

Vlatka Jirouš-Rajković, Josip Miklečić¹

Usporivači gorenja drva

Fire retardants for wood

Pregledni rad • Review paper

Prispjelo – received: 9. 2. 2009.

Prihvaćeno – accepted: 21. 5. 2009.

UDK: 630*843;630*812.534

SAŽETAK • Drvo kao tradicionalni građevni materijal, osim brojnih prednosti, ima i neke nedostatke. Jedan od njih je 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 drvene proizvode. Usporivači gorenja formulirani su tako da mogu kontrolirati zapaljenje, brzinu širenja plamena površinom drva i smanjiti količinu topline oslobođene iz drva, no ne mogu učiniti drvo negorivim. Prema novomu Europskom razredbenom sustavu za građevne proizvode, drvo i drvni proizvodi prema reakciji na požar pripadaju razredu D, a ako su obrađeni usporivačima gorenja mogu, zadovoljiti zahtjeve razreda B. U radu je opisano gorenje drva, požarna svojstva drva, vrste usporivača gorenja i mehanizmi njihova djelovanja. Posebno su obrađeni prekrivni materijali (premazi) koji usporavaju gorenje drva, a posebno sustavi koji se nanose tlačnom impregnacijom.

Cljučne riječi: drvo, gorenje drva, usporivači gorenja, premazi koji usporavaju gorenje, tlačna impregnacija

ABSTRACT • Along with many advantages, wood as traditional building material also has some disadvantages. One of them is the flammability. The most usual way to improve the fire performance of wood is by treating it with fire retardants that can be applied to wood composite products during manufacture, pressure impregnated into solid wood or wood products or added as a paint or surface coating. Fire retardants are formulated to control ignition, flame spread on the wood surface and to reduce the amount of heat released from wood. Fire retardants cannot make wood non combustible. According to the European reaction-to-fire “Euroclasses” classification system for construction products, wood treated with fire retardant can meet the requirements of Euroclass B, whereas ordinary wood products typically fall into class D. This article attempts to bring together information related to the burning of wood, fire performance of wood, types of fire retardants and mechanism of fire retardancy. Fire retardant coatings and chemical impregnation by pressure-treating are described separately.

Key words: wood, combustion of wood, fire retardants, fire retardant coatings, chemical impregnation by pressure-treating

1. UVOD

1 INTRODUCTION

Zbog povećane osviještenosti o važnosti sigurnosti protupožarna su svojstva danas visoko na listi zahtjeva za mnoge industrijske proizvode.

Ukupne štete od požara u Europi iznose godišnje otprilike 1% BDP-a, a od požara svake godine smrtno strada između 10 i 20 ljudi na milijun stanovnika (<http://www.fireretard.com/main>). Budući da će izvori požara uvijek postojati, iznimno je važno da proizvodi i konstrukcije budu napravljeni tako da se iniciranje po-

žara i njegovo širenje zaustave ili barem ograniče. Obrada drva i drvnih proizvoda materijalima koji usporavaju gorenje (usporivačima gorenja) može djelotvorno spriječiti ili odgoditi nastanak i širenje požara. Drvo je kao prirodan i obnovljiv materijal sve traženije. Međutim, nedostatak mu je činjenica da je zapaljivo. Stoga upotreba drva može biti ograničena sigurnosnim zahtjevima i propisima koji se odnose na njegova svojstva zapaljivosti i svojstva širenja vatre. Obrada drva usporivačima gorenja može znatno odgoditi vrijeme zapaljenja i smanjiti iznos topline oslobođene nakon zapaljenja, što zajedno može utjecati na potencijal širenja

¹ Autori su profesorica i asistent Šumarskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

¹ Authors are professor and assistant at the Faculty of Forestry, University of Zagreb.

vatre izvan prostora početnog zapaljenja. Pri ispitivanju drvnih proizvoda punim testom u prirodnoj veličini (ISO 9705), požar na neobrađenom drvu za otprilike tri minute prijeđe iz faze razvoja požara u fazu potpuno razvijenog požara (engl. *flashover*), ali na drvu obrađenom usporivačima gorenja može odgoditi *flashover* za čak 20 minuta i više (<http://www.fireretard.com/main>).

Usporivači gorenja drva uglavnom djeluju u ranoj (početnoj) fazi požara, kada mogu odgoditi vrijeme pojave požara ili čak zaustaviti njegovo širenje.

U početnoj je fazi požara sadržaj prostora, npr. namještaj, bitan i za početak požara i za njegov razvoj, no to nije regulirano građevinskim propisima u pojedinim zemljama. U ranom požaru i površinske obloge imaju važnu ulogu, posebno u izlaznim hodnicima. U većini građevinskih propisa navode se ograničenja glede njihovih svojstava koja određuju ponašanje površinskih obloga u požaru. U zemljama EU protupožarna je sigurnost bitan zahtjev naveden u Direktivi o građevnim proizvodima (Direktiva 89/106/EEC), u kojoj su protupožarna svojstva građevnih elemenata definirana njihovom reakcijom na požar (za elemente) i otpornošću na vatru (za sustave). Građevni elementi raz-

vrstani su u grupe (razrede), ovisno o tome kako utječu na zapaljenje, širenje vatre i razvoj dima, a definirane su i metode ispitivanja prema kojima se provodi razredba proizvoda. U toj novoj europskoj razredbi (tzv. Euroclass sustavu) građevni su proizvodi podijeljeni na sedam grupa na osnovi njihovih reakcija na požar (Commission Decision 2000/147/EC). Opis ponašanja (djelovanja) i scenarij požara za svaku grupu prikazan je u tablici 1. prema glavnim načelima primijenjenim u razvoju Euroclass sustava (Hakkarinen i sur., 2005).

Nova europska razredba građevnih proizvoda prema ponašanju u požaru ima dva podsustava: jedan obuhvaća konstrukcijske proizvode poput stropnih i zidnih obloga, bez podnih obloga, a drugi, sličan podsustav, odnosi se na podove. Oba sustava imaju razrede A do F od kojih su razredi A1 i A2 negorivi građevni proizvodi (Östman i Mikkola, 2006). U tablici 2. prikazana je razredba građevnih proizvoda prema ponašanju u požaru, ali bez podnih obloga (Östman i Mikkola, 2006).

Iz tablica 1. i 2. vidljivo je da su drvo i drvni proizvodi prema ponašanju u požaru svrstani u razred D. Ako su obrađeni materijalima za usporavanje gorenja, mogu biti svrstani u razred zapaljivosti B.

Tablica 1. Opis djelovanja i scenarij požara za grupe (razrede) proizvoda prema Euroclass sustavu (Hakkarinen i sur., 2005)
Table 1 Performance description and fire scenario for each class of the Euroclass system (Hakkarinen et al., 2005)

Razred Class	Opis djelovanja Performance description	Scenarij požara i razvoj topline Fire scenario and heat attack	Primjeri proizvoda Examples of products	
A1	ne pridonosi požaru <i>No contribution to fire</i>	potpuno razvijen požar u prostoriji <i>Fully developed fire in a room</i>	najmanje 60 kW/m ² <i>At least 60 kW/m²</i>	proizvodi od prirodnog kamena, betona, cigle, keramike, stakla, čelika i mnogi metalni proizvodi <i>Products of natural stone, concrete, bricks, ceramic, glass, steel and many metallic products</i>
A2	"	"	"	proizvodi slični onima iz razreda A1, uključujući male količine organskih spojeva <i>Products similar to those of class A1, including small amounts of organic compounds</i>
B	vrlo ograničen doprinos požaru <i>Very limited contribution to fire</i>	pojedinačni gorući element u prostoriji <i>Single burning item in a room</i>	40 kW/m ² <i>40 kW/m² on a limited area</i>	gipsane ploče s različitim (tankim) površinskim oblogama drvni proizvodi obrađeni usporivačima gorenja <i>Gypsum boards with different (thin) surface linings Fire retardant wood products</i>
C	ograničen doprinos požaru <i>Limited contribution to fire</i>	"	"	fenolne pjene, gipsane ploče s različitim površinskim oblogama (deblje nego u razredu B) <i>Phenolic foam, gypsum boards with different surface linings (thicker than in class B)</i>
D	dostatan doprinos požaru <i>Acceptable contribution to fire</i>	"	"	drvni proizvodi debljine ≥ 10 mm i gustoće ≥ 400 kg/m ³ (ovisno o krajnjoj upotrebi) <i>Wood products with thickness ≥ about 10 mm and density ≥ about 400 kg/m³ (depending on end use)</i>
E	"	mali plamen <i>Small flame attack</i>	plamen visine 20 mm <i>Flame height of 20 mm</i>	vlaknatice male gustoće, izolacijski proizvodi na osnovi plastike <i>Low density fiberboard, plastic based insulation products</i>
F	nema zahtjeva <i>No performance requirements</i>	–	–	proizvodi koji se ne ispituju (nema zahtjeva) <i>Products not tested (no requirements)</i>

Tablica 2. Razredba građevnih proizvoda (bez podnih obloga) prema ponašanju u požaru (Östman i Mikkola, 2006).
Table 2 Overview of the European reaction to fire classes for building products excluding floorings (Östman i Mikkola, 2006)

Razred <i>Euroclass</i>	Razred dima <i>Smoke class</i>	Razred gorućih kapljica <i>Burning droplets class</i>	Zahtjevi prema			FIGRA ** (W/s)	Tipični proizvodi <i>Typical products</i>
			Negorivi <i>Non comb.</i>	SBI*	Mali plamen <i>Small flame</i>		
A1	-	-	x	-	-	-	kamen, beton <i>Stone, concrete</i>
A2	s1, s2 ili s3 s1, s2 or s3	d0,d1 ili d2 d0,d1 ili d2	x	x	-	≤120	gipsane ploče(tanki papir), mi- neralna vuna <i>Gypsum boards (thin paper), mineral wool</i>
B	s1, s2 ili s3 s1, s2 or s3	d0,d1 ili d2 d0,d1 or d2	-	x	x	≤120	gipsane ploče (debeli papir), drvo obrađeno usporivačima gorenja <i>Gypsum boards (thick paper), fire retardant wood</i>
C	s1, s2, ili s3 s1, s2 or s3	d0,d1 ili d2 d0,d1 or d2	-	x	x	≤250	obloga na gipsanim pločama <i>Coverings on gypsum boards</i>
D	s1, s2 ili s3 s1, s2 or s3	d0,d1 ili d2 d0,d1 or d2	-	x	x	≤750	drvo, drvene ploče <i>Wood, wood-based panels</i>
E	-	- ili d2 - or d2	-	-	x	-	neki sintetički polimeri <i>Some synthetic polymers</i>
F	-	-	-	-	-	-	nisu određena svojstva <i>No performance determined</i>

* SBI - Single Burning Item test (ispitivanje pojedinačnim gorućim elementom), osnovno ispitivanje reakcija na požar građevnih proizvoda osim podnih obloga (EN 13823).

* SBI = Single Burning Item test, main test for the reaction to fire classes for building products (EN 13823)

** FIGRA - Fire Growth Rate, glavni parametar za određivanje razreda zapaljivosti prema SBI testu.

** FIGRA = Fire Growth Rate, main parameter for the main fire class according to the SBI test

2. GORENJE DRVA 2 WOOD BURNING

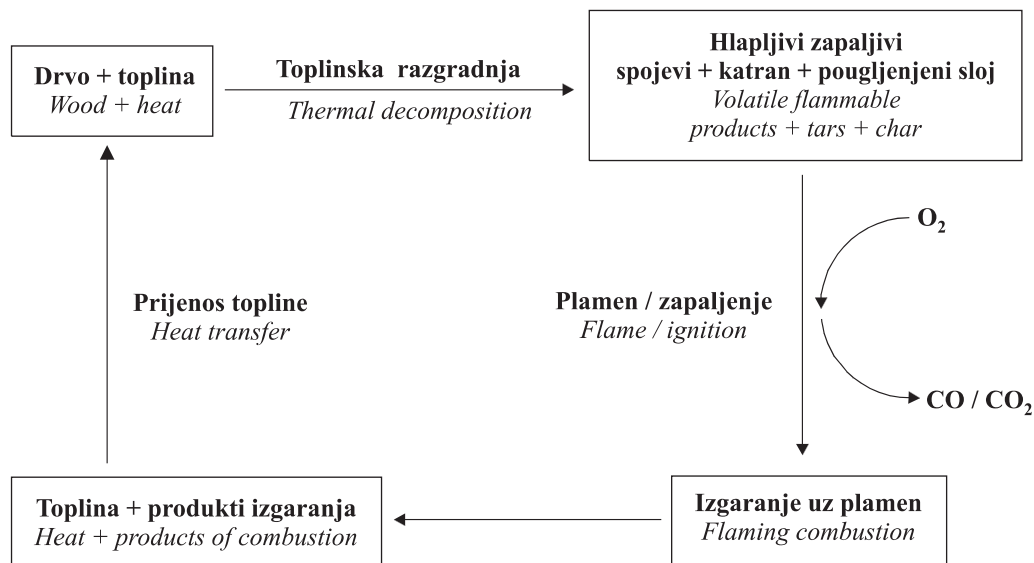
Da bismo mogli shvatiti način djelovanja sredstva za usporavanje gorenja, moramo znati nešto o samom gorenju drva. Proces gorenja drva može se pojednostavnjeno podijeliti na nekoliko koraka. U prvome pod utjecajem povišene temperature pucaju kemijske veze, odnosno drvo se termički razgrađuje bez prisutnosti kisika, što se naziva pirolizom. Tijekom pirolize stvaraju se pougljenjeni sloj (kruti ostatak), katran (tekući ostatak) i hlapljivi plinovi. Hlapljivi se plinovi miješaju s okolnim zrakom i ako je toplina dovoljno visoka da se postigne temperatura paljenja, 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 parnoj ili 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. Na slici 1. prikazan je ciklus gorenja drva (Marney, 2005).

Ovisno o uvjetima okoliša (temperaturi, koncentraciji kisika, vlažnosti, pH itd.), razgradnja lignocelu-

loznih materijala ide u dva smjera. Prvi se zbiva na temperaturama nižim od 300 °C, i u njemu se polimer razgrađuje kidanjem internih kemijskih veza, dehidratacijom, stvaranjem slobodnih radikala, karbonilnih, karboksilnih i hidroperoksidnih grupa, stvaranjem ugljikova monoksida i ugljikova dioksida te na kraju, stvaranjem reaktivnoga pougljenjenog sloja. Oksidacija tog sloja izaziva tinjajuće ili žareće gorenje, a daljnja oksidacija zapaljivih hlapljivih plinova uzrokuje plamteće gorenje (Rowell i LeVan, 2005).

Drugi smjer termičke razgradnje se ostvaruje na temperaturama višim od 300 °C i u njemu pucaju sekundarne veze i stvaraju se međuprodukti, anhidromonosaharidi koji se pretvaraju u spojeve male molekularne težine (oligosaharide i polisheride) te na kraju u karbonizirane produkte (Kawamoto i sur., 2003). Na temperaturama iznad 300 °C povećava se udio reakcija koje stvaraju tekući ostatak (katran), a stvaranje pougljenjenog sloja (krutog ostataka) smanjuje se (Rowell i LeVan-Green, 2005).

Svaki se polimerni sastojak drva različito razgrađuje. Celuloza se razgrađuje pri temperaturama između 260 i 350 °C i pritom se stvara najviše zapaljivih plinova (LeVan i Winandy, 1990). Toplinska razgradnja celuloze može se ubrzati uz prisutnost vode, kiseline ili kisika. Kako temperatura raste, stupanj polimerizacije se smanjuje, pojavljuju se slobodni radikali, karbonilne, hidroksilne i hidroperoksidne grupe.



Slika 1. Ciklus gorenja drva (Marney, 2005)
Figure 1 Wood burning cycle (Marney, 2005)

Osnovna je reakcija depolimerizacija uzrokovana pucaanjem glikozidnih veza (LeVan i Winandy, 1990).

Hemiceluloza je toplinski nestabilnija od celuloze i razgrađuje se na temperaturama između 200 i 260 °C razvijajući više nezapaljivih plinova i manje katrana nego celuloza. Lignin je sastojak drva koji je toplinski najstabilniji i razgrađuje se sporije nego celuloza i hemiceluloza, premda njegova razgradnje počinje ranije. Između 150 i 300 °C počinje kidanje α -aril-alkil eternih i β -aril-alkil eternih veza. Na oko 300 °C od aromatskih se prstena počinju odvajati alifatski bočni lanci. Na kraju pucaju veze ugljik-ugljik između strukturalnih jedinica lignina, i to na temperaturama između 370 i 400 °C (LeVan i Winandy, 1990). Lignin više pridonosi stvaranju pougljenjenog sloja nego celuloza i hemiceluloza (Marney i sur., 2005).

3. POŽARNA SVOJSTVA DRVA 3 FIRE PERFORMANCE PROPERTIES OF WOOD

3.1. Zapaljivost 3.1 Ignitability

Da bi se drvo zapalilo, njegova temperatura mora postati toliko visoka da započne dovoljno jaka piroliza i da počne kemijska reakcija gorenja. Zapaljenje drva početak je vizualnoga gorenja (tinjajućega, žarećega ili plamtećega), podržavanog pirolizom (White i Dietenberger, 2001). Ovisi o toplinskim svojstvima materijala i načinu izlaganja toplini (intenzitetu topline i udaljenosti plamena od površine), stoga drveni proizvodi nemaju određenu temperaturu zapaljenja. U literaturi se mogu pronaći različiti podaci o temperaturi zapaljenja drva. Hakkarinen i sur. (2005) navode da je temperatura zapaljenja drva uz pomoć plamena oko 350 °C, dok je temperatura samozapaljenja pri radijacijskom zagrijavanju oko 600 °C. Babraushas (2001) kao srednje temperature zapaljivosti drva uz pomoć plamena navodi 300 do 310 °C za listače, 350 do 365 °C za četinjače, a

kao temperature samozapaljenja one između 380 i 500 °C. Gustoća, debljina i sadržaj vode drvnih proizvoda također utječu na zapaljivost. Poznato je da se vlažno drvo teže zapali, tanji komadi drva zapale se lakše nego deblji, a lakše vrste drva zapale se brže od težih.

3.2. Oslobođanje topline i širenje požara 3.2 Heat release and fire spread

Što je više topline koja se oslobađa gorenjem objekta, brže je širenje vatre i topliji su plinovi i površine u opečarenom prostoru. Stoga je brzina oslobođanja topline jedno od najvažnijih požarnih obilježja materijala. Ovisi o unutrašnjoj strukturi i svojstvima materijala te o vanjskim utjecajima, pa se stoga ne može dati točna vrijednost za različite materijale. Najpoznatiji način određivanja tog parametra jest onaj uz pomoć kalorimetra s konusom, a temelji se na metodi utroška kisika (White i Dietenberger, 2001).

3.3. Pougljenjivanje 3.3 Charring

Pougljenjivanje drva osnovni je čimbenik koji utječe na nosivost drvenih konstrukcija u požaru. Drvo u požaru 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 (Hietnajemi, 2005). Prosječna brzina stvaranja pougljenjenog sloja je 0,5 – 1 mm/min (Hakkarinen i sur., 2005).

3.4. Stvaranje dima i toksičnost 3.4 Smoke production and toxicity

Dim se stvara nepotpunim izgaranjem polimernog materijala i sastavljen je od malih čestica vode ili katrana, koji su rezultat parcijalne oksidacije produkata pirolize, te od krutih čestica čađe (Giúdice, 1992). Velike količine dima u ranoj fazi požara vrlo su opasne jer smanjivanjem vidljivosti i nadražujućim djelovanjem dimnih plinova ugrožavaju nužne izlaze. Stvaranje

dima ovisi o materijalu koji gori, ali i o vanjskim uvjetima, vrsti gorenja (gorući plamen ili tinjanje) i dovedu kisika. U usporedbi s plastikom, stvaranje dima pri gorenju drvnih proizvoda neznatno je. U dobro ventiliranim uvjetima iznosi 25-100 m²/kg, dok plastični proizvodi oslobađaju stotine ili tisuće m²/kg dima (Hakkarienen i sur., 2005).

Glavni produkti gorenja su ugljikov dioksid i voda, ali mogu se oslobađati i drugi kemijski spojevi. Ako su toksični, mogu sprečavati izlazak stanara iz zapaljene građevine. Glavni je uzrok otrovanja u požaru ugljikov monoksid. Njegovo stvaranje uvelike ovisi o ventilaciji. Dobro ventilirano gorenje proizvodi znatno manje ugljikova monoksida (manje od 10 g/kg gorućeg materijala) nego neventilirano, pri kojemu se stvara ugljikov monoksid u količini 100 g/kg gorućeg materijala. Budući da je stvaranje toksičnih plinova pri gorenju drva poboljšanih protupožarnih svojstava ovisno o tvarima upotrijebljenima kao usporivačima gorenja, potrebno je kontrolirati moguće toksične produkte izgaranja i njihovo oslobađanje držati unutar prihvatljivih graničnih vrijednosti (Hakkarienen i sur., 2005).

4. USPORIVAČI GORENJA (OPĆENITO) 4 FIRE RETARDANTS (GENERAL)

Usporivači gorenja djeluju tako da uspore ili čak potpuno uguše proces gorenja. Drugim riječima, ta sredstva usporavaju ili odgađaju zapaljenje, razvijanje plinova, širenje vatre, otpuštanje otrovnih plinova, otpuštanje nagrizajućih spojeva i prijenos topline. Upotrebljavaju se za zaštitu metala, različitih polimera, tekstila i drva. Ovisno o njihovoj prirodi, mogu usporavati gorenje fizikalnim, kemijskim ili fizikalnim i kemijskim djelovanjem (Marney i sur., 2005).

Fizikalni procesi u kojima djeluju usporivači gorenja obuhvaćaju:

- hlađenje; aditivni aktiviraju endotermni proces koji hladi podlogu na temperaturu nižu od one koja je potrebna za proces gorenja,
- 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,
- 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.

- 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. Na taj način djeluju, primjerice, halogeni usporivači gorenja.
- U krutoj fazi gorenja usporivači stvaraju sloj ugljika na površini i tako je izoliraju. Na taj način djeluju, na primjer fosforni spojevi.

Usporivači gorenja mogu se podijeliti na tri osnovne grupe: anorganski usporivači gorenja (aluminijev hidroksid, magnezijev hidroksid, amonijev polifosfat, crveni fosfor i antimonov trioksid) koji čine 50% svjetske proizvodnje usporivača gorenja, halogenirani proizvodi (ponajprije na osnovi klora i broma), koji čine 25% proizvodnje, i organofosforne proizvode, koji čine 20% svjetske proizvodnje usporivača gorenja (van Esch, 1997).

Janović (2008) navodi da je danas poznato oko 175 vrsta polimernih usporivača gorenja, od kojih su najvažniji halogenirani organski spojevi, fosforovi, dušikovi (melamin) i borovi spojevi, zatim anorganski hidroksidi, pretežno kalcijev i magnezijev hidroksid, te u posljednje vrijeme i polimerni nanokompoziti na temelju alumosilikata i montmorilonita.

Usporivači gorenja mogu se podijeliti na reaktivne i aditivne, a često se upotrebljavaju i u kombinaciji, te djeluju sinergistički.

Reaktivni usporivači gorenja kemijski se vežu na materijal preko kovalentnih veza i na taj se način ne mogu isprati ili ispariti iz materijala.

Aditivni usporivači gorenja ugrađuju se u proizvod adicijom i nisu kovalentno vezani za podlogu. Slabije sekundarne veze poput vodikovih veza ili reakcije dipol-dipol mogu pridonijeti zadržavanju aditiva u podlozi na jednak način kao što neka zaštitna sredstva ostaju zadržana u matrici drva (Russell i sur., 2004).

U tablici 3. prikazani su reaktivni i aditivni usporivači gorenja koji se rabe za drvo.

5. USPORIVAČI GORENJA ZA DRVO 5 FIRE RETARDANTS FOR WOOD

Upotreba materijala za usporavanje gorenja drva seže daleko u prošlost. Još u 1. stoljeću Rimljani su premazivali svoje brodove stipsom i octom da bi ih zaštitili od vatre. Kasnije je Gay-Lussac rabio amonijev fosfat i boraks za obradu celuloznih materijala. Američka je mornarica 1895. uvela upotrebu usporivača gorenja za svoje brodove, a grad New York je 1899. propisao njihovu uporabu u zgradama s više od 12 katova (LeVan, 1984; Rowell i LeVan-Green, 2005).

Većina materijala za usporavanje gorenja drva izrađena je na osnovi fosfora, dušika, bora, aluminijeva hidroksida i nekoliko drugih spojeva (LeVan, 1984). Oni odgađaju zapaljenje drva i smanjuju oslobođenu toplinu za vrijeme gorenja na sljedeće načine (Hakkarienen i sur., 2005):

- mijenjanjem tijeka pirolize
- zaštitom površine izolacijskim slojem
- mijenjanjem toplinskih svojstava materijala
- razrjeđivanjem plinova nastalih pirolizom
- prekidanjem lančane reakcije gorenja.

5.1. Mehanizmi djelovanja usporivača gorenja drva 5.1 Mechanisms of action of fire retardants for wood

Mnogi sustavi za usporavanje gorenja kombinacija su različitih načina djelovanja. Na primjer, sustav koji se temelji na zaštiti površine izolirajućom prevlakom često sadržava komponente koje modificiraju reakciju pirolize (Marney i sur., 2005).

Tablica 3. Reaktivni i aditivni usporivači gorenja drva (Marney i sur., 2005)

Table 3 Reactive and additive fire retardants for wood (Marney et al, 2005)

Reaktivni usporivači gorenja <i>Reactive fire retardants</i>	Aditivni usporivači gorenja <i>Additive fire retardants</i>
anhidrid klorendične kiseline <i>Chlorendic anhydride</i> (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 <i>Simple salts such as mono- and diammonium phosphate, ammonium polyphosphate, ammonium fluoroborate and ammonium chloride</i>
anhidrid tetrabromoftalne kiseline <i>Tetrabromophthalic anhydride</i>	glinica, magnezijev hidroksid <i>Hydrated alumina, magnesium hydroxide</i>
derivati polihidroksilnih alkohola kao što su halogeno-fosforni polioli, klorinirani bisfenoli i klorinirani neopentil glikoli <i>Derivatives of polyhydric alcohols such as halogeno-phosphorus polyols, chlorinated bisphenols and chlorinated neopentyl glycols</i>	amino smole <i>Amino resins</i>
SF ₃ Br	anorganski spojevi kao što su antimonov oksid i halogenirani ugljikovodici <i>Inorganic compounds such as antimony oxide and halogenated hydrocarbons</i>
različiti halogenirani metani i etani, npr. CH ₂ BrCl, CF ₂ BrCl, CF ₂ Br ₂ , CF ₂ Br- CF ₂ Br <i>Various halogenated methanes and ethanes, e.g. CH₂BrCl, CF₂BrCl, CF₂Br₂, CF₂Br- CF₂Br</i>	cinkov klorid i borovi spojevi kao što su borna kiselina, natrijev tetraborat, cinkov borat, triamonijev borat, etil i metil borati. <i>Zinc chloride and boron compounds such as boric acid, sodium tetraborate, zinc borate, triammonium borate, ethyl and methyl borates</i>

5.1.1. Mijenjanje tijeka pirolize

5.1.1 Changing pyrolysis pathway

Najčešći i najpoznatiji način djelovanja materijala koji usporavaju gorenje drva temelji se na mijenjanju tijeka pirolize (Browne, 1958; LeVan, 1984; LeVan i Winandy, 1990; Marney i sur., 2005; Hakkarinen i sur., 2005). Drvo se obrađuje usporivačima gorenja koji djeluju tako da smanjuju temperaturu na kojoj se zbiva piroliza, djelujući tako da se pri razgradnji drva stvara više pougljenjenog sloja, a manje hlapljivih produkata i gorivih plinova. Spojevi koji se upotrebljavaju za mijenjanje tijeka pirolize drva prikazani su u tablici 4.

Spojevi koji utječu na pirolizu često reagiraju s hidroksilnom grupom vezanom na šesti atom ugljika celulozne molekule formirajući dvostruku vezu između petoga i šestog atoma ugljika i stabilizirajući strukturu. To se događa reakcijama dehidratacije ili esterifikacije, a usporivači gorenja djeluju kao katalizatori u tim reakcijama.

5.1.2. Zaštita površine izolacijskim slojem

5.1.2 Protecting wood surface with isolating layer

Podloga se može zaštititi materijalima za usporavanje gorenja koji stvaraju zaštitni sloj na površini. Taj je sloj fizička zapreka koja može usporiti i tinjajuće i plamteće gorenje usporavanjem porasta temperature i smanjivanjem isparavanja zapaljivih plinova nastalih pirolizom te sprečavanjem pristupa kisika. Natrijevi silikati i sustavi koji tvore pjenasti karbonizirani sloj primjeri su takvih materijala.

5.1.3. Mijenjanje toplinskih svojstava proizvoda od drva

5.1.3 Changing thermal properties of wood products

Svojstva drvnih proizvoda kao što su gustoća, specifična toplina i toplinska vodljivost utječu na spo-

sobnost zapaljenja i širenje vatre. Najlakši način da drvo učinimo teže gorivim bio bi da ga navlažimo. To bi imalo dva fizička učinka: prvi je to da bi zagrijavanje i isparavanje vode trošilo toplinu (voda ima veću specifičnu toplinu od suhog drva), a drugi je da voda isparavanjem s površine smanjuje gorivost mješavine zraka i plinova nastalih pirolizom. Tehnička rješenja za usporavanje gorenja drva na tom načelu temelje se na dodatku sredstava koja imaju visoku toplinsku inerciju i sposobnost difundiranja u materijal, čime se odgađa zagrijavanje proizvoda jer je povećanje temperature sporije i toplina se odvodi od površine (Hakkarinen i sur., 2005). Browne je (1958) obrađivao drvo metalnom legurom točke taljenja 105 °C i ustanovio da pri zagrijavanju temperatura u metalom obrađenom drvu raste sporije nego u neobrađenom drvu, sve do točke taljenja metala, a da je nakon te točke porast temperature jednak i za obrađeno i za neobrađeno drvo.

5.1.4. Smanjenje gorenja razrjeđivanjem plinova nastalih pirolizom

5.1.4 Reducing combustion by diluting pyrolysis gases

Plinovi izgaranja nastali tijekom pirolize mogu biti razrijeđeni plinovima koje otpuštaju usporivači gorenja. Oni mogu otpuštati vodenu paru, ugljikov dioksid ili druge negorive plinove. Primjer usporivača gorenja koji otpušta vodenu paru upravo ispod temperature toplinske razgradnje jest aluminijev hidroksid. Kemikalije poput dicijandiamida i uree oslobađaju veliku količinu negorivih plinova na temperaturama nižim od onih na kojima počinju reakcije pirolize. Kemikalije poput boraksa također oslobađaju veliku količinu vodene pare (Rowell i LeVan-Green, 2005).

Tablica 4. Sredstva za promjenu tijeka pirolize drva (Hakkarainen i sur., 2005)

Table 4 Substances used for changing wood pyrolysis (Hakkarainen et al, 2005)

Spojevi fosfora <i>Phosphorous compounds</i>	Spojevi bora <i>Boron compounds</i>	Kombinacije koje se slabije ispiru <i>Combinations aiming at e.g. reduction of washout</i>
ortofosforna kiselina <i>Orthophosphorous acid</i>	borna kiselina <i>Boric acid</i>	gvanilurea fosfat + borna kiselina (težinski omjer 70:30) <i>Guanylurea phosphate + boric acid (weight ratio 70:30)</i>
amonijev hidrogenfosfat <i>Ammonium hydrogen phosphate</i>	metaborna kiselina <i>Metaboric acid</i>	urea + dicijandiamid + formaldehid + fosforna kiselina <i>Urea + dicyandiamide + formaldehyde + phosphoric acid</i>
amonijev dihidrogenfosfat <i>Ammonium dihydrogen phosphate</i>	borov oksid <i>Boroxide</i>	melamin + dicijandiamid + formaldehid + fosforna kiselina <i>Melamine + dicyandiamide + formaldehyde + phosphoric acid</i>
amonijevi polifosfati <i>Ammonium polyphosphate</i>	natrijev tetraborat X-hidrat <i>Sodium tetraborate X-hydrate</i>	
poli(amonijev polifosfat) <i>Poly(ammonium polyphosphate)</i>	boraks <i>Borax</i>	
gvanidin fosfat <i>Guanidine phosphate</i>	natrijev borat + borna kiselina <i>Sodium borate + boric acid</i>	
gvanilurea fosfat <i>Guanylurea phosphate</i>	boraks + borna kiselina <i>Borax + boric acid</i>	
melamin fosfat <i>Melamine phosphate</i>		
fosfonati <i>Phosphonates</i>		

5.1.5. Smanjenje gorenja prekidanjem lančane reakcije

5.1.5 Reducing combustion by inhibiting chain reactions

Neki usporivači gorenja djeluju u plinovitoj fazi gorenja sprečavajući lančane reakcije. Halogenirani spojevi primjer takvih sredstava i uvelike se upotrebljavaju u industriji plastike. Aktivnost halogeniranih spojeva temelji se na mehanizmu stvaranja slobodnih radikala. Na visokim temperaturama oni oslobađaju hidride koji reagiraju s hidroksilnim radikalima nastalima za vrijeme gorenja i s atomima aktiviranih vodika stvarajući negorive plinove koji guše vatru.

Djelotvornost halogenih spojeva ovisi o sposobnosti oslobađanja hidrida na temperaturi razgradnje materijala, a ovisno o sklonosti reakciji sa slobodnim radikalima klasificirani su na sljedeći način (Giúdice, 1992; Russel i sur., 2004): I > Br > Cl > F.

Spojevi joda zbog visoke se cijene rijetko upotrebljavaju, dok su spojevi fluora slabe djelotvornosti. Najviše se rabe spojevi klora i broma. Spojevi broma djelotvorniji su nego spojevi klora. Aromatski halogeni spojevi djelotvorniji su od alifatskih (Giúdice, 1992). Halogeni spojevi u drvnim proizvodima mogu usporiti plinovitu fazu izgaranja, ali nisu aktivni u krutoj fazi i ne sprečavaju kasnije žarenje. Zbog ekoloških razloga u drvnim ih proizvodima treba izbjegavati.

5.2. Sustavi nanošenja

5.2 Applying systems

Prema načinu nanošenja, materijali za usporavanje gorenja drva mogu se podijeliti na prekrivne (premazi, prevlake; engl. *coating*) i na one koji se impregniraju u drvo ili ugrađuju u kompozitne drvene proizvode

(White i Dietenberger, 1999; Rusell i sur., 2004). 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.

5.2.1. Prekrivni materijali za usporavanje gorenja drva

5.2.1 Fire retardant wood coatings

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 dalje mogu podijeliti na pasivne i na kemijski reaktivne, upjenjujuće sustave. Pasivni izolacijski sustavi sadržavaju negorive mineralne aditive kao što su liskun ili perlit. Kemijski reaktivni upjenjujući sustavi sadržavaju kemijske spojeve koji pri visokim temperaturama reagiraju tako da stvaraju pjenasti karbonizirani, izolirajući sloj (engl. *intumescent*) koji štiti podlogu. Pod utjecajem topline upjenjujući se premazi (engl. *intumescent coatings*) šire (bubre) i volumen im se povećava i do 200 puta, čime stvaraju debeli karbonizirani sloj koji štiti površinu od naglog povećanja temperature i dotičaja s kisikom (Russell i sur., 2004). Drugim riječima, stvaraju toplinsku pregradu između topline i goriva. 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. Upjenjujući sustavi mogu biti na bazi vode ili na bazi organskih otapala i obično se sastoje od temeljnoga (engl. *primer*), osnovnoga i završnog sloja premaza (Schwarz, 2003). Osim smole ili veziva, ti premazi sadržavaju još petnaestak drugih sastojaka (Challener, 2007).

Svaki upjenjujući premaz koji usporava gorenje sastoji se od veziva, spoja bogatoga ugljikom, spoja koji stvara pjenu, dehidratacijskog sredstva i katalizatora esterifikacije (Wladyka-Przybylak i Kozłowski, 1999; Garcia i sur., 2002). Kao vezivo najčešće se upotrebljavaju amino-formaldehidne, polivinilne i akrilne smole (Russell i sur., 2004). Wladyka-Przybylak i Kozłowski (1999) ispitivali su upjenjujuće premaze za drvo na bazi amino smola s različitim sastojcima i ustanovili da je sa stajališta usporavanja gorenja borovine i izoliranja topline najdjelotvorniji premaz bio onaj sastavljen od uree, dicianidamida, monoamonijeva fosfata i dekstrina.

Spojevi koji se najčešće rabe u upjenjujućim premazima za drvo jesu pentaeritritol i dekstrin kao izvori ugljika, urea i dicianidamid kao materijali koji stvaraju pjenu i monoamonijev fosfat kao kiselinsko dehidratacijsko sredstvo i katalizator esterifikacije (Wladyka-Przybylak i Kozłowski, 1999).

Dobar pregled sastojaka upjenjujućih premaza dali su Kozłowski i sur., 2007. Mehanizam intumescencije, odnosno kemijskog procesa u kojemu se pod utjecajem topline kruta tvar pretvara u ekspaniranu pjenu, obično se skraćeno opisuje ovako: najprije se razgrađuje dehidratacijsko sredstvo (kiseli izvor) i nastaje mineralna kiselina koja sudjeluje u dehidraciji karbonizirajuće komponente i stvaranju pougljenjenog sloja, a na kraju se razgrađuje pjenilo i dobivaju plinovi koji uzrokuju bubrenje pougljenjenog sloja i stvaranje izolirajućega zaštitnog sloja (Jiminez i sur., 2006).

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, S. i sur. (2005) ističu važnost reoloških svojstava veziva na učinkovitost upjenjujućih premaza, posebno u reakcijama s amonijevim polifosfatom.

Upjenjujući premazi obično se nanose u količini oko 500g/m², što odgovara debljini od nekoliko stotina mikrometara, imaju malu masu i lako se nanose. Nedostaci su im stvaranje pukotina, podložnost abraziji i trošenju te visoka higroskopnost pa se ne preporučuju za upotrebu u vanjskim uvjetima. Najviše se primjenju za obradu stropnih i zidnih obloga na kojima nema mehaničkih opterećenja (Roßkopf, 2003).

Nova vrsta upjenjujućih premaza su oni koji sadržavaju ekspanirajući grafit i fizičkim putem usporavaju gorenje (Hao i Chow, 2003). Ekspanirajući grafit nova je generacija aditiva koji usporavaju gorenje različitih

materijala, posebno poliuretana (Duquesne i sur., 2001, Duquesne i sur., 2002, Duquesne i sur., 2003). 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. Li i sur. (2007) ustanovili su da se modifikacijom upjenjujućih premaza ekspanirajućim grafitom i molibdenovim disilicidom postiže njihov sinergistički učinak i poboljšavaju protupožarna svojstva premaza. Grexa i sur. (2003) ustanovili su da se ekspanirajući grafit može uspješno upotrebljavati kao usporivač gorenja ploča iverica. Liu i Zhu (1999) formulirali su premaz s ekspanirajućim grafitom, specijalno namijenjen lignoceluloznim materijalima koji se može rabiti u unutrašnjim prostorima, ali i u vanjskim uvjetima jer se ne ispiru. U posljednje se vrijeme intenzivno radi na razvoju upjenjujućih (intumescentnih) premaza za vanjsku primjenu. Oni su najčešće na bazi vinilnih i epoksidnih smola. Pritom treba paziti da imaju prihvatljivu cijenu, da osiguravaju traženi stupanj zaštite od požara, da su postojani na vanjske utjecaje i da se lako nanose. Sve te zahtjeve nije lako uskladiti. Na tržištu nema mnogo proizvoda specijalno razvijenih za obradu drva. Garcia i sur., WKI (Wilhelm-Klauditz-Institute), zajedno s ICT-om (Institute for Chemical Technology), rade na projektu razvoja novih, tzv. pametnih premaza za drvo (engl. *smart coatings*) i drvnih materijala poboljšane vatrootpornosti koji u karboniziranom izolirajućem sloju stvaraju keramičku strukturu (Simon i Kruse, 2004; Kruse i sur., 2006).

Ablacijski premazi (engl. *ablative coatings*) 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 (Roggon, 2008). Osim toga, nakon završetka kemijskih i fizikalnih procesa na površini ostaje porozni, anorganski, negorivi sloj koji dodatno djeluje toplinski izolirajuće. 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 (<http://composite.about.com/library/glossary/a/bldef-a14.htm>).

U ablacijskim negorivim premazima (engl. *non-flammable ablative coating*) 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 (Giúdice, 1992). Na visokim temperaturama stvaraju se antimonovi halidi koji djeluju u kondenzatnoj i plinovitoj fazi (Wade i sur., 2001). U kondenzatnoj fazi stvara se pougljenjeni sloj, čime se površina drva štiti od direktne izloženosti vatri. U plinovitoj se fazi prekida nastajanje slobodnih radikala stvaranjem halogenih radikala.

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 najčešće na osnovi epoksidnih, kloriniranih alkidnih, poliuretanskih ili vinilnih smola. Rabe se kao unutarnji i kao vanjski premazi u različitim tonovima boja. Wade i sur. (2001) i White (1983) koristili su se tim premazima u svojim istraživanjima, a osim njihovih radova, malo je podataka u literaturi o uporabi tih premaza na drvu. Ablacijski se premazi mogu i kombinirati s premazima koji stvaraju pjenasti karbonizirani sloj (engl. *ablative-intumescent system*) i na taj se način može znatno poboljšati požarna otpornost drva kao konstrukcijskog materijala (Raeovski i Vitaly, 1993).

5.2.2. Impregnacijski materijali za usporavanje gorenja

5.2.2 Fire retardants for wood impregnation

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 usporivači gorenja za drvene proizvode u interijeru, i njihova su svojstva poznata dulje od 50 godina (White i Dietenberger, 1999). Najčešće se upotrebljavaju monoamonijev i 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. Neke soli mogu apsorbirati vlagu i uzrokovati razgradnju gljivama, stvaranje plijesni, koroziju metalnih elemenata za spajanje (White i Sweet, 1992; Östman i sur., 2001). Ustanovljeno je i da te kemikalije smanjuju čvrstoću drva (LeVan i Winandy, 1990; Bednarek i Kaliszuk-Wieteka, 2007). 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 u drvo (najčešće su to mješavine uree, melamina, dicijandiamida, fosforne kiseline i formaldehida) te cijepljene polimere (graft polimere), koji se kao usporivači gorenja izravno vežu na celulozu (White i Dietenberger, 1999). Na tržištu postoji nekoliko komercijalnih materijala za usporavanje gorenja drva namijenjenoga vanjskoj primjeni, no stalno se istražuju novi postupci i materi-

Tablica 5. Zahtjevi za razredbu drvnih proizvoda obrađenih usporivačima gorenja u grupe prema trajnosti obrade i upotrebi (prema NT FIRE 054)

Table 5 Requirements for durability of reaction to fire performance (DRF) classes of fire retardant wood products in different end uses (NT FIRE 054)

Razred trajnosti <i>DRF class</i>	Postojeći propu- požarni zahtjevi <i>Existing fire requirements</i>	Dodatni zahtjevi s obzirom na različitu primjenu proizvoda obrađenih usporivačima gorenja <i>Additional performance requirements in different end use of fire retardant wood products</i>		
	očekivana primjena <i>Intended use</i>	razred ponašanja u požaru, početni (prema EN 13501-1) <i>Reaction to fire class</i>	higroskopna svojstva <i>hygroscopic properties</i>	ponašanje u požaru nakon izlaganja vremenskim utjecajima <i>Reaction to fire performance after weathering</i>
0	kratkotrajno <i>Short term</i>	važeci razred <i>Relevant fire class</i>	-	-
INT	unutrašnja primjena <i>Interior application</i>	važeci razred <i>Relevant fire class</i>	- sadržaj vode <30% - na površini nema vidljivih soli ni izlučivanja tekućina - <i>Moisture content <30%</i> - <i>No visible salt at surface and no exudation of liquid</i>	-
EXT	vanjska primjena <i>Exterior application</i>	važeci razred <i>Relevant fire class</i>	- sadržaj vode <30% - na površini nema vidljivih soli ni izlučivanja tekućina - <i>Moisture content <30%</i> - <i>No visible salt at surface and no exudation of liquid</i>	zadržano ponašanje u požaru nakon: - ubrzanog starenja - prirodnog izlaganja ili neke druge preporučene metode starenja <i>Maintained reaction to fire performance after</i> - <i>Accelerated ageing or</i> - <i>Natural weathering or</i> - <i>Other referenced ageing method</i>

jali povećane trajnosti. Katović i sur., (2005) 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.

5.3. Izbor usporivača gorenja

5.3 Choice of fire retardants

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 (Nordtest Fire 054).

U tablici 5. prikazani su zahtjevi za razrede trajnosti drvnih proizvoda obrađenih usporivačima gorenja drva u unutrašnjim i vanjskim prostorima.

Kad bi takva ili slična razredba postojala u europskim normama, to bi uvelike povećalo pouzdanost drvnih proizvoda obrađenih usporivačima gorenja. Pri izboru usporivača gorenja za drvo svakako bi se trebala voditi briga o vrsti drvene 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, naravno, poštovati i ekološke propise i cijene. Ako su korektno nanесeni, usporivači gorenja mogu dati dodatnu vrijednost drvnim proizvodima i proširiti upotrebu drva kao prirodna građevinskog materijala.

6. ZAKLJUČAK 6 CONCLUSION

Želju da se upotreba drva i drvnih proizvoda proširi u graditeljstvu često ograničavaju sigurnosni protupožarni propisi. Pravilan izbor i obrada drva materijalima koji smanjuju njegovu gorivost može zadovoljiti građevinske propise i povećati upotrebu drva kad postoji potreba za većom protupožarnom sigurnosti. Usporivači gorenja drva mogu se ugraditi u drvene kompozite za vrijeme proizvodnje, mogu se tlačno impregnirati u drvo ili drvene ploče nakon proizvodnje ili se mogu nanositi kao površinski premazi na drvene proizvode nakon postavljanja. Tehnološki napredak u formulacijama koje su manje higroskopske i otporne na ispiranje te poboljšanja u razvoju upjenjujućih premaza za drvo omogućuju sigurnu upotrebu drva i drvnih proizvoda u unutarnjoj i vanjskoj primjeni u graditeljstvu.

7. LITERATURA 7 REFERENCES

1. Babrauskas, V. 2001: Ignition of wood: A review of the state of the art, pp.71-88. In: Interflam 2001, Interscience

Communication Ltd, London 2001.

http://www.doctorfire.com/wood_ign.pdf (3.12.2008)

2. Bednarek, Z.; Kaliszuk-Wietecha, A. 2007: Analysis of the fire-protection impregnation influence on wood strength. *Journal of civil engineering and management* 23(2):79-85.
3. Browne, F.L. 1958: Theories of combustion of wood and its control. U.S. For. Serv. Rept. No. 2136 <http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplr/fplr2136.pdf>-Browne (10.12.2008)
4. Challener, C. 2007: Fire safety with specialty coatings. *JCT CoatingsTech* 4(9):78-84.
5. Duquesne, S.; Le Bras, M.; Bourbigot, S.; Delobel, R.; Camino, G.; Eling, B.; Lindsay, C.; Roels, T. 2001: Thermal degradation of polyurethane and polyurethane/expandable graphite coatings. *Polymer degradation and stability* 74:493-499.
6. Duquesne, S.; Delobel, R.; Le Bras, M.; Camino, G. 2002: A comparative study of the mechanism of action of ammonium polyphosphate and expandable graphite in polyurethane. *Polymer degradation and stability* 77: 333-344.
7. Duquesne, S., Le Bras, M.; Bourbigot, S.; Delobel, R.; Vezin, H.; Camino, G.; Eling, B.; Lindsay, C.; Roels, T. 2003: Expandable graphite: a fire retardant additive for polyurethane coatings.
8. Duquesne, S.; Magnet, S.; Jama, C.; Delobel, R. 2005: Thermoplastic resin for thin film intumescent coatings - towards a better understanding of their effect on intumescence efficiency. *Polymer Degradation and Stability* 88 (1): 63-69
9. Van Esch, G.J. 1997: Flame retardants: A general introduction, World Health Organization Geneva, 1997: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc192.htm> (8.12.2008)
10. Garcia, D.; Tortosa, E.; Mans, V.; Futterer, T.; Nägerl, H.-D. 2002: A new approach to intumescent clear varnish in wood fire protection. Third international Woodcoating congress. Paper 24. The Paint Research Association, Teddington, UK.
11. Giúdice, C.A. 1992: Fire retardant paints. EuroCoat 5.
12. Grexa, O.; Poutch, F.; Manikova, D.; Martvonova, H.; Bartekova, A. 2003: Intumescence in fire retardancy of lignocellulosic panels. *Polymer degradation and stability* 82:373-377.
13. Hakkarainen, T.; Mikkola, E.; Östman, B.; Tsanaridis, L.; Brumer, H.; Piispanen, P. 2005: Innovative eco-efficient high fire performance wood products for demanding applications. <http://virtual.vtt.fi/virtual/innofirewood/stateofheart/database/database.html> (5.12.2008)
14. Hao, J.; Chow, W.K. 2003: A brief review of intumescent fire retardant coatings. *Architectural science review* 46:89-96.
15. Hietaniemi, J. 2005: A Probabilistic Approach to Wood Charring Rate. VTT, Espoo. 53 p.VTT Working Papers: 31. ISBN 951-38-6583-5 <http://www.vtt.fi/inf/pdf/workingpapers/2005/W31.pdf> (3.12.2008)
16. Janović, Z. 2008: Bromirana usporavala gorenja u plastici. *Polimeri* 29(2):112-113.
17. Jiminez, M.; Duquesne, S.; Bourbigot, S. 2006: Intumescent fire protective coating: Toward a better understanding of their mechanism of action. *Thermochemica Acta* 449:16-26.
18. Katović, D.; Bischof Vukušić, S.; Flinčec Grgac, S.; Trajković, J.; Jirouš-Rajković, V. 2005: Organophosphorus compounds for fire retardancy of wood. *Wood Research* 50(2):59-65.

19. Kawamoto, H.; Murayama, M.; Saka, S. 2003: Pyrolysis behavior of levoglucosan as an intermediate in cellulose pyrolysis: polymerization into polysaccharide as a key reaction to carbonized product formation. *Journal of Wood Science* 49(5):469-473
20. Kozłowski, R.; Wesolek, D.; Władyka-Przybylak, M.; Duquesne, S.; Vannier, A.; Bourbigot, S.; Delobel R. 2007: Intumescent Flame-Retardant Treatments for Flexible Barriers in Multifunctional Barriers for Flexible Structure Textile, Leather and Paper, Springer Berlin Heidelberg 2007 <http://www.springerlink.com/content/h7576x152751p076/fulltext.pdf> (5.12.2008)
21. Kruse, D.; Simon, S.; Kampmeier, B.; Derr, L.; Gatzke, A. 2006: High performance fire protection coatings-Development, qualification, application. Fifth international Woodcoating congress. Enhancing service life. Paper 14. 17-18 October, 2006. The Paint Research Association, Teddington, UK.
22. LeVan, S., 1984: Chemistry of Fire Retardancy. In: Rowell, R.M. (Ed.) *The chemistry of solid wood*. Advances in chemistry series, number 207. Washington, DC: American chemical society. Chapter 14:531-574. <http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf1984/levan84a.pdf> (10.12.2008)
23. LeVan, S.; Winandy, J.E. 1990: Effects Of Fire Retardant Treatments On Wood Strength: A Review. *Wood and Fiber Science* 1990: 22(1):113-31.
24. Li, G.; Liang, G.; He, T.; Yang, Q.; Song, X. 2007: Effects of EG and MoSi₂ on thermal degradation of intumescent coating. *Polymer degradation and stability* 92:569-579.
25. Liu, F., Zhu, W. 1999: Fire retardant intumescent coating for lignocellulosic materials. US Patent 5968669. <http://www.patentstorm.us/patents/5968669/fulltext.html> (10.12.2008)
26. Marney, D.C.O.; Russell, L.J.; Humphrey, D.G. 2005: Fire retardants for outdoor timber applications – A literature review.
27. Östman, B.; Voss, A.; Hughes, A.; Hovde, P.J.; Grexa, O. 2001: Durability of fire retardant treated wood products at humid and exterior conditions review of literature, *Fire and materials* 25 (3):95-104.
28. Östman, B.A.-L.; Mikkola, E. 2006: European classes for the reaction to fire performance of wood products. *Holz als Roh-und Werkstoff* 64: 327-337.
29. Raevsky, V. 1993: Ablative-intumescent system. US Patent 5206088.
30. Roggon, B. 2008: Wenn'n's brennt Farbe schützt. *Applica* 4:9-11.
31. Roßkopf, W. 2003: Die durchs Feuer gehen. *Der Maler und Lackierermeister* 9:12-15.
32. Rowell, R.; LeVan-Green, S. 2005: Thermal Properties. In: *Handbook of wood chemistry and wood composites*. http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf2005/fpl_2005_rowell003.pdf (10.12.2008)
33. 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. http://www.fwprdc.org.au/content/pdfs/new%20pdfs/PN04.2007_fire_ret_literature_review_Final.pdf (10.12.2008)
34. Schwarz, R. 2003: Coatings that can save lives: Intumescent coatings technology can be the next line of defense against one of Mother Nature's most lethal weapons. *Coating World*, Nov 2003 http://findarticles.com/p/articles/mi_hb053/is_11_8/ai_n29044423 (8.12.2008)
35. Simon, S.; Krus, D. 2004: High performance fire retardant coatings. Fourth international Woodcoating congress. Developments for a sustainable future. 25-27 October, 2004. Paper 23. The Paint Research Association, Teddington, UK.
36. 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.
37. White, R.H. 1983: Use of coating to improve fire resistance of wood. *Fire Resistive coatings: The need for standards*, ASZM STP 826, Morris Lief and F.M. Stumpf, Eds., American society for testing materials, 1983. pp. 24-39
38. White, R.H.; Sweet, M.S. 1992: Flame retardancy of wood: present status, recent problems and future fields. In: Lewin, Menachem, ed. *Recent advances in flame retardancy of polymeric materials: Proceedings of 3rd annual BCC conference on flame retardance 1992*, May 19-21, Stamford, CT.
39. White, R.H., Dietenberg, M.A. 1999: *Wood Handbook Wood as an engineering material*. General Technical Report 113. Chapter 17. <http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf2001/white01a.pdf> (10.12.2008)
40. White, R.H.; Dietenberg, M.A. 2001: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier Science Ltd. pp. 9712-9716.
41. Władyka-Przybylak, M.; Kozłowski, R. 1999: The thermal characteristics of different intumescent coatings. *Fire and Materials* 23: 33-43.
42. Council Directive 89/106/EEC: <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/site/en/consleg/1989/L/01989L0106-20031120-en.pdf> (5.12.2008)
43. Commission Decision (2000/147/EC) http://www.ctsc.be/homepage/download.cfm?dtype=na_fire_&doc=ec_dec_200-147_reactionen.pdf&lang=fr (5.12.2008)
44. NT Fire 054 <http://www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/60524netfire0541.pdf> (5.12.2008)
45. <http://composite.about.com/library/glossary/a/bldef-a14.htm> (3.12.2008)
46. <http://www.fireretard.com/main> (3.12.2008)

Corresponding address:

Professor VLATKA JIROUŠ-RAJKOVIĆ, PhD
 Department of furniture and products of wood
 Faculty of Forestry
 University of Zagreb
 Svetošimunska 25, p.p. 422
 HR-10002 Zagreb, Croatia
 e-mail: jirous@sumfak.hr