polietilen vinil octenu kiselinu u kombinaciji s jednobaznim amonijevim fosfatom, monopentaeritritolom, melaminom i kationskom nanoglinom. Primijetili su da aktivna mjesta na slojevitim silikatima i kisela mjesta stvorena razgradnjom organogline mogu katalizirati dehidrogenaciju, umrežavanje i pougljenjenje nanokompozita.

3. UTJECAJ MODIFIKACIJE DRVA NA USPORAVANJE GORENJA

Pojam modifikacije drva označava proces kemijske obrade u kojoj se mijenja kemijska struktura drva. Cilj modifikacije drva je dobiti modificirano drvo stabilnih dimenzija, otporno na djelovanje mikroorganizama, trajno sa što manjim gubitkom čvrstoće. Osnovna podjela modifikacije drva je na:

- toplinsku modifikaciju drva i
- kemijsku modifikaciju drva (Rep i Pohleven, 2001).

Utjecaj toplinske i kemijske modifikacije drva na njegova svojstva gorivosti predstavljen je u poglavljima 3.1. i 3.2.

3.1. Toplinska modifikacija drva

Toplinska obrada ili pregrijavanje drva postupak kojim se, bez unošenja dodatnih kemikalija, samo pod utjecajem topline, tlaka i vlage, mijenja kemijska struktura stanične stijenke drva (Hasan i Despot, 2003).

Gašparik i sur., (2017) u svom istraživanju proučavali su karakteristike zapaljivosti toplinski modificiranog i nemodificiranog hrastovog drva. Test za ispitivanje gorenja drva korišten je za procjenu osnovnih karakteristika, uključujući gubitak težine (WL), brzinu gorenja (BR), maksimalnu brzinu gorenja (MBR) i vrijeme za postizanje maksimalne brzine gorenja (TRMBR).

Rezultati istraživanja pokazali su da se povećanjem temperature toplinske modifikacije masa drva smanjivala. Primjena usporivača gorenja na toplinski modificiranom drvu rezultiralo je izjednačavanjem razlika i postupnim smanjenjem brzine gorenja do 38,1% kako se povećavala temperatura. Vrijeme za postizanje maksimalne brzine gorenja bez usporivača gorenja smanjila se pri povećanju temperature. Nemodificirano drvo imalo je prosječnu vrijednost od 188 s, ali kad je temperatura bila 160, 180 i 210°C, palo je na 114, 112, odnosno 86 s. Usporivač gorenja uzrokovao je povećanje vremena za postizanje maksimalne brzine gorenja na 192 i 204 s za drvo modificirano na 180, odnosno 210°C (Gašparik i sur., 2017).

Müllerová (2013) je ispitivala požarna svojstva toplinski modificirane smrekovine i borovine i ustanovila da je toplinski modificiranim uzorcima smanjeno vrijeme do zapaljenja, za borovinu je ono bilo kraće 30 %, a za smrekovinu za više od pola. Toplinska modifikacija drva smanjila je emisiju dima na smrekovini, međutim na borovini su dobiveni oprečni rezultati, naime emisija dima se povećala. U istraživanju reakcija na požar toplinski modificirane smrekovine Martinka i sur. (2013) ustanovili su da je toplinski modificirana smrekovina pokazala manju maksimalnu i prosječnu brzinu otpuštanja topline i veći prinos ugljičnog monoksida.

Toplinska modifikacija u određenoj mjeri mijenja kemijski sastav drva, rezultirajući smanjenjem deformacije vlage, smanjenjem ravnotežnog sadržaja vlage i poboljšanjem otpornosti na trulež. Toplinski postupci ne poboljšavaju vatrostalne značajke drva (InnoFireWood, URL 1).

3.2. Kemijska modifikacija drva

Mnogi postupci obrade drva vezani su uz uporabu najrazličitijih kemijskih sredstava – to je kemijska modifikacija drva. Postupci se temelje na unosu manjih molekula (monomera) u stijenke stanica i stanične prostore, gdje se na različite načine stabiliziraju i održavaju. Tako obrađeno drvo nazivamo još i drveni polimerni kompozit (*engl. wood polymer composites* – WPC) (Gorišek, 2009).

Općenito, kemikalije koje se koriste za ovu obradu su anhidridi, furfuril alkohol, fenol-formaldehid i melamin-formaldehidne smole proizvedene reakcijom fenola ili melamina s formaldehidom (Hill, 2006).

3.2.1. Fenol /melamin-formaldehidna modifikacija drva

Prema Xie i sur., (2016) kako je navedeno u radu Popesca i Pfriem (2019) fenol-formaldehidne i melamin-formaldehidne smole pokazuju odgovarajuće prodiranje u drvo i mogu se koristiti za modificiranje njegovih svojstava. Njihova kemijska reakcija u drvu nastaje kao rezultat kondenzacije između metilolnih skupina u smoli i eterifikacije između metilolnih skupina i hidroksilnih skupina u polimerima stanične stijenke, tvoreći trodimenzionalnu krutu mrežu.

Prema Kourtides i sur., (1979); Knop i sur., (1985) kako je navedeno u radu Popesca i Pfriem (2019) fenol-formaldehid sagorijeva s niskom emisijom dima i niskom toksičnošću; stoga fenol-formaldehid ima vrlo povoljne osobine usporavanja požara u uvjetima požara. Budući da se fenoli uglavnom sastoje od ugljika, vodika i kisika, njihovi proizvodi izgaranja su vodena para, ugljični dioksid, pougljenjeni sloj i umjerene količine ugljičnog monoksida, ovisno o uvjetima izgaranja. Toksičnost izgaranja je relativno niska.

Dodatno umrežavanje rezorcinol-formaldehidnim smolama učinit će drvo nepropusnijim za vodu i kemijski stabilnijim. Povećana kemijska stabilnost smanjuje rizik od emisije formaldehida iz obrađenog drva ili drugih celuloznih proizvoda koji pogoduju raspadanju i hlapljenju. Umrežavanje smola osigurava više vezivanja s celulozom, a vodotopivi aditivi čuvaju drvo i usporavaju gorenje. Fenolna struktura olakšava stvaranje visoke pjenaste strukture (ugljik) koja zrači toplinu i funkcionira kao izvrstan toplinski izolator.

Prema Xie i sur., (2016) kako je navedeno u radu Popesca i Pfriem (2019) bjeljika borovine *(Pinus sylvestris L.)* modificirana fenol-formaldehidnim i melaminsko-formaldehidnim smolama otpornija je na gorenje. Ugradnja aromatskih fenol-formaldehidnih smola u drvo nije bitno promijenila oslobađanje topline, ali je uzrokovala povećanu proizvodnju dima i ugljičnog monoksida zbog nepotpunog izgaranja. U usporedbi s neobrađenim drvom, drvo modificirano melaminsko-formaldehidnom smolom pokazalo je značajno suzbijanje dima i smanjenje prinosa ugljičnog monoksida te je rezultiralo većim otpuštanjem topline uslijed potpunog izgaranja.

Da bi se poboljšala učinkovitost fenola koriste se aditivi koji usporavaju gorenje u slučajevima kada su uključena umjereno zapaljiva punila ili vlakna za ojačavanje, npr. celuloza, drvene čestice i tekstilna vlakna. Aditivi koji zadovoljavaju fenol-formaldehidne smole uključuju; tetrabromobisfenol-A (TBBA) i druge bromirane fenole, p-bromobenzaldehid, organske i anorganske fosforne spojeve, crveni fosfor, melamin i melaminske smole, ureu, dikijandiamid, bornu kiselinu i borate i druge anorganske materijale (Popesca i Pfriem, 2019).

Xie i sur., (2014) i Wascher i sur., (2015) u radu Popesca i Pfriem (2019) navode da modifikacija hrastovog drva s 1,3-dimetilol -4,5 dihidroksietilenureom (DMDHEU) također pojačavaju zapaljivost ovog drva, iako ugrađeni (DMDHEU) može ispuštati nezapaljivi plin dušik.

Kombinacije DMDHEU sa usporivačima gorenja pokazale su se učinkovitima u zaštiti drva od gorenja te u smanjenju ispiranja vatrousporavajućeg sredstva, povećanju dimenzijske stabilnosti i trajnosti drva (Emmerich i sur., 2019).

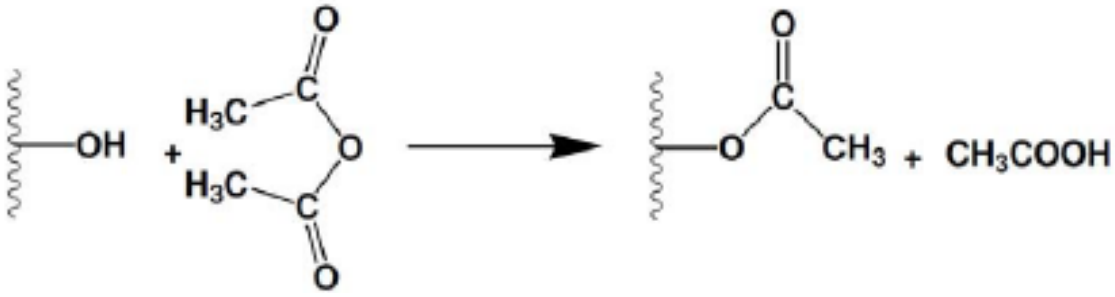
3.2.2. Acetilacija drva

Glavna zadaća acetilacije drva jest poboljšanje dimenzionalne stabilnosti drva i njegove otpornosti protiv biološke razgradnje. Drvo se u reaktoru impregnira tekućim anhidridom octene kiseline, zagrijava do 120°C i određeno vrijeme drži na toj temperaturi. Pri tome se hidroksilne grupe polimera stanične stijenke (celuloze, polioza i lignina) zamjenjuju acetilnim grupama, prikazano na slici 5.

Trajnost drva može se znatno poboljšati postupkom acetilacije koja povećava hidrofobnost drva i smanjuje promjene u dimenzijama, no može promijeniti i značajke reakcije drva na gorenje.

Morozovs i Buksans (2009) istražili su reakciju na gorenje acetiliranog jasenovog drva i primijetili da acetilacija drva smanjuje reakciju modificiranog drva na gorenje i odgovarajuću klasifikaciju prema reakciji na gorenje.. Modifikacija drva anhidridom octene kiseline smanjuje stvaranje dima prilikom sagorijevanja u usporedbi s prirodnim drvom.

Nadalje, Mohebby i suradnici (2007) kako je navedeno u radu Popesca i Pfriem (2019) proučavali su utjecaj acetilacije na reakciju gorenja bukove šperploče. Istraživanje je pokazalo da je acetilacija utjecala na vrijeme zapaljenja i na užarenje, a također i na pougljenjenje površine u šperploči. Žarenje je smanjeno, ali vrijeme do zapaljenja je povećano u acetiliranoj šperploči. Acetilacija šperploče dovodi do produljenja vremena zapaljenja, skraćivanja vremena užarenja, izgaranja kratkim plamenom i povećavanja pougljenjenog sloja .



Slika 5: Reakcija acetilacije uporabom anhidrida octene kiseline

(Kapac, 2020)

3.3. Nove tehnike zaštite drva

3.3.1. Površinsko pougljenjivanje

Prema Hietnajemi i sur., (2005) kako je navedeno u radu Jirouš-Rajković i Miklečić (2009) pougljenjivanje drva osnovni je čimbenik koji utječe na nosivost drvenih konstrukcija u požaru. Drvo stvara zaštitni pougljenjeni sloj koji ima vrlo mali koeficijent vodljivosti topline i koji štiti dublje slojeve drva od povišene temperature. Brzina stvaranja pougljenjenog sloja ovisi o gustoći drva, vanjskoj toplini, sadržaju vode u drvu te o koncentraciji kisika.

Postupak pougljenjivanja se koristi zbog povećanja vijeka trajanja drva na mostovima, pročeljima, ogradama, brodovima itd. i poznat je još u povijesno doba. U Japanu se koristi „Shou Sugi Ban“ kao tradicionalna metoda proizvodnje površinske pirolize drva. Ovdje je drvena površina na površini pougljena s plamenom koji djeluje

izravno. Stvaraju se hidrofobne površine tijekom karbonizacije. Taj se učinak može objasniti stvaranjem uljnih i smolastih tvari (Kilian, 2014).

U novije vrijeme ova se tehnika koristi za usporavanje gorenja drvnih materijala. Poboljšani učinak zaštite od požara nastaje jer površinska piroliza smanjuje ispuštanje hlapivih zapaljivih komponenata, a ugljični sloj djeluje kao toplinski izolator. Orijentacijski testovi reakcije na vatru prema DIN 4102-1111 pokazuju značajno poboljšanu reakciju na ponašanje u požaru površinski piroliziranog hrastovog drva (Popesca i Pfriem, 2019).

„Shou sugi ban“ je zapadnjački izraz za ono što je u Japanu poznato kao *yaki sugi-ita* (ili samo *yakisugi*), što znači u prijevodu " spaljena daska od cedra ", (iako je na engleskom jeziku 'sugi' kolokvijalno definiran kao cedar, to je zapravo *Cryptomeria japonica*, vrsta porodice *Cypress* koja je autohtona u Japanu). Da bi se postigao učinak, daske se tretiraju samo na njihovim vanjskim stranama: Tradicionalno su tri daske međusobno uzdužno vezane tako da tvore trokutasti tunel. Zatim se unutrašnjost zapali, a spržena površina ohladi vodom (Fortini, 2017).



Slika 6: "Shou sugi ban" pougljenjivanje japanskog cedra

(Fortini, 2017)

Rezultantni sloj ugljena odbija vodu i sprečava oštećenja od sunca. Prema nekim procjenama, ploče koje su prošle ovaj postupak mogu trajati 80 godina i više, ali japanski budistički hram Horyuji, čija je pagoda od pet katova jedna od najstarijih drvenih građevina na svijetu, postoji već mnogo duže. Prvotno sagrađena 607. godine nove ere, pagoda se zapalila i obnovljena je 711. godine koristeći *shou sugi ban* metodu. Elegantna ljepota pougljenjenog drva je elementarna, zagonetna i modernistička u svojoj srži. Ronald Knappers, nizozemski arhitekt koji je sagradio Villu Meijendel, monolitnu pravokutnu strukturu s fasadom *shou sugi ban* koja viri iz šumovite dine u blizini Haaga koristi se ovom metodom (Fortini, 2017).

3.3.2. Ionska tekućina kao sredstvo za usporavanje vatre

Ionske tekućine su organske soli s temperaturom tališta nižom od 100 °C. Njihova specifičnost jest u tome što, za razliku od klasičnih otapala, nisu građene od molekula, već od iona. Ionske tekućine se sastoje od velikog organskog kationa i organskog ili anorganskog aniona, koji je obično slabo bazičan.

Niska temperatura tališta je najistaknutije svojstvo ionskih tekućina. Ionske tekućine posjeduju jedinstvena svojstva poput:

- slabe hlapljivosti,
- dobre sposobnosti otapanja anorganskih, organskih i polimernih spojeva,
- velike toplinske, kemijske i elektrokemijske stabilnosti,
- nezapaljivosti,
- velike viskoznosti
- strukturalne fleksibilnosti

Yang i Pan (2005) kako je navedeno u radu Feldin-Honomihl (2015) ističu da ionske tekućine imaju nizak tlak para koji je posljedica snažnih Coulombovih sila između iona, dok im temperatura raspada ovisi o tipu aniona. Mogu se miješati s većinom organskih otapala, ali ne i s vodom te drugim nepolarnim otapalima što omogućava njihovu primjenu u dvofaznim sustavima. Njihova velika viskoznost opada s porastom temperature i asimetrije aniona, a polarnost ionskih tekućina je između vode i kloriranih otapala te zato imaju dobru sposobnost otapanja organskih, anorganskih i polimernih spojeva.

Najznačajnija fizikalno-kemijska svojstva ionskih tekućina prikazana su u tablici 5.

Tablica 5. Fizikalno-kemijska svojstva ionskih tekućina (Feldin-Honomihl, 2015)

Fizikalno-kemijsko svojstva	Vrijednosti
Temperatura raspada	150 – 500 °C
Temperatura taljenja	< 100 °C (do 239 °C)
Temperaturni raspon tekuće faze	- 96 – 300 °C
Toplinska vodljivost	0,117 – 0,199 W $m^{-1}K^{-1}$
Dielektrična konstanta	≤ 30
Električna vodljivost pri 25 °C	< 0,6 S m^{-1} (do 11,9 S m^{-1})
Zapaljivost	nezapaljivo
Tlak pare	zanemariv
Viskoznost	0,013 – 0,22 Pa s (do 1,02 Pa s)

Ionske tekućine imaju jedinstvene karakteristike, poput visoke topljivosti, izuzetno niske hlapljivosti, negorivosti i niske viskoznosti. Primjena ionskih tekućina u tehnologiji prerade drva privukla je pozornost i očekuje se da će promovirati daljnju uporabu drva. Smatraju se učinkovitima kao zaštitnim sredstvima za poboljšanje otpornosti na propadanje i poboljšanje reakcije na vatru (Feldin-Honomihl, 2015).

Prema Miyafuji i Fujiwara (2013) u radu Popesca i Pfriem (2019), naveden je primjer drva tretiranog ionskim tekućinama 1-etil-3-metilimidazolij-bromidom, 1-etil-3-metilimidazolium-tetrafluoroboratom i 1-etil-3-metilimidazolij heksafluorofosfatom koji je pokazao otpornost na gorenje, otpornost na plamen i naknadno užarenje na visokim temperaturama. Neobrađeno drvo gotovo je u potpunosti izgoreno, dok je ono tretirano ionskom tekućinom izgorjelo samo na dijelu koji je izravno doticao vatru i plamen se nije širio. Ova poboljšana reakcija otpornosti na gorenje protumačena je dehidracijom u prisutnosti promatranih ionskih tekućina.

Ionske su tekućine privukle pažnju u znanstvenim i širim krugovima zbog jedinstvenih svojstava poput odlične sposobnosti otapanja za veliki broj spojeva, velike toplinske stabilnosti, nezapaljivosti i vrlo niskog tlaka para. Također, zbog već navedenog niskog tlaka para te nehlapljivosti, a time i njihove neznatne emisije u atmosferu i povećane sigurnosti za procese u kojima se koriste, ionske su tekućine okarakterizirane kao zelena otapala (Coleman i Gathergood, 2010). Odnosno, kao

potencijalna zamjena za opasna i lako hlapljiva organska otapala koja su sveprisutna u industriji. Najveća je prednost ionskih tekućina mogućnost reciklacije i ponovne upotrebe što je i osnovni cilj održivih tehnologija.

4. SUSTAVI NANOŠENJA

Prema načinu nanošenja, materijali za usporavanje gorenja drva mogu se podijeliti na prekrivne (premazi i prevlake) i na one koje se impregniraju u drvo ili ugrađuju u kompozitne drvne proizvode (Marney i sur., 2005). Obje vrste sustava osnivaju se na istim kemijskim spojevima iako se njihove formulacije razlikuju.

Kemijska se impregnacija češće upotrebljava, posebno za nove proizvode od kojih se zahtjeva određen stupanj vatrootpornosti. Premazi se češće upotrebljavaju u postojećim konstrukcijama. Premazi su ekonomični, lako se nanose, ali su podložni abraziji ili trošenju, što može utjecati na njihovu djelotvornost u primjeni (Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009).

4.1. Prekrivni materijali za usporavanje gorenja drva

Prekrivni materijali za usporavanje gorenja drva (premazi) mogu ometati proces gorenja u svim stadijima:

- tijekom zagrijavanja,
- razgradnje,
- zapaljenja ili
- širenja plamena.

Ti se materijali općenito mogu podijeliti na izolacijske i ablacijske (Wade i sur., 2001). Izolacijski se dijele na:

- pasivne upjenjujuće sustave: negorivi mineralni aditivi (liskun ili perlit).
- kemijski reaktivne upjenjujuće sustave

Upjenjujući premazi sadržavaju sastojke koji stvaraju veliku količinu negorivog ostatka. Taj ostatak stvara pjenu dobrih izolacijskih svojstava. Karbonizirani pjenasti sloj mora biti dovoljno otporan i imati dobru adheziju prema površini drva da bi djelovao kao toplinska pregrada pri požaru.

Svaki upjenjujući premaz koji usporava gorenje sastoji se od veziva, spoja bogatoga ugljikom, spoja koji stvara pjenu, dehidratacijskog sredstva i katalizatora (Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009). Kao vezivo najčešće se upotrebljavaju amino-formaldehidne, polivinilne i akrilne smole (Russell i sur., 2004).

U sustavima koji stvaraju pjenasti karbonizirani sloj vrlo je važan pravilan izbor pojedinih komponenata s obzirom na njihova toplinska svojstva. Tako se sredstvo za pjenjenje mora razgrađivati na temperaturama višima od onih na kojima počinje pougljenjivanje, ali prije nego što počne skrućivanje tekuće pougljenjene taljevine. Duquesne i sur., (2005) u radu Jirouš-Rajković i Miklečić (2009), ističu važnost reoloških svojstava veziva na učinkovitost upjenjujućih premaza, posebno u reakcijama s amonijevim polifosfatom. Nedostaci su im stvaranje pukotina, podložnost abraziji i trošenju te visoka higroskopnost pa se ne preporučuju za upotrebu u vanjskim uvjetima.

Ekspandirajući grafit nova je generacija aditiva koji usporavaju gorenje različitih materijala, posebno poliuretana. To je grafitni interkalirani spoj u kojemu je sumporna kiselina smještena između ugljikovih slojeva grafita. Pri izlaganju toplini proširuju se slojevi duž c-osi kristalne strukture za otprilike 100 puta. Materijal dobiven na taj način nabubreni je materijal male gustoće i porozne strukture koji služi kao zaštitni sloj (Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009).

Ablacijski premazi upotrebljavaju se kada su građevni proizvodi izloženi nepovoljnim vanjskim utjecajima i ne sadržavaju vodotopljive sastojke koji bi se mogli promijeniti pod utjecajem vode. Ti premazi sadržavaju sastojke koji se pod utjecajem topline mijenjaju endotermnim kemijskim reakcijama i na taj način hlade površinu materijala koji zaštićuju (Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009). Nakon završetka kemijskih i fizikalnih procesa na površini ostaje porozni, anorganski, negorivi sloj koji dodatno djeluje toplinski izolirajuće.

Prema Giúdice (1992) u radu Jirouš-Rajković i Miklečić (2009) objašnjavaju da ablacijske materijale možemo definirati kao polimere ili smole male toplinske vodljivosti koji se pri zagrijavanju površine pirolitički razgrađuju sloj po sloj ostavljajući na površini toplinski otporan sloj materijala koji će se na kraju ipak razgraditi i izložiti površnu podloge djelovanju topline.

U ablacijskim negorivim premazima najčešće se kao pigmenti rabe metalni oksidi, npr. antimonov oksid u halogeniranoj matrici. Sam antimonov trioksid nije pigment koji usporava gorenje, ali u kombinaciji s organskim spojevima poput kloriniranih alkidnih smola pokazuje vatrozaštitno djelovanje. Na visokim temperaturama stvaraju se antimonovi halidi koji djeluju u kondenzatnoj i plinovitoj fazi (Wade i sur., 2001).

Ablacijski premazi ne potiču gorenje, ali osiguravaju ograničenu zaštitu supstrata, potpomognutu stvaranjem halogenih radikala. Dulje izlaganje plamenu uzrokovat će zagrijavanje podloge i, ako je riječ o drvu, oslobađanje hlapljivih plinova koji se mogu zapaliti (Wade i sur., 2001). Nedostatak tih premaza jest to što moraju imati visoku koncentraciju aditiva kako bi se osigurao ogovarajući stupanj zaštite od vatre, zbog čega su ti premazi vrlo viskozni, podložni kredanju i ograničeno trajni (Wade i sur., 2001).

Najbolju djelotvornost u zaštiti od vatre pokazuju premazi s visokom volumnom koncentracijom pigmenata. Ti su premazi na osnovi epoksidnih, kloriniranih alkidnih, poliuretanskih ili vinilnih smola. Rabe se kao unutarnji i kao vanjski premazi u različitim tonovima boja.

4.2. Impregnacijski materijali za zaštitu drva od gorenja

U impregnacijskoj obradi drvo se tlačno impregnira otopinama kemikalija, uz primjenu tlačnih procesa sličnih onima za kemijsku zaštitu. Osnovna razlika između tlačne impregnacije i površinskih tretmana jest dubina penetracije usporivača gorenja. Primjerice, tlačnim impregniranjem borovine cijela je bjeljika potpuno impregnirana. Dubina penetracije postignuta površinskim tretmanima manja je od 1mm (Hakkarainen i sur., 2005). Penetracija kemikalija pri tlačnoj impregnaciji ovisi o vrsti drva, strukturi drva i sadržaju vode. Anorganske su soli najčešće upotrebljavani usporivač i gorenja za drvne proizvode u interijeru, i njihova su svojstva poznata dulje od 50 godina (White i Dietenberger,1999). Najčešće se upotrebljavaju monoamonijevi diamonijev fosfat, amonijev sulfat, cinkov klorid, natrijev tetraborat, boraks i borna kiselina. Te su anorganske soli vodotopljive i pri višestrukom pranju ili ako je drvo izloženo vanjskoj klimi mogu se isprati iz drva.

Zbog potrebe da se proizvedu sustavi otporni na ispiranje, razvili su se u vodi netopljivi organski usporivači gorenja. Ti sustavi obuhvaćaju smole koje polimeriziraju nakon impregnacije to su mješavine:

- uree,
- melamina,
- dicijandiamida,
- fosforne kiseline
- formaldehida
- polimera

Katović i sur., (2005) kako je navedeno u radu Jirouš-Rajković i Miklečić (2009) ustanovili su da se neki organofosforni spojevi koji se rabe u tekstilnoj industriji za zaštitu od gorenja mogu uspješno rabiti kao trajni usporivači gorenja drva izloženoga vanjskim utjecajima.

Danas su istražena protupožarna svojstva većine poznatih kemikalija. Gotovo svaka sol, ukoliko ne djeluje oksidativno ili ne razvija gorive, otrovne ili štetne plinove, u dovoljnoj retenciji smanjuje zapaljivost i gorivost drva.

Poznate su četiri visokotemperaturne pojave, koje bi mogle djelovati u smislu smanjenja ili sprječavanja procesa oksidacije i toplinske razgradnje drva.To su:

- povišenje temperature zapaljivosti,
- smanjenje intenziteta gorenja otvorenim plamenom,
- usporavanje širenja plamena
- smanjenje penetracije plamena kroz drvo

Prema Wen i sur., (2014) i Wen i sur., (2017) kako je navedeno u radu Zanić, (2018) sam proces impregniranja drva vatrozaštitnim sredstvom vrši se po principu tlačenja u komori. Vakuum od početnih -0,098 MPa, u vremenskom intervalu od 5 do 10 minuta uklanja suvišan zrak u drvu. Refluksiranjem vatrozaštitnog sredstva u komoru započinje impregniranje tlakom od cca. 0,98-1,96 MPa u trajanju od 20 minuta. Nakon otpuštanja tlaka, uzorci se kontrolno važu te se zatim ponovno tlačno obrađuju u zadanim vremenskim intervalima koji uglavnom iznose 30 minuta s pauzama od 3 minute. Ukupno vrijeme tlačenja iznosi 180 minuta, što je vidljivo kratkotrajnije od prvih početaka zaštite impregniranjem gdje je ono trajalo od 2-20 sati.

Sušenje nakon impregnacije iznosi 2 tjedna na sobnoj temperaturi te zatim slijedi završno sušenje temperaturom 60°C do konačnog sadržaja vode od 12 %.

Prema Špoljarić (1964) u radu Zanić (2018) navodi negativne aspekte impregniranja tlakom koji dolaze u obliku visoke cijene, gubitka čvrstoće drva (cca. 20 %) te korozije spojeva drvenih elemenata. Osim ovih primarnih promjena, također dolazi i do promjene boje na drvu.

4.3. Metode ispitivanja drva obrađenog usporivačima gorenja

Metode ispitivanja svojstava gorenja drvnih materijala manjeg obima često se koriste za ispitivanje požarnog ponašanja malih uzoraka drva obrađenih vatrousporavajućim sredstvima, dok se ispitne metode većih obima koriste za ispitivanje građevinskih materijala i pružanje klasifikacija zaštite od požara.

Postoji nekoliko aspekata procjene reakcije na požarnu sposobnost:

- zapaljivost,
- širenje plamena,
- oslobađanje topline,
- stvaranje dima i
- toksičnost.

Dva uobičajena pristupa za ispitivanje prikladnosti određenog sredstva za usporavanje gorenja na manjim uzorcima su termička analiza i procjena zapaljivosti. Najčešće metode su termogravimetrijska analiza, diferencijska termička analiza, konusna kalorimetrija, bočno paljenje i ispitivanje širenja plamena (LIFT) te za kalorimetriju velikih razmjera test pojedinačnog gorenja (SBI), koji se koristi za regulatorno razvrstavanje (Lowden i Hull, 2013).

4.3.1. Termička analiza

Da bismo razumjeli i izmijenili ponašanje drva u požaru, potrebno je što detaljnije poznavati njegov proces razgradnje. Takvi procesi često su visoko ovisni o različitim parametrima, uključujući promjene sastava plina (zrak, dušik, kisik), temperature, brzine zagrijavanja, oblika uzorka i veličine uzorka. Osjetljivost na ove parametre može pomoći u identificiranju procesa razgradnje i dobivanju značajnih informacija o ponašanja materijala u požaru (Lowden i Hull, 2013).

4.3.2. Termogravimetrijska analiza

Metoda koja se koristi za procjenu toplinske razgradnje je termogravimetrijska analiza. To je tehnika koja daje kvantitativne informacije o razgradnji polimernog materijala.

Uzorak se podvrgava kontroliranom temperaturnom režimu, dok se masa uzorka prati tijekom razgradnje. To osigurava mjerenje gubitka mase u ovisnosti od temperature. Kako se materijal zagrijava, on može izgubiti masu sušenjem ili oslobađanjem plinova ili hlapljivih tvari ili može dobiti masu reakcijom s ispitnom atmosferom.

Termogravimetrijskom analizom (TGA) mjeri se promjena mase uzorka tijekom programiranog zagrijavanja definiranom brzinom (linearni temperaturni program). Osnovni dio uređaja je termovaga. Jedan krak vage na kojem se nalazi ispitni uzorak umetnut je u termopeć. Otklon vage iz ravnoteže, nastao zbog promjene mase ispitka, kompenzira se automatski pomoću električnog modulatora, a promjena jakosti struje izravno je proporcionalna promjeni mase uzorka. Kroz termovagu protječe inertni ili reaktivni plin. Termogravimetrijska metoda omogućava praćenje fizikalnih pojava (npr. hlapljenje, sublimacija, sorpcija) te kemijskih pojava i reakcija koje se zbivaju uz gubitak mase tvari (Krmek, 2017).

TGA instrument može zagrijati uzorak do temperature od 2000°C (ovisno o vrsti peći koju koristi) i može se kombinirati zajedno s infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) ili masenom spektrometrijom. Rezultati mjerenja

prikazuju se grafom ovisnosti mase o temperaturi u slučaju da se tijekom mjerenja mijenja temperatura ili ovisnost mase o vremenu ukoliko je temperatura prilikom mjerenja konstantna. Za točno određivanje temperature određene promjene može se koristiti i prva derivacija dobivene krivulje (URL 2).

Termogravimetrija se može primijeniti i na pojave adsorpcije-desorpcije, gubitka slobodne ili kristalne vode, gubitka monomera ili drugih primjesa. Kako rezultati ovise o uvjetima eksperimenta (brzini zagrijavanja, metodi pripreme, debljini i masi uzorka, protoku i vrsti plina) metoda je najpogodnija za usporedna ispitivanja (Čelan, 2018).

4.3.3. Diferencijska termička analiza

U diferencijskoj termičkoj analizi, uzorak i inertni referentni uzorak s približno istim toplinskim kapacitetom podvrgavaju se istom programu temperature. Ako je postupak razgradnje uzorka endoterman, poput anaerobne pirolize ili uplinjavanja, temperatura uzorka će zaostajati iza referentnog materijala. Ako je postupak egzoterman, kao što je oksidacija pougljenjenog sloja, tada će temperatura uzorka biti veća od referentne. Razlika u temperaturi prikazuje se prema vremenu ili temperaturi. Diferencijska termogravimetrija koristi isto mjerenje kao i termogravimetrijska analiza, izlazni rezultati prikazani su kao razlika gubitka mase tijekom vremena kako bi se dobila brzina gubitka mase u odnosu na temperaturu. To je korisno za određivanje učinkovitosti smjesa, npr. aditiva za usporavanje gorenja u kompozitu drvo/plastika, a posebno za ustanovljavanje broja reakcija raspadanja i temperatura pri kojima dolazi do maksimalne brzine pirolize (Lowden i Hull, 2013).

4.3.4. Procjena zapaljivosti

Prema Quintiere (1997) u radu Lowden i Hull (2013) zapaljivost je izraz za opisivanje karakteristika reakcija materijala na vatru. To se ne može predstaviti jednom vrijednošću jer je uključeno nekoliko parametara. Metode procjene zapaljivosti su temeljne za provjeru i ocjenu materijala za usporavanje gorenja. Većina testova

gorenja u uobičajenoj upotrebi ima za cilj utvrditi neka od sljedećih svojstava gorenja materijala:

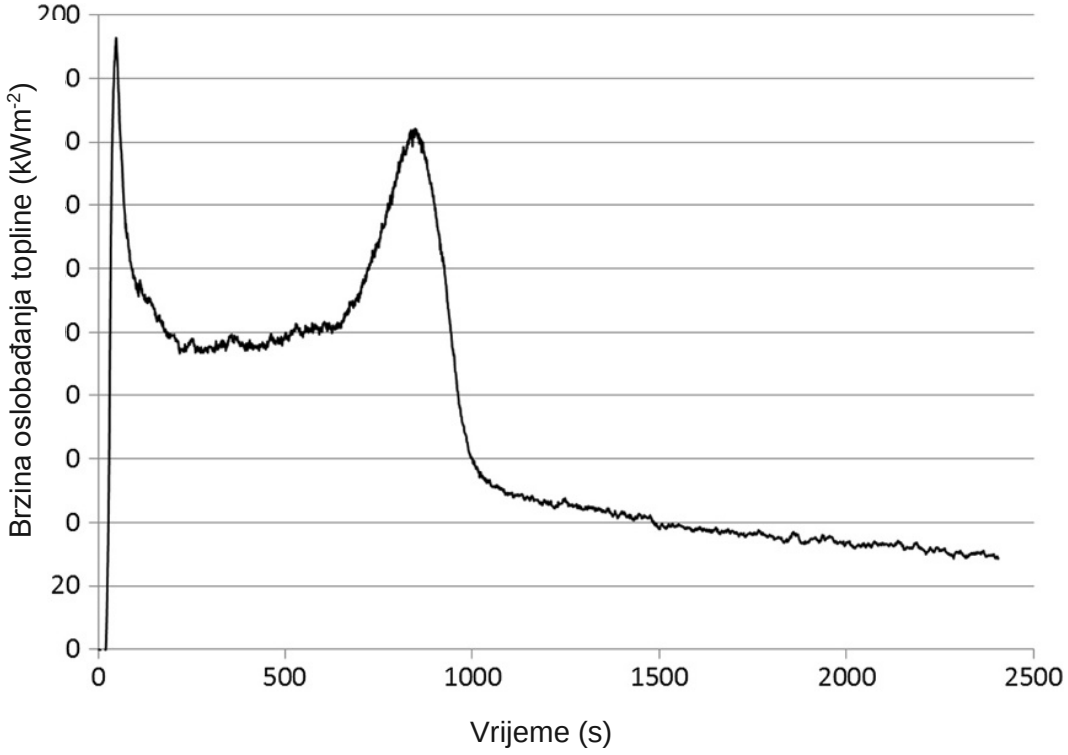
- Jednostavnost zapaljenja - koliko lako se materijal zapali;
- Brzina širenja plamena - koliko se brzo vatra širi po površini;
- Brzina otpuštanja topline - koliko topline se oslobađa i koliko brzo;
- Lakoća gašenja plamena - kako lako kemizam gorenja dovodi do gašenja;
- Razvoj dima i toksičnog plina - brzina razvoja, količina i sastav dima koji se oslobađa tijekom različitih faza požara (Friedman i sur., 2003).

Jedan od najvažnijih parametara za određivanje opasnosti od gorenja materijala je njegova brzina oslobađanja topline.

4.3.5. Konusna kalorimetrija

Konusni kalorimetar (ISO 5660–1 2002) najkorištenija je metoda ispitivanja gorenja koja osigurava različite mjerljive parametre zapaljivosti. Koristi se kao sredstvo predviđanja kako će se materijal ponašati u stvarnom scenariju požara pružanjem korisniku informacije o brzini širenja plamena, gubitku mase, stvaranju dima, širenju vatre i svojstvima zapaljenja (Lowden i Hull, 2013).

Konusna kalorimetrija procjenjuje doprinos topline u gorenju proizvoda. Ona mjeri oslobađanje topline na temelju načela da je neto toplina izgaranja proporcionalna masi kisika potrebnog za izgaranje i utvrđeno je da se približno 13,1 kJ topline otpušta po g potrošenog kisika. Ispitni uzorci imaju površinu 100 × 100 mm i maksimalnu debljinu od 50 mm. Uzorci se ravnomjerno zagrijavaju zračećim izvorom topline i pale se upaljačem s iskrom. Materijal se kontinuirano važe kako bi se odredio gubitak mase kao samostalan parametar i kao funkcija vremena i otpuštanja topline. Podaci mjerenja se dobivaju iz koncentracije kisika i protoka ispušnih plinova. Toplinsko zračenje može se postaviti za bilo koji toplinski tok između 0 i 100 kW m^{-2}. Na slici 7. prikazan je tipičan rezultat mjerenja konusnim kalorimetrom dobiven pri toplinskom toku od 50 kW m^{-2} na uzorku bjeljike neobrađene borovine (Lowden i Hull, 2013).



Slika 7: Tipična krivulja brzine oslobađanja topline dobivena mjerenjem konusnim kalorimetrom na uzorku bjeljike neobrađene borovine

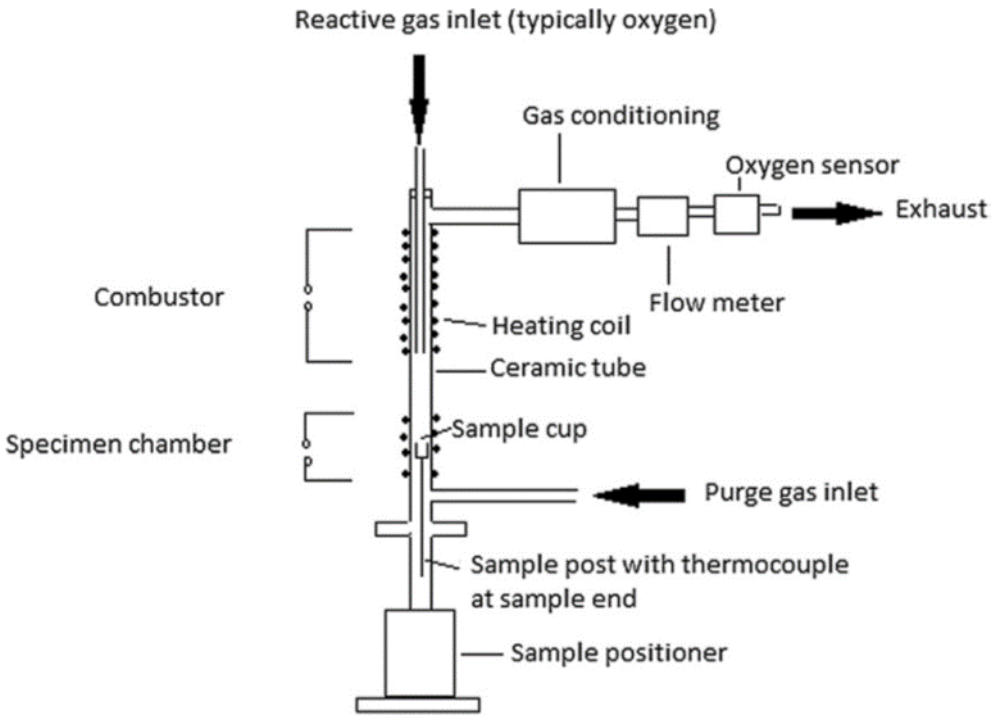
(Lowden i Hull, 2013)

Prvi pik krivulje događa se nakon početnog razdoblja zagrijavanja, kada su isparljivi plinovi pirolize dovoljni da bi omogućili zapaljenje pomoću iskre Toplina stvorena gorenjem održava pirolizu drva i na taj način oslobađa više hlapivih tvari. Pad krivulje odgovara formiranju izolacijskog pougljenjenog sloja, gdje je prijenos topline teži i proces pirolize usporen. Drugi je pik krivulje vjerojatno uzrokovan potpunim gorenjem uzorka i pucanjem pougljenjenog sloja, što olakšava izlazak više hlapljivih tvari. Nakon potrošnje hlapljivih sastojaka, gorenje uz stvaranje plamena prestaje i krivulja oslobađanja topline vraća se u stabilnu početnu vrijednost. U odsutnosti zaštitnog sloja, završni pik krivulje brzine oslobađanja topline u kalorimetriji konusa obično se pripisuje nedostatku materijala za gorenje. Na kraju testa dolazi do malog prijenosa topline na staklenu vunu koja podupire uzorak.

4.3.6. Mikrokalorimetar za sagorijevanje

Inovacija u požarnoj kalorimetriji bio je razvoj mikrokalorimetra za sagorijevanje (MCC) prikazano na slici 8. Ovaj uređaj se koristi za određivanje svojstava zapaljivosti polimernih materijala primjenom kalorimetrije sagorijevanja na mikroskali. Mjeri svojstva gorenja malih uzoraka na laboratorijskoj skali, a to su stupanj otpuštanja specifične topline, toplina sagorijevanja, temperaturu izgaranja prema metodi to ASTM D 7309.

MCC reproducira procese krute i i plinske faze plamenog izgaranja u testu bez plamena.



Slika 8: Shematski dijagram mikrokalorimetra za sagorijevanje

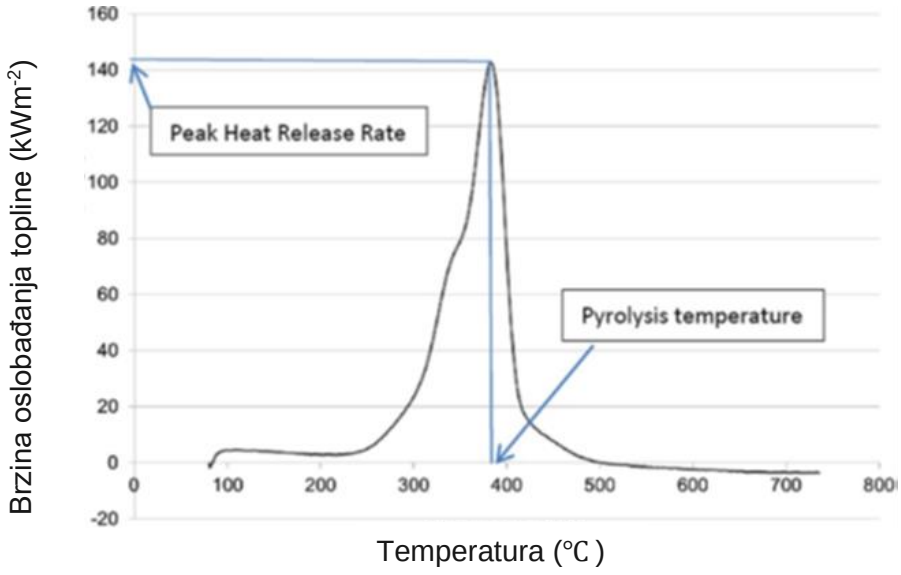
(Lowden i Hull, 2013)

Slično konusnom kalorimetru, on može odrediti nekoliko parametara koji se odnose na:

- zapaljivost,
- maksimalnu brzinu otpuštanja topline,
- toplinu izgaranja,
- prinos i temperaturu pirolize,

Za razliku od konusnog kalorimetra, uređaj zahtijeva samo miligramske količine (~ 5 mg) uzorka.

Neobjavljeni rezultati o MCC mjerenja na drvu prikazani su na slici 9. Početak razgradnje naznačen je porastom brzine oslobađanja topline, koji traje sve dok se ne postigne maksimalna brzina otpuštanja topline. U tom trenutku se postiže i temperatura pirolize. Slično kao u konusnom kalorimetru, površina ispod krivulje jednaka je ukupnom oslobađanju topline uzorka. Prinosi pougljenjenog sloja izračunavaju se vaganjem uzorka prije i nakon ispitivanja (Lowden i Hull, 2013).



Slika 9: Krivulja brzine oslobađanja topline dobivena MCC mjerenjem (Lowden i Hull, 2013)

4.3.7. Uređaj za lateralno paljenje i ispitivanje širenja plamena

Prema Merryweather i Spearpoint (2008) u radu Lowden i Hull (2013) objašnjeno je da LIFT (od engleskog *Lateral ignition and spread of flame test*) uređaj (ISO 5658–22006) koristi zračeći izvor topline, u prisutnosti pilot plamena, za mjerenje vremena zapaljenja i bočnog širenja vatre duž površine vertikalno orijentiranog materijala duljine 50 cm i širine 15 cm. Ispitivanje se koristi za ravne uzorke (koji su postavljeni pod kutom od 30 ° u odnosu na izvor zračenja topline), koji se prvenstveno koriste kao izložene površine zidova. Nakon paljenja, primjećuje se horizontalna progresija svakog požara duž uzorka. Rezultati su izraženi u udaljenosti ili vremenu širenja vatre, brzini širenja vatre u odnosu prema toplinskom toku, kritičnom toplinskom toku pri gašenju i prosječnoj toplini za trajno gorenje.

4.3.8. Pojedinačni gorući element

Prema Hakkarainen i sur., (2005) u radu Lowden i Hull (2013) ispitivanje pojedinačnim gorućim predmetom (SBI od engleskog *single burning item*) je metoda ispitivanja koja se koristi za regulaciju građevinskih proizvoda, isključujući podove (EN 13823). Temelji se na opasnosti od požara izgaranjem jednog predmeta, npr. koš za smeće, smješten u kutu dvaju pravokutnih zidova koji su materijal za ispitivanje prikazano na slici 10. Zidovi ispitnih uzoraka su veličine 1,0×1,5m i 0,5×1,5m, a izvor paljenja je propanski plamenik u obliku trokuta koji pruža maksimalnu izloženost toplini približno 40kWm^{-2} na površini od 300 cm^2. Primjena proizvoda za krajnju uporabu trebala bi biti što bliže zastupljena u testu, npr. montaža i učvršćivanje, podloga, prisutnost zračne praznine, izloženi rubovi i spojevi.

Parametri klasifikacije sadržani u SBI izlazu su indeks brzine požara (FIGRA, prema engleskom *fire growth rate index*), bočno širenje plamena (LFS, prema engleskom *lateral flame spread*) i THR. Dodatna klasifikacija definirana je za proizvodnju dima u smislu indeksa brzine rasta dima (SMOGRA, prema engleskom *smoke growth rate index*) i ukupne proizvodnje dima (TSP, prema engleskom *total smoke production*). Svaki se parametar mjeri pomoću senzora u ispušnom kanalu,

temperature bilježenja, slabljenja svjetlosti, molskih udjela O_2 i CO_2 i razlike tlaka (Lowden i Hull., 2013).

Postoji šest eurorazreda u rasponu od Euroclass A (nema doprinosa vatri) do Euroclass F (nema zahtijeva). SBI ispitivanju podvrgavaju se samo materijali u razredima B, C i D. Neobrađeni drvni proizvodi obično pokazuju pad vrijednosti FIGRA s povećanjem gustoće. Oni obično udovoljavaju zahtjevima Euroklase D (prihvatljivi doprinos požaru: FIGRA <750Ws^{-1}), pod uvjetom da je ispitni uzorak dovoljne debljine i gustoće. S postupcima usporavanja gorenja moguće je doseći klasu C (ograničeni doprinos vatri: FIGRA <250Ws^{-1}) ili čak klasu B (vrlo ograničeni doprinos vatri: FIGRA <120Ws^{-1}), što daje više primjena u građevinarstvu u usporedbi s neobrađenim drvom (Lowden i Hull., 2013).



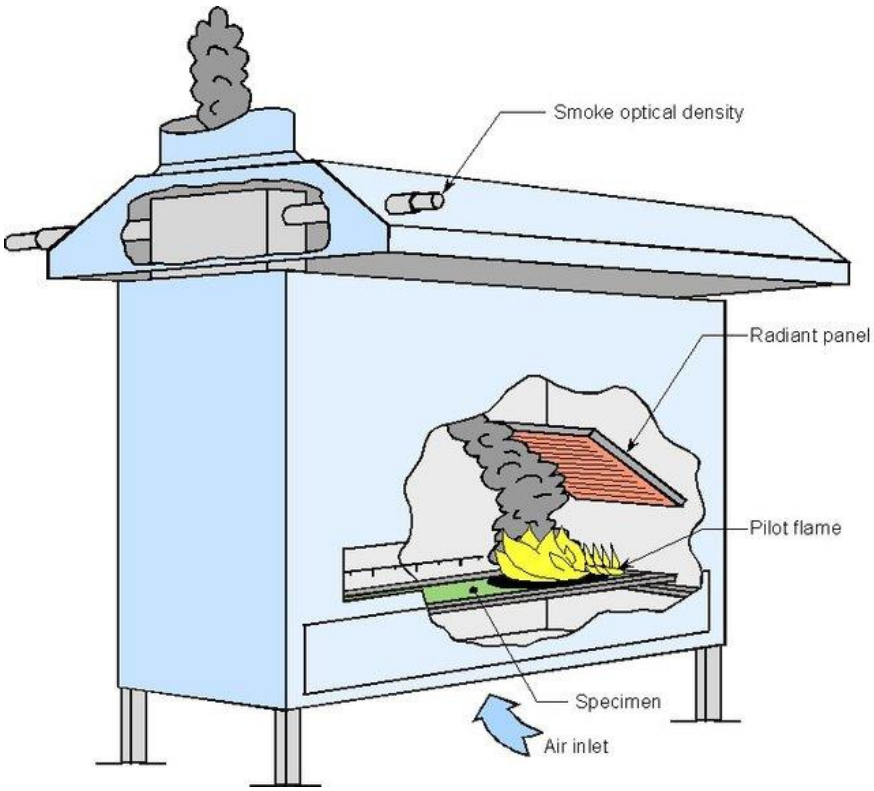
Slika 10. Kolica za ispitivanje uzoraka

(Fire testing technology, 2020) (URL 4)

4.3.9. Izvor koji zrači toplinu

Ispitivanje se koristi u Europi za regulaciju podnih proizvoda EN ISO 9239–1 (2010) kao dio sustava Euroclass, a u Sjedinjenim Državama za podne obloge ASTM E648 (2010).

Plinska zračna ploča (slika 11) nagnuta na 30° pruža gradijent toplinskog toka vodoravno orijentiranom uzorku (veličine 1050 mm×230 mm) od ~11 kWm^{-2} na jednom kraju uzorka i manje od 1 kW m^{-2} na drugom kraju. Na topliji kraj uzorka nanosi se pilot plamen kako bi se uzorak zapalio. Promatra se širenje plamena duž uzorka i povezano je s kritičnim toplinskim tokom do gašenja. Ako nakon 30 minuta uzorak i dalje gori, položaj plamena u tom trenutku uzima se kao kritični toplinski tok. Kao takav, veći kritični toplinski tok prikazuje poboljšane performanse gorenja za razliku od nižeg kritičnog toplinskog toka (Lowden i Hull., 2013).



Slika 11. Ispitna oprema za podne obloge prema normi EN ISO 9239-1 (URL 5)

Prema Ostman i Mikkola (2006) u radu Lowden i Hull (2013) poznato je da se požarne značajke drvnih proizvoda u ispitivanju poboljšavaju ili barem održavaju istima sa sustavima premaza, npr. UV- otvrdnjavajući akrilima, poliuretanima, uljima, koji se koriste za podove od masivnog drva.

Hirschler (1992) u radu Lowden i Hull (2013) predstavio je klasifikacijsku shemu koja se temelji na omjeru vremena do zapaljenja (s) i najveće brzine oslobađanja topine PHRR (prema engleskom *peak heat release rate* (PHRR, kWm^{-2}).

Ove ispitne metode i temeljne tehnike termičke analize pružaju korisne informacije o ponašanju drva prilikom gorenja i njegovim modifikacijama. Međutim, ponašanje razgradnje i gorenja drva uvelike ovisi o toplinskim i okolišnim uvjetima, posebno orijentaciji uzorka, brzini zagrijavanja, pristupu kisika i geometriji uzorka. Iz tog razloga ne postoji niti jedno objektivno mjerilo za zadovoljavajuće praćenje novih formulacija usporivača gorenja ili optimizaciju postupaka usporavanja gorenja u pripremi za regulatorno ispitivanje velikih razmjera (Lowden i Hull., 2013).

4.4. Izbor materijala za usporavanje gorenja drva

Na izbor materijala za usporavanje gorenja drva velik utjecaj ima okruženje u kojemu će se upotrebljavati drvo obrađeno usporivačima gorenja. Velika vlažnost i uvjeti takvog okruženja mogu utjecati na požarna svojstva drva obrađenoga nekim usporivačima gorenja te mogu uzrokovati smanjenje čvrstoće, koroziju metalnih elemenata za spajanje, probleme s obnavljanjem, razgradnju gljivama itd. Da bi se to izbjeglo, u nordijskim je zemljama 2006. godine uveden sustav razredbe drva obrađenoga usporivačima gorenja prema trajnosti i krajnjoj upotrebi (Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009). U tablici 8. prikazani su zahtjevi za razrede trajnosti drvnih proizvoda obrađenih usporivačima gorenja drva u unutrašnjim i vanjskim prostorima.

Pri izboru usporivača gorenja za drvo svakako bi se trebala voditi briga o vrsti drvne podloge, propisanim zahtjevima koje treba zadovoljiti, o tome je li riječ o novoj građevini ili o održavanju ili dogradnji postojeće, o uvjetima u upotrebi, uvjetima pri postavljanju, zahtjevima za održavanje i utjecajima na izgled ili neko drugo unutrašnje svojstvo podloge. Treba poštovati i ekološke propise i cijene. Ako su korektno naneseni, usporivači gorenja mogu dati dodatnu vrijednost drvnim proizvodima i

proširiti upotrebu drva kao prirodnoga građevinskog materijala (Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009).

Tablica 6. Zahtjevi za razredbu drvnih proizvoda prema NT FIRE 054 (Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009)

Razred trajnosti	**Postojeći propupoža-rni zahtjevi**	**Dodatni zahtjevi s obzirom na različitu primjenu proizvoda obrađenih usporivačima gorenja**		
	očekivana primjena	Razred ponašanja u požaru, početni (prema EN 13501-1)	higroskopna svojstva	ponašanje u požaru nakon izlaganja vremenskim utjecajima
0	kratkotrajno	važeći razred	-	-
INT	unutrašnja primjena	važeći razred	sadržaj vode <30% na površini nema vidljivih soli ni izlućivanja tekućina	-
EXT	vanjska primjena	važeći razred	sadržaj vode <30% na površini nema vidljivih soli ni izlućivanja tekućina	Zadržano ponašanje u požaru nakon: ubrzanog starenja prirodnog izlaganja ili neke druge preporučene metode starenja

Trgovački lanac IKEA primjerice nastoji u potpunosti prekinuti korištenje kemijskih usporivača gorenja u svojim proizvodima i umjesto njih koristiti tehnike i prirodne materijale koji imaju svojstva usporivača gorenja, npr. vunu. No, u nekim se državama kemijski usporivači gorenja moraju koristiti radi zadovoljenja lokalnih zakonskih propisa. Proizvodi obrađeni kemijskim usporivačima gorenja moraju ispuniti stroge preduvjete emisije, kao i ostale preduvjete koji se odnose na sve usporivače gorenja dodane u proizvod. Ikea je, primjerice, razvila rješenje utemeljeno na podstavi koja

čini proizvode otpornima na vatru. U SAD-u madraci imaju sloj za zaštitu od vatre izrađen od punjenja od umjetne svile ili poliestera koja je po prirodi otporna na vatru. Usporivači gorenja (nehalogene anorganske fosforne soli) koriste se samo za neke šavove, rubove i patent-zatvarače u SAD-u. U Ujedinjenom Kraljevstvu i Irskoj madraci i tapecirani namještaj sadrže usporivače gorenja. Oni su potrebni radi ispunjenja zakonskih preduvjeta. Šatori, tuneli za igru i ostali proizvodi u koje se može ući: usporivači gorenja (nehalogeni) primjenjuju se na tkaninu radi zadovoljenja pravnih preduvjeta za šatore u nekoliko država. Električni i elektronički proizvodi usporivače gorenja koriste u električnim i elektroničkim proizvodima na globalnoj razini radi zadovoljavanja primjenjivih preduvjeta koji se odnose na zapaljivost (URL 3). Razvijen je također novi europski (EN 16755:2017) sustav klasifikacije trajnosti protupožarnih svojstava za drvne proizvode obrađene usporivačima gorenja u unutarnjoj i vanjskoj primjeni. Sustav klasificira drvne proizvode obrađene vatrousporavajućih sredstvima pri izlaganju različitim uvjetima vlažnosti i odgovarajućim postupcima ispitivanja. Na osnovu toga proizvodi mogu imati ograničenu upotrebu ili ih se preporučuje koristiti u određenim primjenama. Izuzeci su, naravno, vatrousporavajuća sredstva koja kemijski reagiraju i tako stvaraju složenije i netopljivije tvari u strukturi drva. Uz to, procesi modifikacije drva imaju sve veću industrijsku primjenu.

5. ZAKLJUČAK

Tijekom posljednjih godina proučavan je širok spektar sustava za usporavanje gorenja drva. Kombinacije fosfora i dušika nastavljaju se dokazivati kao vrlo moćna rješenja za primjenu na drvu, dok se spojevi na bazi silicija kontinuirano poboljšavaju. Vjerojatno će kombinacija fosfora i dušika ostati na prvom mjestu na listi usporivača gorenja za drvo. Neorganska punila i silicij moguća su izravna zamjena sustava bez bora, koji djeluju preko sličnog mehanizma i kombiniraju ekonomičnost, smanjenje zapaljivosti i inhibiciju dima s malom toksičnošću dima.

Mogućnost obrade drva različitim materijalima koji usporavaju gorenje daje dobar potencijal za daljnja istraživanja učinkovitosti pojedinih sustava te njihovih ekoloških i zdravstvenih utjecaja. Utvrđeno je da modifikacija drva nije u potpunosti pogodna za značajno poboljšanje reakcije drva na gorenje, no mnogi su postupci modifikacija drva još u fazi istraživanja. Možda će kombinirane strategije preinake drva i uporabe kemikalija koje usporavaju gorenje pružiti veću zaštitu.

Primjena ionskih tekućina u tehnologiji prerade drva privukla je pozornost i očekuje se njihova daljnja uporaba. Interesantna su i rješenja s površinskom pirolizom. Nanotehnologija će zasigurno imati važnu ulogu u razvoju usporivača gorenja.

Vatrootpornost drva i dalje je vrlo složen znanstveni problem i potrebno je provesti još mnogo istraživanja kako bi dobili kvalitetno vatrousporavajuće sredstvo u skladu s očuvanjem našega zdravlja i naše prirode.

LITERATURA

1. Bjelanović A., (2011); Ponašanje drva i drvenih konstrukcija u požaru i otpornost na djelovanje požara, Građevniski fakultet, Rijeka: Presjek (1848-0799) XI (2011),3; 105-120, dostupno na: https://www.bib.irb.hr/610088
2. Callum A.S. Hill., (2006); Wood Modification Chemical, Thermal and Other Processes School of Agricultural and Forest Sciences, University of Wales,Bangor, dostupno na:https://www.academia.edu/34614303/_Callum_A_S_Hill_Wood_Modification_Chemical_T_BookFi_?auto=download&ssrv=nrrc
3. Čelan M., (2018); Termogravimetrijska analiza PEO/fenil hib-POSS nanokompozita, diplomski rad. Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, dostupno na:https://repozitorij.svkst.unist.hr/islandora/object/ktfst%3A505/datastream/PDF/view
4. Diniz O.L.,(2010); Flame retardant for wood application; Patent Application Publication, dostupno na: https://patentimages.storage.googleapis.com/bf/59/77/2b453114b993fa/US20100112228A1.pdf
5. Feldin M.H., (2015); Fitotoksično djelovanje imidazolijeve ionske tekućine [C_4MIM][BF_4] na klijanje i rast ječma; Veleučilište u Karlovcu-Stručni studij prehrambene tehnologije;zsvršni rad, dostupno na: https://repozitorij.vuka.hr/islandora/object/vuka%3A185/datastream/PDF/view
6. Fortini A., (2017);The Latest Design Trend: Black and Burned Wood - An ancient Japanese technique protects cedar by charring it a witchy charcoal. It's having a renaissance in the West (for less practical reasons)., Page 176 of The New York Times Style, dostupno na:https://www.nytimes.com/2017/09/19/t-magazine/shou-sugi-ban.html
7. Friedman R., (2003); Principles of fire protection Chemistry and Physich;Jones and bartlett publishers LCC, dostupno na:https://books.google.mw/books?id=SjYLbBP7aA8C&printsec=frontcover#v=onepage&q&f=false
8. Gašparik M., Makovicka Osvaldova L., Čekovska H., Potuček D., (2017); Flammability characheristics of thermally modified oak wood treated with a fire retardant: BioResources 12(4),8451-8467, dostupno na: https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_12_4_8451_Gasparik_Flammability_Characteristics_Thermally_Oak
9. Giudice C.A., Alfieri P.A., Canosa G., (2013); Siloxanes synthesized "in situ" by sol–gel process for fire control in wood of Araucaria angustifolia, Fire Safety Journal61:348354,DOI:10.1016/j.firesaf.2013.09.013, dostupno na:https://www.researchgate.net/publication/272935624_Siloxanes_synthesized_in_situ_by_solgel_process_for_fire_control_in_wood_of_Araucaria_angustifolia

10. Gorišek Ž.,(2009); Sveučilište u Ljubljani, Biotehnički fakultet, Odsjek za drvo,dostupno na:https://korak.com.hr/korak-025-ozujak-2009-modifikacija-drva/
11. Habibzade S., Taghiyari H.A., Omidvar A., Roudi H.R., (2016); Effects of impregnation with styrene and nano-zinc oxide on fire-retarding, physical and mechanical properties of poplar wood, Print version ISSN 0104-7760On-line version ISSN 2317-6342, dostupno na:https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-77602016000400465
12. Hasan, M.; Despot, R., 2003: Termički modificirano drvo – materijal današnjice. Les 55(10); str: 342-345
13. Hee-Soo K., Sumin K., Hyun-Joong K., Yang H.S.,(2006); Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content : Volume 451, Issues 1–2, 1 December 2006, Pages 181-188,dostupno na:https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004060310600493X
14. Hoon Kim • Ji-Won Park • Jung-Hun Lee • Seong-Wook Jang • Hyun-Joong Kim • Yoon Choi •Jin-Ho Choy • Jae-Hun Yang; (2018); Clay-organic intumescent hybrid system for the synergetic flammability of polymer nanocomposites, dostupno na:https://www.adhesion.kr/attachment/download/183/Kim2018_Article_Clay-organicIntumescentHybridS.pdf
15. InnoFireWood Innovative eco-efficient high fire performance wood products for demanding applications, dostupno na:http://virtual.vtt.fi/virtual/innofirewood/stateoftheart/database/improving/improving.html
16. Jiang J., Li J., Hu J., Fan D., (2010); Effect of Nitrogen Phosphorus Flame Retardants on Thermal Degradation of Wood, Construction and Building Materials 24(12):2633–2637,DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.04.064, dostupno na:https://www.researchgate.net/publication/235396098
17. Jirouš – Rajković V., Miklečić J.,(2009); Usporivači gorenja drva Šumarskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu DRVNA INDUSTRIJA 60 (2) 111-121 (2009), dostupnona:https://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=59745
18. Jirouš-Rajković V.,Turkulin H., Živković V., (2007); Metode poboljšanja svojstava građevnog drva, Drvna industrija : Znanstveni časopis za pitanja drvne tehnologije, Vol. 58 No. 1, dostupno na:https://hrcak.srce.hr/12812
19. Jordan A., Gothergood N., (2015); Biodegradation of ionic liquids – a critical review: Chwm.Soc.Rev.,44,8200, DOI:10.1039/C5CS00444f, dostupno na: https://www.researchgate.net/publication/280693379_Biodegradation_of_ionic_liquids_-_a_critical_review
20. Kilian T., (2014); Shou-Sugi-Ban—ancient method of charring wood has vastn appeal for clients seeking an authentic and versatile surface. Wood Design Building. 2014;66:42-44.dostupno

na:http://wooddesign.dgtlpub.com/2014/2014-04-30/pdf/Technical_Solutions.pdf
21. Kong Y., Chen Z.,Lu W., Liu W.,(2017); Evaluating the mechanical and fire-resistance properties of modified fast-growing Chinese fir timber with boric-phenol-formaldehyde resin: Construction and Building Meterial 154:956-962, dostupno na: https://www.researchgate.net/publication/319083021_Evaluating_the_mechanical_and_fire-resistance_properties_of_modified_fast-growing_Chinese_fir_timber_with_boric-phenol-formaldehyde_resin
22. Krijan Lj., (2015); Kemijsko i toplinsko modificiranje drva, diplomski rad;Sveučilište u Zagrebu; Fakultet strojarstva i brofogradnje, dostupno na:http://repozitorij.fsb.hr/4557/
23. Kumar S.P., Takamori S., Araki H., Kuroda S., (2013); Flame retardancy of clay-sodium silicate composite coatings on wood for construction purpose; Royal society of Chemistry. DOI:10.1039/x0xx00000x, dostupno na: https://pdfs.semanticscholar.org/87ff/c30fc0ba1089f76910d4ebc68d8ab5d8f095.pdf?_ga=2.242447883.865970235.1600682815-166470259.1538123058
24. Liu Z., Dai M., Zhang Y., Gao X., Zhang Q., (2016); Preparation and performances of novel waterborne intumescent fire retardant coatings: Elsevier science yournal ISSN: 0300-9440, dostupno na: https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-3c7c5515-c185-3c77-a202-a84536fcc32a
25. Lowden L.A., Hull T.R., (2013); Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction. Fire Science Reviews 2013 2:4,dostupno na:https://link.springer.com/article/10.1186/2193-0414-2-4
26. Lukas Emmerich, Susanne Bollmus & Holger Militz (2019); Wood modification with DMDHEU (1.3-dimethylol-4.5-dihydroxyethyleneurea) – State of the art, recent research activities and future perspectives: Wood Material Science & Engineering, 14:1, 3-18, DOI: 10.1080/17480272.2017.1417907
27. Marney, D.C.O., Russell, L.J.,Humphrey, D.G.,(2005); Fire retardants for outdoor timber applications – A literature review.
28. Martinka J., Hroncova E., Chrebet T., Balog K., (2013); Fire risk assessment of thermally modified spruce wood: ResearchGate 55(2):117-128, dostupno na:https://www.researchgate.net/publication/260123500_Fire_risk_assessment_of_thermally_modified_spruce_wood
29. Morozovs A., Buksans E., (2009); Fire performance characteristics of acetylated ash (Fraxinus excelsior L) wood: Journal Wood Material Science & Engineering, Volume 4, 2009, dostupno na: https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/17480270903315580
30. Müllerová J., (2013); Fire safety properties of heat treated wood: Research journal of recent sciences, Vol.2(12), 80-82, dostupno na: https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.1084.3893&rep=rep1&type=pdf
31. Patel R.H., Shah M.D., Patel H.B., (2011); Synthesis and characterization of Structurally modified polyurethanes based on castor oil and phosporus-

containing polyol for flame-retardant coatings: International Journal of Polymer Analysis and Characterization, dostupno na: https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/1023666X.2011.541108?needAccess=true

32. Pimenta J.T., Goncsalves C., Hiliou L., Coelho J.F.J., Magalha˜es F.D., (2015); Effect of binder on performance of intumescent coatings, Journal of Coatings Technology and Research 13(2) DOI: 10.1007/s11998-015-9737-5,dostupno na:https://www.researchgate.net/publication/282305738_Effect_of_binder_on_performance_of_intumescent_coatings
33. Popescu C-M., Pfriem A.,(2019); Treatments and modification to improve the reaction to fire of wood and wood based products;44:100–111.,dostupno na: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/fam.2779 (17.05.2020.)
34. Rep G., Pohleven F., (2001); Wood modification- a promising method for wood preservation. International Conference: Wood in construction industry: Tradition and future. Zagreb, Croatia, dostupno na:https://www.researchgate.net/publication/290608306_Wood_modification_-_A_promising_method_for_wood_preservation
35. Rowell R.M.,Dietenberger M.A., (2013): Thermal Properties,Combustion, and Fire Retardancy of Wood, CRC Press Taylor & Francis Group 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300,Boca Raton, FL 33487-2742,dostupno na:https://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf2013/fpl_2013_rowell001.pdf
36. Russell L.J.; Marney D.C.O.; Humphrey D.G.; Hunt A.C.; Dowling V.P; Cookson L.J., (2004): Combining fire retardant and preservative systems for timber products in exposed applications-state of the art review. Forest and wood products research and development corporation,Victoria 8005:dostupno na:https://www.fwpa.com.au/images/processing/PN04.2007%20Combining%20fire%20retardant.pdf
37. Sulaiha A., Siti H., Mohd Z., Mohd T., (2019); Fire Test and Effects of Fire Retardant on the Natural Ability of Timber: Department of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Universiti Putra Malaysia, 43400 UPM, Serdang, Selangor, Malaysia, dostupno na:http://www.pertanika.upm.edu.my/Pertanika%20PAPERS/JST%20Vol.%2027%20(2)%20Apr.%202019/21.%20JST%201210-2018.pdf (2.07.2020)
38. Terzi E., (2018);Thermal Degradation of Particleboards Incorporated with Colemanite and Common Boron-based Fire Retardants :BioResources, dostupno na:https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_13_2_4239_Terzi_Thermal_Degradation_Particleboards
39. Unlu S. M.,Tayfun U.,Yildirim B.,Dogan M., (2016); Effect of boron compounds on fire protection properties of epoxy based intumescent coating: Published online in Wiley Online Library DOI:10.1002/fam.2360, dostupno na:https://www.researchgate.net/publication/298413721_Effect_of_boron_compounds_on_fire_protection_properties_of_epoxy_based_intumescent_coating

40. Užar, J.,(2013); Drvo – Materijal u suglasnosti s prirodom; Tehnical journal 7, 3(2013), 258-262, dostupno na:https://hrcak.srce.hr/109570
41. Vargun E., Baysal E., Turkoglu T., Yuksel M., Toker H., (2019); Thermal degradation of oriental beech wood impregnated with different inorganic salts. Maderas-Cienc Tecnol,accepted manuscript;21(2):163-170. dostupno na:https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-221X2019000200163
42. Wade C.A.; Callaghan S.J.; Strickland G.S.; Bennett A.F., (2001): Investigation of methods and protocols for regulation the fire performance of materials with applied fire retardant surface coatings. Fire Code Research Reform, FCRC Project 2 B-3., dostupno na:https://www.abcb.gov.au/-/media/Files/Resources/Research/FCRC_PR_01_01_B3_Investigation_of_Methods_and_Protocols.pdf
43. Weil E.D., (2011); Fire-Protective and Flame-Retardant Coatings: Journal of Fire Sciences 29(3):259-296, DOI: 10.1177/0734904110395469, dostupno na:https://www.researchgate.net/publication/241653868_Fire-Protective_and_Flame-Retardant_Coatings_-_A_State-of-the-Art_Review
44. Vargun E., Baysal E., Turkoglu T., Yuksel M., Toker H., (2019); Thermal degradation of oriental beech wood impregnated with different inorganic salts. Maderas-Cienc Tecnol,accepted manuscript;21(2):163-170. dostupno na: https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-221X2019000200163
45. Zanić L., (2018); Otpornost građevnog drva na djelovanje požara, diplomski rad: Šumarski fakultet sveučilišta u Zagrebu, drvnotehnološki odsjek, dostupno na: https://zir.nsk.hr/islandora/object/sumfak%3A1300
46. Zhang J., Li G., Wu Q., Li M-C., Sun X., Ring D., (2017); Synergistic influence of halogenated flame retardants and nanoclay on flame performance of high density polyethylene and wood flour composites. RSC Adv. 2017;7(40):24895-24902. dostupno na: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ra/c7ra03327c#!divAbstract

URL-ovi:

1. http://virtual.vtt.fi/virtual/innofirewood/stateoftheart/database/improving/improving.html
2. https://repozitorij.kemija.unios.hr/islandora/object/kemos%3A79/datastream/PDF/view
3. https://www.ikea.com/hr/hr/files/pdf/5d/d5/5dd5f743/ikea_faq_flame_retardants_hr-1.pdf
4. https://www.fire-testing.com/single-burning-item-sbi/
5. https://www.researchgate.net/figure/Test-equipment-for-flooring-materials-according-to-standard-EN-ISO-9239-1_fig2_265668301

POPIS SLIKA

Slika 1. Način djelovanja materijala za usporavanje gorenja 4
Slika 2: Kemijska struktura melamina 16
Slika 3: Kemijska struktura gvanilurea fosfata 18
Slika 4. Upjenjujući materijali 23
Slika 5: Reakcija acetilacije uporabom anhidrida octene kiseline 30
Slika 6: "Shou sugi ban" pougljenjivanje japanskog cedra 31
Slika 7: Tipična krivulja brzine oslobađanja topline dobivena mjerenjem konusnim kalorimetrom na uzorku bjeljike neobrađene borovine 43
Slika 8: Shematski dijagram mikrokalorimetra za sagorijevanje 44
Slika 9: Krivulja brzine oslobađanja topline dobivena MCC mjerenjem 45
Slika 10. Kolica za ispitivanje uzoraka 47
Slika 11. Ispitna oprema za podne obloge prema normi EN ISO 9239-1 48

POPIS TABLICA

Tablica 1. Temperaturni rasponi pirolize i izgaranja drva (Lowden i Hull, 2013) 7
Tablica 2. Tvari koje se koriste za promjenu pirolize (Hakkarainen i sur., 2005. avedeno u Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009)..... 8
Tablica 3. Kemijski mehanizmi sredstava za zaštitu od vatre (Anon, URL1)..... 9
Tablica 4. Reaktivni i aditivni usporivači gorenja (Marney i sur., 2005 navedeno u Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009) 10
Tablica 5. Fizikalno-kemijska svojstva ionskih tekućina (Feldin i Honomihl, 2015) .. 33
Tablica 6. Zahtjevi za razredbu drvnih proizvoda prema NT FIRE 054 (Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009)..... 50