

Utjecaj kemijske obrade drvene vune na zapaljivost drvo-cementnog kompozita

Dragčević, Valentina

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:125037>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-12**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Valentina Dragčević

UTJECAJ KEMIJSKE OBRADE DRVENE VUNE NA ZAPALJIVOST DRVO-
CEMENTNOG KOMPOZITA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Članovi ispitnog povjerenstva: 1. prof. dr. sc. Juraj Šipušić
2. prof. dr. sc. Jelena Macan
3. prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, rujan 2018.

Zahvaljujem mentoru, prof. dr. sc. Jurju Šipušiću na predloženoj temi, pomoći, znanju i smjernicama iskazanim prilikom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem također asistentu Filipu Brlekoviću na pomoći i idejama pruženim prilikom provođenja eksperimentalnog dijela ovog rada.

Najveću zahvalu zaslužuju moja obitelj, prijatelji i svi ostali koji su mi pružali podršku prilikom uspona i padova koje mi je život donio, ali i vjerovali u mene ne samo u vrijeme uspona, već i za vrijeme padova.

Utjecaj kemijske obrade drvene vune na zapaljivost drvo-cementnog kompozita

SAŽETAK

Drvo i cement materijali su koji prednjače svojom upotrebom kao građevinski materijali. Oba materijala poznata su od davnina. Spoje li se ta dva materijala u kompozit, dobiva se novi materijal, manje mase zbog relativno niske gustoće, ali jako dobrih mehaničkih i izolacijskih svojstava. Drvo je materijal visoke kalorijske vrijednosti, ali i s velikim potencijalom zapaljivosti, gorenja i stvaranja požara. Kako bi se i dalje mogao primjenjivati kao građevni materijal, potrebno ga je zaštititi kako bi se požarna svojstva mogla lakše kontrolirati, ali i minimalizirati. Drvo se može zaštititi različitim usporivačima gorenja, koje najčešće čine anorganske soli. Glavni cilj ovog rada bio je pomoću nekog kemijskog spoja zaštititi drvo tako da taj spoj čini film koji bi otežao pristup kisika samom drvetu, a bez kisika gorenje nije moguće. Tako je kao usporivač gorenja drveta korišten aluminijev fosfat, dobiven iz otopine aluminijev sulfata-18-hidrata u koncentracijama od 20, 10 i 5 % i 9 %-tne otopine di-amonijevog hidrogen fosfata. Kako bi se formirao sloj aluminijevog fosfata na drvetu, uzorci drvene vune duljine 10 cm umakani su u otopinu aluminijevog sulfata-18-hidrata i nakon toga kapani otopinom amonijevog hidrogen fosfata i nakon toga sušeni. Postupci su ponavljani u jednom ili dva ciklusa. Jedan ciklus trajao je približno 5 minuta. Najbolje rezultate dali su uzorci koji su tretirani 5 %-tnom otopinom u dva ciklusa. Ispitivanja gorivosti provedena su u aparaturi prilagođenoj uzorcima drvene vune i laboratorijskim uvjetima. Prilikom ispitivanja korišteni su termoparovi za mjerenje temperatura koje se postižu prilikom gorenja. Uzorci su vagani prije i nakon gorenja te analizirani optičkim, stereo i SEM mikroskopima. U kalorimetru je provedeno ispitavanje utjecaja aluminijevog fosfata na proces hidratacije cementa. Provedena je i FTIR analiza pojedinih uzoraka kako bi se utvrdilo koji se kemijski spojevi nalaze na tretiranim uzorcima drvene vune.

Ključne riječi: drvo, cement, drvo-cement kompozit, gorenje, usporivači gorenja, aluminijev fosfat

Influence of chemical treatment of wood wool on wood-cement composite flammability

ABSTRACT

Wood and cement are widely used building materials. Both are known since ancient times. Relatively new type of building material is wood-cement composite. This new material has lower density and very good mechanical and isolation properties. Wood is material with very high calorific value and it has great flammability potential, it easy burns and makes fire. To keep using it as building material, wood needs to be protected so that fire properties could easily be controlled and minimized. Wood can be protected with different fire retardants that are mostly inorganic salts. Main aim of this investigation was to protect wood with thin layer of certain chemical compound that increases resistance to oxygen diffusion and cesases fire spread. As fire retardant was used aluminium phosphate that was obtained by precipitation of solution of aluminium sulfate-18-hydrate, in concentrations of 20, 10 and 5 % and 9 % solution of di-ammonium hydrogen phosphate. In order to make protective layer of aluminium phosphate on wood, wood wool samples were dipped in solution of aluminium sulfate-18-hydrate and then sprayed with di-ammonium hydrogen phosphate solution and dried. Treatment was repeated in one or two cycles. One cycle lasted for nearly 5 minutes. The best results gave samples that were treated with 5 % solution of aluminium sulfate-18-hydrate, and treated in two cycles. Examination of burning was made in apparatus that is suited for wood wool samples and laboratory conditions. Temperatures achieved during trial burning were measured by K-type thermocouples. Samples were weighted before and after burning and analyzed with optical, stereo and scanning electron microscope (SEM). Influence of aluminium phosphate on cement hydration was tested in laboratory calorimeter. FTIR analysis was also made on some samples to determine chemical compound on treated wood wool samples.

Keywords: *wood, cement, wood-cement composite, burning, fire retardant, aluminium phosphate*

Sadržaj

1.	UVOD.....	1
2.	OPĆI DIO.....	2
2.1.	DRVO.....	2
2.2.	CEMENT.....	4
2.3.	DRVO-CEMENTNI KOMPOZIT.....	7
2.3.1.	SVOJSTVA.....	7
2.3.2.	POVIJEST.....	9
2.3.3.	PROIZVODNJA ¹⁴	10
2.4.	POŽAR.....	11
2.5.	GORENJE DRVETA.....	15
2.6.	USPORIVAČI GORENJA.....	17
2.6.1.	ALUMINIJEV FOSFAT.....	20
3.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	21
3.1.	MATERIJALI.....	21
3.1.1.	DULJINA I MASA DRVENE VUNE.....	21
3.1.2.	OTOPINA ZA IMPREGNIRANJE DRVENE VUNE.....	21
3.2.	PRIPREMA UZORAKA.....	21
3.2.1.	ISPITIVANJE UTJECAJA DULJINE NA GORENJE UZORAKA.....	21
3.2.2.	IMPREGNIRANJE UZORAKA DRVENE VUNE ALUMINIJEVIM FOSFATOM.....	22
3.3.	APARATURA.....	23
4.	REZULTATI I RASPRAVA.....	24
4.1.	DULJINA I MASA DRVENE VUNE.....	24
4.2.	ALUMINIJEV FOSFAT.....	25
4.3.	GORENJE UZORAKA.....	27
4.3.1.	UTJECAJ DULJINE UZORAKA DRVENE VUNE NA GORENJE.....	27
4.3.2.	GORENJE UZORAKA TRETIRANIH ALUMINIJEVIM FOSFATOM.....	28
4.4.	DRVENA VUNA I ALUMINIJEV FOSFAT.....	31
5.	ZAKLJUČAK.....	46
6.	LITERATURA.....	47
7.	PRILOZI.....	49
8.	ŽIVOTOPIS.....	63

1. UVOD

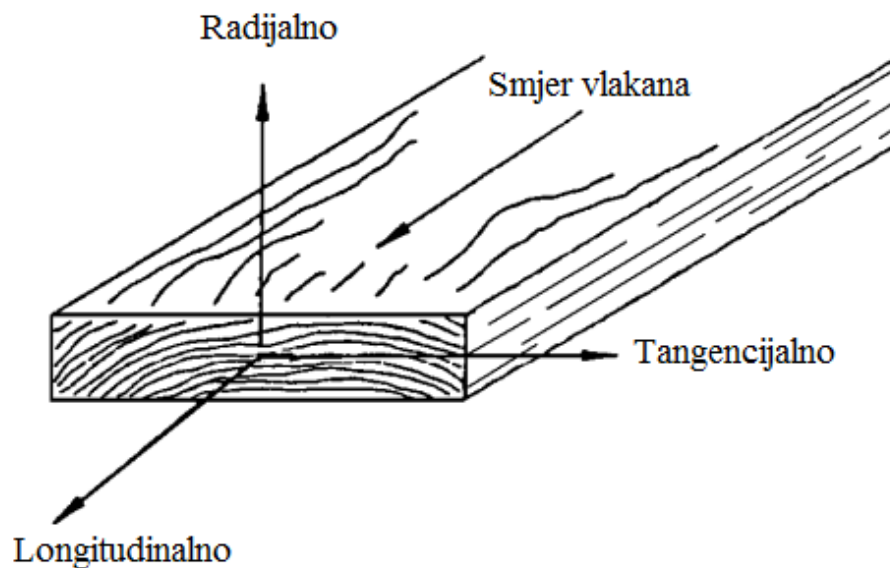
Godine sa sobom donose razvoj na svim poljima pa tako i u građevinarstvu. Iz godine u godinu teži se razvoju nekih novih materijala ili poboljšanju svojstava već postojećih. Drvo-cementi kompoziti nisu materijali nove vrste jer se upotrebljavaju već dugi niz godina, ali se već godinama radi na poboljšanju svojstava. Drvo je velike kalorijske vrijednosti i podložno gorenju, a ukoliko gorenje prijeđe granice kontroliranog u nekontrolirano, dolazi do požara koji može opasno štetiti ljudskom zdravlju, ne samo stvaranjem opekotina, već i stvaranjem dima koji može sadržavati supstance u koncentracijama na koje ljudski organizam nije naviknut. Osim što može naštetiti ljudskom zdravlju, može i stvoriti velike ekonomske gubitke. Drvo je uz zapaljivost podložno i truljenju. Zbog svog sastava, pogodan je medij za razne mikroorganizme i insekte koji uzrokuju truljenje, odnosno propadanje samog drveta. Iz navedenih razloga teži se traženju spojeva koji bi dobro reagirali sa samim drvetom, koji bi mu smanjili zapaljivost, ali s druge strane da ne naruše mehanička svojstva i otežaju vezivanje, odnosno hidrataciju cementa u drvo-cementnom kompozitu. Pri tom treba u obzir uzeti i ekonomski aspekt, prednost imaju usporivači koji ne povisiju značajno cijenu gotovog proizvoda.

Kao usporivač gorenja, odnosno kao sredstvo za zaštitu drvene vune korišten je aluminijev fosfat nastao taloženjem na površini i u porama drvene vune. Ono što je mana drvene vune je način na koji ispitati njezina svojstva, u ovom slučaju gorivost i zapaljivost. U nekoliko pokušaja osmišljena je sama aparatura pomoću koje se ispitivala djelotvornost aluminijevog fosfata kao usporivača gorenja drvene vune. Aluminijev fosfat kao bijeli talog tvori na drvetu film, blokira pristup kisika i na taj način otežava gorenje.

2. OPĆI DIO

2.1. DRVO

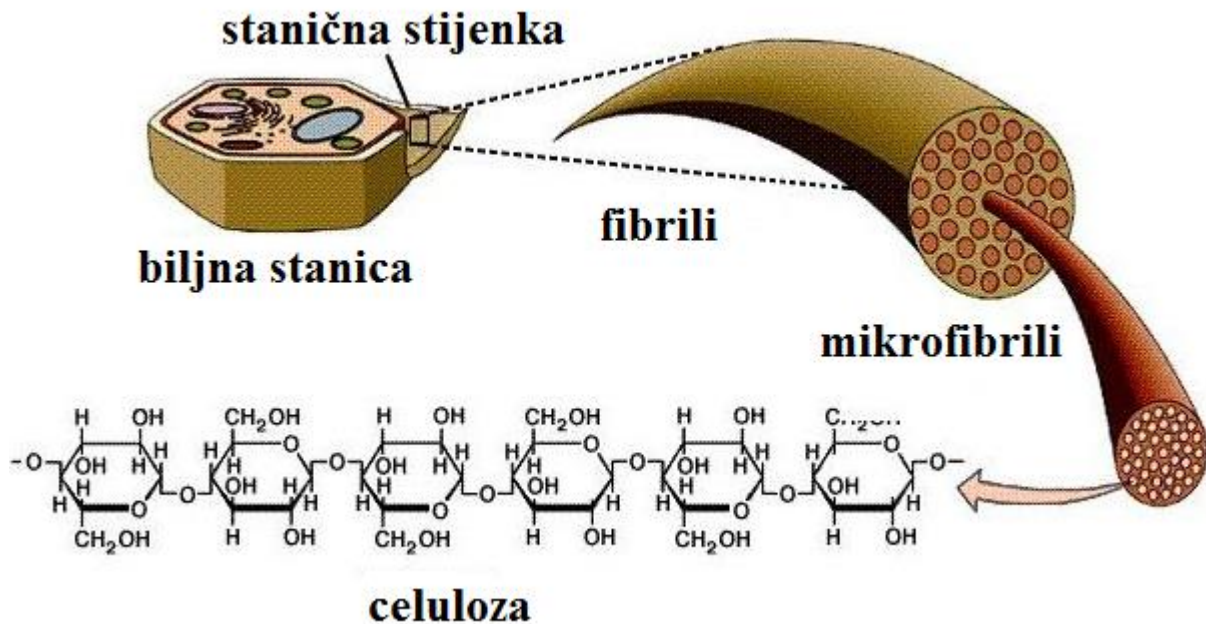
Drvo je materijal koji se od davnina uveliko koristi. Primjena drveta je raznolika, a razlog leži u njegovim karakteristikama. Zbog velike kalorijske vrijednosti, a ujedno i male količine pepela, drvo se ponajprije koristi kao energent, odnosno gorivo. Između ostalih povoljnih karakteristika, drvo ima i dobra mehanička svojstva pa se iz tog razloga uveliko koristi kao građevni materijal. Ono što je prednost drveta kao energenta je ujedno i mana kao građevnog materijala, a to je što lako gori i podržava gorenje. Nadalje, svojstva drveta ovise o smjeru, te je drvo primjer prirodnog anizotropnog materijala. S obzirom na ortotropiju, razlikujemo tri osi. Longitudinalna os, L paralelna je vlaknima; radijalna os, R normalna je s obzirom na rast godova te os T , koja je tangencijalna s obzirom na rast godova (slika 1.).¹



Slika 1. Ortotropija drva¹

Mehanička svojstva drva ovise o vrsti, građi, volumnoj težini, smjeru vlakana, sadržaju vode, trajanju opterećenja, temperaturi i vremenu uporabe.² Među nabrojanim, mehanička svojstva jako ovise o udjelu vlage. Općenito vrijedi pravilo da se čvrstoća, tvrdoća i krutost smanjuju kako raste udio vlage u drvetu. Važno je uzeti u obzir i smjer opterećenja.

Budući da je drvo ortotropno, ortotropna su i njegova mehanička svojstva. Opterećenja u drvu prenose celulozni mikrofibrili (slika 2.). Vlačna čvrstoća u longitudinalnom smjeru je gotovo dvostruke vrijednosti u odnosu na tlačnu čvrstoću. Pod tlačnim opterećenjem, vlakna se izvijaju i pucaju. Vlačna čvrstoća najmanja je okomito na smjer pružanja vlakana. Smično naprezanje pak ima najveće vrijednosti okomito na smjer pružanja vlakana. Ukoliko drvo nije homogeno, također ni struktura nije ujednačena pa se i mehanička svojstva mogu mijenjati.³



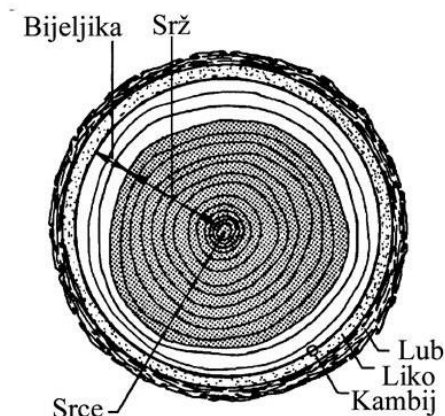
Slika 2. Struktura biljne stanice⁴

Kemijski sastav drva razlikuje se ovisno o kojoj se vrsti drveta radi, no općenito se drvo sastoji od približno 50% ugljika, 42% kisika, 6% vodika, 1% dušika te 1% ostalih elemenata, najčešće kalcij, kalij, natrij, magnezij, željezo i mangan te u manjim količinama sumpor, klor, silicij te fosfor.⁵

Drvo čine stanice. Stanice se sastoje od celuloze, lignina te hemiceluloze. Također se drvo može definirati i kao trodimenzionalni biopolimerni kompozit, koji se sastoji od umreženih i međusobno povezanih lanaca celuloze i hemiceluloze te lignina, s malim udjelom anorganskih tvari. Upravo mali udio anorganskih tvari je razlog malog postotka pepela prilikom gorenja drveta. Prema nekim izvorima⁶, postotak pepela iznosi od 0,43 do 1,82%, ovisno o vrsti drveta.

Celuloza je ugljikohidratni polimer, kemijske formule $(C_6H_{10}O_5)_n$, koji čini vlaknasti dio drveta te je u drvetu ima u udjelu od 50%. Kristalične je i amorfne strukture, a stupanj polimerizacije, n iznosi od 9000 do 10000 (i do 15000), dok je stupanj polimerizacije hemiceluloze 100-200. Udio lignina ovisi o tvrdoći drveta (petina do četvrtina kod tvrdog drveta te trećina kod mekih), a hemiceluloza čini preostali dio. Lignin je visokokompleksni, amorfni te uglavnom aromatski polimer. Hemiceluloza je također amorfne strukture. Uloga lignina je da djeluje kao adheziv vlakana. Podjela na tvrda i meka drva je glavna podjela drveta, no ta podjela nije vezana za samu tvrdoću ili mekoću drva već za udio lignina. Tvrda drva najčešće su ona kojima lišće pada svake jeseni (npr. bukva, breza, javor, hrast, tikovina, orah), dok su meka uglavnom crnogorična, koja zadržavaju iglice tijekom cijele godine (cedar, čempres, jela, bor, smreka).^{4,7,8}

Građa samog drveta prikazana je na slici 3. Kao neki od osnovnih dijelova drveta mogu se navesti srce, jezgra, bijeljika te kora. Srce drva je anatomska os stabla. Jezgra je dio drva koji je prošao fazu rasta, a funkcija jezgre je da nosi stablo. Bijeljika je dio drva koji još raste. Kod nekih vrsta, bijeljika se može upotrebljavati kao građa. Kora ima fiziološku i zaštitnu funkciju te se ne može koristiti kao građevni materijal. Dijelovi kore su lub, liko i kambij.⁹



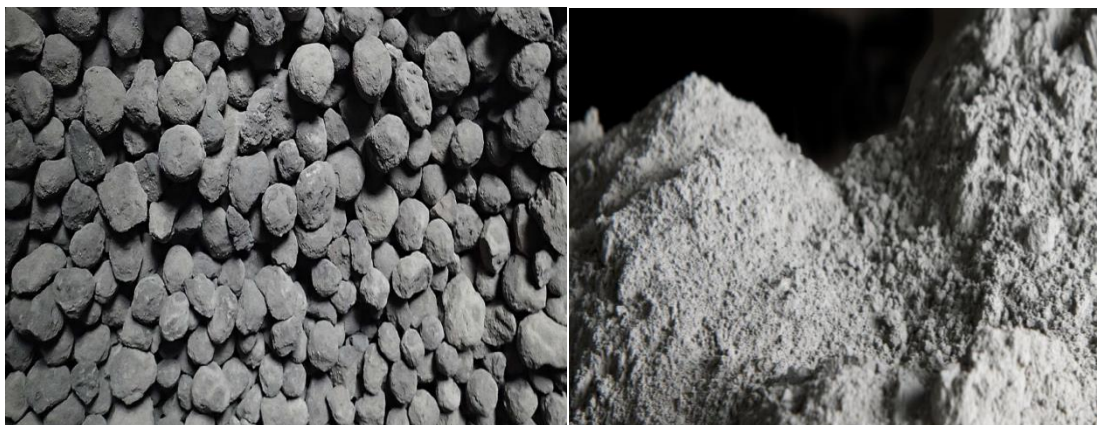
Slika 3. Dijelovi debla⁹

2.2. CEMENT

Cement je jedan od najučestalijih materijala koji se upotrebljava u građevinarstvu. Djeluje kao vezivo prirodnih ili umjetnih agregata za proizvodnju betona i mortova. Pod pojmom cement obuhvaćaju se sva veziva s hidrauličkim svojstvima, što znači da vežu i stvrđavaju u dodiru s vodom i reakcijom s vodom daju stabilne ili netopljive produkte, neovisno nalaze li

se na zraku ili pod vodom. Nehidraulička (zračna) veziva vežu i stvrdnjavaju djelovanjem vode na zraku, a pod vodom ne očvršćavaju i produkti reakcija topljivi su i nestabilni u vodi (glina, vapno i gips). Cement kad se pomiješa s vodom i agregatom čini beton. Prema mineralnom sastavu, cementi se dijele u silikatne i aluminatne. Kod silikatnih cemenata, glavni minerali klinkera su kalcijevi silikati, dok su kod aluminatnih kalcijevi aluminati. U podgrupe silikatnih cemenata spadaju čisti Portland cement, Portland cement s dodacima, pucolanski cement, metalurški cement, miješani cement te bijeli cement. Cementi niske topline hidratacije, sulfatno otporni cementi, bijeli cement te aluminatni cement su vrste cemenata posebne ili specijalne namjene. Od svih vrsta cementa najviše se upotrebljava Portland cement (cement opće namjene).

Proces proizvodnje uključuje eksploataciju mineralnih sirovina, pripremu mineralnih sirovina za proizvodnju klinkera, miješanje mineralnih sirovina i proizvodnja klinkera te mljevenje klinkera uz dodatak aditiva te pakiranje cementa. Eksploatacija mineralne sirovine daje materijal koji je širokog granulometrijskog sastava i nejednolikog kemijskog sastava. Kako bi se granulometrijski sastav prilagodio, materijal se drobi drobilicama u proizvodnom procesu tako da zrna budu u rasponu od 30 do 150 mm. U svrhu ujednačavanja kemijskog sastava, mineralna sirovina se predhomogenizira ili homogenizira. U slučaju nepovoljnog kemijskog sastava, odvija se predhomogenizacija na deponijima, a u slučaju povoljnog homogenizacija se odvija već pri utovaru i transportu. Homogenizirani i granulometrijski pripremljeni materijal čini ulazni materijal u proizvodnji cementa. Dalje se sirovine melju na veličinu zrna ispod 90 μm te doziraju i miješaju. Omjer sirovina ovisi o tome koja se vrsta cementa proizvodi. Ovako pripremljena mješavina zagrijava se na temperaturu od 1400 do 1500 $^{\circ}\text{C}$ te nastaje klinker. Granule klinkera veličine su 1-25 mm (slika 4. lijevo), koje se melju uz dodatak gipsa i ostalih sastojaka sve dok ostatak na situ od 90 μm bude sve nekoliko postotaka (slika 4. desno). Klinker nastaje pečenjem sirovina u rotacijskoj ili vertikalnoj peći. Rotacijska peć vrti se oko svoje osi što uzrokuje postupno gibanje materijala s višeg, hladnijeg kraja prema nižem, gdje se na kraju ispušta i naglo hladi. Kod vertikalne peći nije potrebno mljevenje sirovine, već samo drobljenje jer klinker nastaje sinteriranjem i taljenjem. Vertikalne peći koriste se za proizvodnju specijalnih vrsta cementa. Klinker čine ovi kemijski spojevi: kalcijevi silikati, kalcijevi aluminati i kalcijevi aluminoferiti (nabrojani minerali sadrže i druge elemente u količinama obično manjim od 5 %), te su najzastupljeniji minerali u klinkeru (navedeni su u tablici 1). Oksidi navedeni u tablici 1 ne postoje kao slobodni oksidi, već tvore minerale međusobnim spajanjem.¹⁰



Slika 4. Granule klinkera (lijevo)¹¹ i cement (desno)¹²

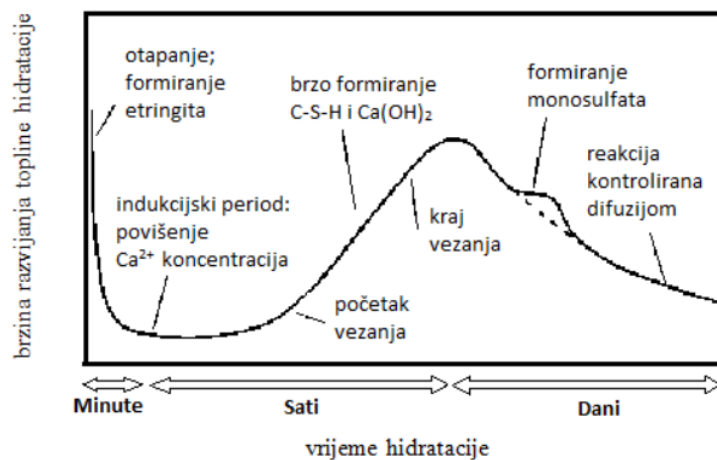
Tablica 1. Osnovni minerali klinkera¹⁰

Naziv minerala	Približna kemijska formula	Zapis u obliku oksida ³	Zapis u kemiji cementa ⁴	Udio u portland klinkeru [%]
Alit	Ca_3SiO_5 trikalcijev silikat	$3\text{CaO}\times\text{SiO}_2$	C_3S	45 - 75
Belit	Ca_2SiO_4 dikalcijev silikat	$2\text{CaO}\times\text{SiO}_2$	C_2S	7 - 32
Aluminat	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ trikalcijev aluminat	$3\text{CaO}\times\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	0 - 13
Ferit	$2(\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5)$ tettrakalcijev alumino-ferit	$4\text{CaO}\times\text{Al}_2\text{O}_3\times\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	0 - 18

Hidratacija cementa započinje kada cementni prah dođe u dodir s vodom. Hidratacija se odvija kroz niz kemijskih reakcija između minerala portland-cementnog klinkera, kalcijeva sulfata i vode, te se proces hidratacije odvija ne samo nekoliko sati, već i do nekoliko mjeseci. Napredak reakcije može se pratiti pomoću nekoliko metoda, a jedna od njih je i kalorimetrija. Na slici 5. prikazana je krivulja koja pokazuje kako se razvoj topline mijenja s vremenom. Hidratacijom silikati i aluminati tvore hidrate, dok cementna pasta nakon određenog vremenskog perioda prelazi u hidratizirani cementni kamen. Sama hidratacija sastoji se od pet faza, a to su:

1. period brzog oslobađanja topline
2. indukcijski period
3. period akceleracije
4. period usporavanja
5. period difuzije.

Prva faza nastupa momentalno nakon dodavanja vode cementu. Kao što je i vidljivo na slici 5., na samom početku vrijednost topline hidratacije je visoka zbog toga što dolazi reakcije C_3A i gipsa, prilikom čega nastaje etringit. Bazičnost cementne faze povećava se velikom brzinom na pH vrijednost veću od 12. Kako se stvaraju etringiti, tako se hidratacija C_3A usporava, brzina reakcije opada. Trajanje ove reakcije iznosi 15 do 30 minuta. Nakon te faze, nastupa indukcijski period. U tom periodu kemijske reakcije nisu značajne. Ova faza na sobnoj temperaturi može trajati između jednog i tri sata te je u toj fazi moguće korištenje portland-cementa. Kraj faze indukcije nastupa kada koncentracija kalcijevih i hidroksidnih iona dođe do kritičnih vrijednosti, reakcije C_3S i C_3A ubrzavaju se i prelazi se u fazu akceleracije. U toj fazi započinje nukleacija i dolazi do brzog stvaranja C-S-H i $Ca(OH)_2$. Period akceleracije može trajati od tri do dvanaest sati, ovisno o kemijskom sastavu cementa i temperaturi. U periodu usporavanja reakcije se usporavaju i završavaju. Uz malu brzinu reakcija, oslobađa se i malo topline. Trajanje perioda usporavanja je od 4 pa sve do 150 sati. Na kraju, u periodu difuzije sve reakcije hidratacije cementa završavaju i beton postiže konačnu čvrstoću.^{3, 13}



Slika 5. Krivulja hidratacije portland cementa³

2.3. DRVO-CEMENTNI KOMPOZIT

2.3.1. SVOJSTVA

Drvena vuna (slika 6.a) je materijal koji sadrži drvena vlakna (slika 6.b). Drvo se može miješati s raznim materijalima, kao što su npr. metali, polimeri, no može se vezati i s građevnim materijalima. Poveže li se drvena vuna s cementom, čini tada drvo-cementni

kompozit. Cement se koristi kao vezivo. Takav kompozit izrađuje se u obliku tankih ploča koje se zatim koriste u građevinarstvu.



Slika 6. Drvo-cementni kompozit¹⁶ (a) i drvena vuna (b)¹⁵

Kompoziti su materijali koji su sastavljeni od dvaju ili više materijala. Po samoj definiciji, kompoziti se sastoje od kontinuirane faze ili matice te diskontinuirane, koja se naziva punilo. Funkcija matice je da dijeli i prenosi opterećenja na punilo te da štiti punilo od vanjskih utjecaja. Kako bi materijal bio kompozit, granica između matice i punila mora biti jasno izražena i vidljiva. Kompoziti se proizvode u svrhu poboljšanja postojećih ili postizanja novih svojstava pa se tako i u cement dodaje drvena vuna jer su takve ploče manje gustoće, lakše, ali sa zadovoljavajućim mehaničkim svojstvima.¹⁷ U ovom slučaju, cement čini matricu, dok drvena vuna punilo. Drvena vlakna cementu daju veću vlačnu čvrstoću te relativno visoki modul elastičnosti, ali drvo sadrži škrob, tanine, smole, masne kiseline, terpene i terpenoide, soli koji mogu otežati hidrataciju cementa. Najveći problem predstavljaju šećeri koje drvo sadrži jer do usporavanja hidratacije cementa dolazi kada se nukleacijska mjestakalcijeva-silikat hidrat, koja se nalaze na pozitivno nabijenoj površini, onečiste s šećerno-kiselim anionima. Vezivanje cementa također mogu usporiti trulo drvo i kora.¹⁸

Vodikove veze ili hidroksilni mostovi mogu igrati glavnu ulogu u vezanju cementa i drva. U jednom ispitivanju ispitivani su mokri i suhi kompozitni uzorci. Suhi uzorci pokazali su veliku čvrstoću, koju uzrokuje mnogo vodikovih veza ili hidroksilnih mostova. Mokri

uzorci pucali su pod opterećenjem iz razloga što molekule vode dolaze između povezanih hidroksilnih grupa. Elementi koji se nalaze u cementu kao što su silicij, kalcij, magnezij ulaze prilikom hidratacije cementa u samu strukturu drva i na taj način poboljšavaju adheziju cementa i drveta.¹⁹

Drvena vuna se u Sjevernoj Americi još naziva „*excelsior*“, a ploče od drvene vune i cementa „*cement excelsior boards (CEB)*“.¹⁴ Ploče su lagane i jednostavne za rukovanje jer sadrže šupljine. Razlog zaostajanja šupljina u ovim pločama je taj što prilikom izrade samih ploča između drvenih vlakana ostaju šupljine. Zbog šupljina između vlakana, takve ploče su niske gustoće. Gustoća ploča kreće se od 200 do 500 kg/m³, a može se postići gustoća od čak 1000 kg/m³, ovisno o uvjetima prešanja. Šupljine također omogućuju i dobru paropropusnost. Ploče imaju vrlo dobra termoizolacijska svojstva, a isto tako mogu poslužiti i kao dobar izolator zvuka iz razloga što sustav drvenih vlakana i pora absorbira zvučne valove. S ekološkog aspekta, ploče drvene vune prihvatljive su jer su izrađene od prirodnog te obnovljivog materijala, drveta.¹⁵ Isto tako, kako su ploče dobri toplinski izolatori, pospješuju uštedu energije (manja emisija CO₂) i na taj način dodatno doprinose očuvanju okoliša.

2.3.2. POVIJEST

Ploče napravljene od drvene vune i cementa proizvode se već dugi niz godina. Prema nekim izvorima, ploče od drvene vune, gipsa i vode patentirane su već 1880. godine u Njemačkoj. Samim početkom 20. stoljeća (1910-ih), počela je u Austriji proizvodnja ploča napravljenih od drvene i vune i magnezita (MgCO₃). Razlog za korištenje magnezita kao veziva je taj što magnezit ima bolju trajnost naspram gipsa. Magnezit se koristio u obliku cementa, dobivenog mješanjem magnezij oksida (MgO) s otopinom magnezij klorida (MgCl₂) ili sulfata (MgSO₄). Portland cement, koji se i danas koristi kao vezivo, počinje se koristiti krajem 1920-ih. Iz Austrije i Njemačke, proizvodnja se proširila i u ostale zemlje Europe te Sjevernu Ameriku. Tijekom Drugog svjetskog rata, proizvodnja je porasla i proširila se u ostale dijelove svijeta.¹⁴ Danas se ploče od drva i cementa uveliko proizvode i upotrebljavaju. Može ih se naći pod raznim nazivima, ovisno o tvrtci koja ih proizvodi. U Hrvatskoj takve ploče proizvodi tvrtka Fragmat H u Svetom Križu Začretju, a prodaju se pod imenom Drvolit. U Italiji ih proizvodi tvrtka Celenit pa se i ploče nazivaju Celenit N/C. Njemačka tvrtka Knauf proizvodi ploče pod imenom Heraklit, a zanimljiva je i informacija da su drvno-cementne

ploče korištene u izgradnji jednog nogometnog stadiona u Mađarskoj, gdje su upotrebljene zbog dobre zvučne izolacije i trajnosti.²⁰

2.3.3. PROIZVODNJA¹⁴

Komponente koje su potrebne za izradu drvno-cementnih ploča su cement, drvena vlakna, odnosno drvena vuna, voda te mala količina aditiva za vezanje. Od cementa kao vezujućeg agensa, najčešće se koristi portland cementa, i to čisti portland cement. Može se koristiti i brzovezujući cement, kako bi izrada bila brža ili pak bijeli cement zbog estetskih razloga. Udio veziva ovisi o gustoći ploče drvene vune.

Za izradu drvenih vlakana (drvene vune) mogu se koristiti razne vrste drveta, s time da su to najčešće četinjače, i to jela i bor. Drvo mora imati malu gustoću kako bi se lako moglo usitniti i sjeckati. Ne smije također sadržavati dijelove koji bi mogli usporiti ili imati negativan učinak na izradu ploča. Nakon sječe, debla se moraju osušiti prije cijepanja u cjepanice i usitnjavanja u drvenu vunu. Sušenje smanjuje količinu vlage i šećera te ostalih sastojaka drveta koji mogu usporiti izradu ploča. Drvena vuna može biti debljine od 0,2 – 0,5 mm te širine 1,5 – 5 mm, što ovisi o upotrebi ploča. Količina drvene vune u pločama može biti između 75 i 200 kg, ovisno o gustoći ploča.

Voda se u cijelom postupku proizvodnje dodaje u udjelu od 30-70% mase cementa. Što se same vode tiče, važno je da voda ne sadrži tvari koje bi mogle ometati izradu ploča.

Vezivanje drvene vune i portland cementa mogu otežati šećeri ili neke druge kemikalije iz drveta. Stoga je u kompozit potrebno dodati aditiv za vezanje tako da ploče budu gotove unutar 24 sata. Za ubrzavanje vezanja najčešće se koristi kalcij klorid (CaCl_2). Udio ubrzivača ovisi o vrsti drveta, no uglavnom iznosi 2 % mase vode.

Drvena vuna se prvo stavlja u vodenu kupelj koja sadrži aditiv za vezanje. Mokra drvena vuna se zatim stavlja u mješalicu, gdje joj se dodaje suhi vezujući agens (cement). Maseni omjer drvene vune i cementa je u granicama od 1:1.4 do 1:2.5. Budući da je cement skuplja komponenta u ovome kompozitu, pokušava se smanjiti njegov udio, no potreban je veliki oprez pri mijenjanju omjera jer ukoliko se doda premalo cementa, neće sva drvena vuna biti prekrivena cementom što uzrokuje slabije vezanje i slabiju čvrstoću. Određena masa mješavine drvene vune, cementa i vode stavlja se u kalup te se ploče prešaju pod određenim

tlakom. Ploče se stvrdnu u periodu od 24 sata te vade iz kalupa. Prije dostave, ploče još odstoje dva do tri tjedna nakon čega se režu na potrebne dimenzije.

2.4. POŽAR

Požar je svako nekontrolirano gorenje gorive tvari, odnosno vatra koja je poprimila takve razmjere da se njom ne može vladati niti upravljati. Podjela požara može se izvršiti prema mjestu nastajanja te prema fazama gorenja i intenzitetu izgaranja zapaljivih tvari. Prema mjestu nastajanja, požar se dijeli na onaj u zatvorenom prostoru ili u objektu te na požar u otvorenom prostoru ili izvan objekta. Prema fazama gorenja i intenzitetu, požar može biti početni, razbuktali te živo zgarište. Početni požar je požar malog intenziteta, gdje se vatra sporo širi. Razbuktali požar može biti mali, veliki i katastrofalni, a intenzitet izgaranja, temperatura i brzina širenja takvog požara su maksimalni. Dolazi do rušenja konstrukcija, jakog zračenja topline, stvaranja dima te se pojavljuju zagušljivi i otrovni plinovi. Kod živog zgarišta, intenzitet izgaranja je manji, goriva tvar je izgorjela, dima je manje, a žarišta vatre su skrivena.²¹

Gorivost, zapaljivost, brzina širenja plamena, gorivo otkapavanje materijala, sposobnost stvaranja dima otrovnih plinova i toplinska moć neke su od najčešćih požarnih značajki. Osnovni način širenja požara je razvijanje plamena. U širenju požaranja najvažnije su dvije faze, a to su požar u nastanku te puni požar. Kod požara u nastanku, temperatura linearno raste, zapaljive tvari prisutne su u manjim postotcima, zagrijavanje okoline je usporeno, a vlaga isparava iz materijala. Točka prelaska iz požara u nastanku u puni požar naziva se „vatreni skok“ (eng. *flash-over*). Temperatura naglo raste, a nastali plinovi reakcijom sa zrakom stvaraju zapaljivu smjesu. Razvijena toplina podiže temperaturu okoline do vrijednosti dovoljne za zapaljenje, a također i eliminira zaostalu vlagu. Požar na početku zahvaća samo plinove, ali se brzo širi i na ostala goriva. Prelaskom u puni požar, vatra zahvaća sve zapaljive materijale. Stvara se velika količina topline, uslijed čega raste i temperatura, ali i transmisija topline u okolinu. Trajanje faze ovisi o masi prisutnog goriva te doprinosu inhibitora. Ova faza je najopasnija jer dolazi do oštećenja materijala, a također i do širenja plamena, odnosno požara. Nakon faze punog požara dolazi do konačnog hlađenja. Ta faza je veoma spora i opasna jer hladni materijal s površine skriva tinjajuća mjesta i moguće je da ponovno dođe do zapaljenja. Zapaljivi materijal počinje se trošiti, temperatura smanjivati i počinje više ovisiti o učinku isijavanja iz vrućih površina, nego o samom novom gorenju.

Prilikom mehanizma izgaranja drveta, razmatraju se tri parametra: toplinski potencijal, gornji i specifični kapacitet. Toplinski kapacitet predstavlja količinu toplinske energije koja se razvija tijekom potpunog izgaranja materijala te ovisi o kalorijskoj vrijednosti materijala koji izgara. Gornji specifični toplinski kapacitet predstavlja energiju proizvedenu izgaranjem jedinice mase potpuno suhe tvari, dok donji predstavlja energiju proizvedenu upijanjem vode sadržane u nepotpuno suhom drvetu. Na samu zapaljivost drva utječu vrijeme izlaganja djelovanju visokih temperatura, sadržaj vlage, gdje se drvo sa sadržajem vlage većim od 30 % neće zapaliti, veličina površine koja je izložena djelovanju plamena, način obrade (rezano drvo izgara brže) itd.

Drvo gori u četiri faze, a to su sušenje, suha destilacija, zagrijavanje i oslobađanje plinovitih produkata te izgaranje ugljikovodika i izgaranje drvene mase. U fazi sušenja, iz drveta, kad se zagrije na 100 °C, isparava voda, volumen se smanjuje te nastaju pukotine koje olakšavaju dubinsko sušenje. Druga faza ili faza suhe destilacije započinje nakon što se drvo isuši, odnosno voda ispari. Temperatura se postupno penje do 300 °C, prilikom čega se raspada hemiceluloza, aromatski prsteni se počínju odvajati od alifatskih bočnih prstena i dolazi do oslobađanja ugljikovodika u plinovitom stanju. Između 150 i 300 °C kidaju se α -aril-alkil i β -aril-alkil eterne veze. Treća faza obuhvaća zagrijavanje i oslobađanje plinovitih produkata te izgaraju ugljikovodici, koji čine 80 % drvene mase. Nastali plinovi gorenjem podižu temperaturu veću od 500 °C, dok se preostala masa pretvara u drveni ugljen. Na nešto nižim temperaturama između 370 i 400 °C pucaju ugljik-ugljik veze između strukturnih jedinica lignina. U posljednjoj fazi drvena masa izgara, temperatura raste do 800 °C. Ukoliko drvo izgori pravilno i potpuno, zaostaje nakon gorenja samo sivi pepeo.^{22,23}

Požarna svojstva drveta su zapaljivost, oslobađanje topline i širenje požara, pougljenjivanje i stvaranje dima i toksičnost. Do samog zapaljenja dolazi kod dovoljno visoke temperature, gdje započinje reakcija gorenja. Svako drvo, ovisno o sastavu, gustoći, udjelu vode ima svoju temperaturu zapaljenja. Gorenjem drveta oslobađa se toplina i što se više topline oslobodi, brže se širi vatra. Tako je oslobađanje topline jedno od najbitnijih požarnih svojstava materijala. Drvo gorenjem stvara pougljenjeni sloj, koji je malog koeficijenta vodljivosti topline i štiti unutrašnje slojeve drva. Prosječna brzina stvaranja pougljenjenog sloja iznosi 0,5 – 1 mm/min, a ovisi o gustoći drva, vanjskoj toplini, sadržaju vode i koncentraciji kisika. Kod nepotpunog izgaranja dolazi do stvaranja dima. Dim se sastoji od čestica vode i katrana, a oni nastaju ukoliko dolazi do parcijalne oksidacije produkata pirolize. U velikim količinama, dim može naštetiti ljudskom respiratornom sustavu. Pri gorenju drveta stvara se

puno manje dima nego što je to slučaj s plastikom. Drvo gorenjem proizvodi 25-100 m²/kg, dok plastika stotine ili tisuće m²/kg dimnih plinova. Jedan od produkata gorenja je i ugljikov monoksid koji može izazvati trovanje ljudskog organizma. Kako se ugljikov monoksid stvara kod nedovoljne količine kisika, dobra ventilacija je veoma bitna jer u tom slučaju ga nastaje manje od 10 g/kg gorućeg materijala, a u neventiliranim uvjetima 100 g/kg gorućeg materijala.²³

Kako požar može uzrokovati mnoge, ne samo ekonomske štete, već može ugroziti ljudski život i zdravlje, ili ostaviti trajne posljedice, teži se tome da materijali, a posebice građevni, budu ne samo slabije gorivi već čak i negorivi. Kako bi se materijali lakše klasificirali prema gorivosti i kako bi se lakše predvidjelo njihovo ponašanje, uveden je Euroclass sustav. Prema Euroclass sustav, građevni materijali podijeljeni su na sedam skupina. Svaka skupina ima svoj opis djelovanja te scenarij požara, koji su navedeni u tablici 2. Europska razradba građevnih proizvoda ima dva podsustava, u kojima jedan obuhvaća stropne i zidne obloge, dok se drugi odnosi na podove. Tako je u tablici 3. prikazani su razredi dima i gorućih kapljica, ali ne odnosi se na podne obloge. U oba sustava, A1 i A2 razredi su negorivi. Samo drvo nalazi se u D razredu, no ukoliko se obradi usporivačima gorenja, tada pripada B razredu.²³

Tablica 2. Opis samog djelovanja i scenarija požara za svaki Euroclass razred²³

Razred	Opis djelovanja	Scenarij požara	Primjeri proizvoda
A1	ne pridonosi požaru	potpuno razvijen požar u prostoriji	proizvodi od prirodnog kamena, betona, cigle, keramike, stakla, čelika i mnogi metalni proizvodi
A2	"	"	proizvodi slični onima iz razreda A1, uključujući male količine organskih spojeva
B	vrlo ograničen doprinos požaru	pojedinačni gorući element u prostoriji	gipsane ploče s različitim (tankim) površnim oblogama drvni proizvodi obrađeni usporivačima gorenja
C	ograničen doprinos požaru	"	fenolne pjene, gipsane ploče s različitim površnim oblogama (deblje nego u razredu B)
D	dostatan doprinos požaru	"	drvni proizvodi debljine ≥ 10 mm i gustoće ≥ 400 kg/m ³
E	"	mali plamen	vlaknatice male gustoće, izolacijski proizvodi na osnovi plastike
F	nema zahtjeva	-	proizvodi koji se ne ispituju

Tablica 3. Ponašanje građevnih proizvoda (osim podnih obloga) u požaru²³

Razred	Razred dima	Razred gorućih kapljica	Tipični proizvodi
A1	-	-	kamen, beton
A2	s1, s1 ili s3	d0, d1 ili d2	gipsane ploče (tanki papir), mineralna vuna
B	s1, s1 ili s3	d0, d1 ili d2	gipsane ploče (debeli papir), drvo obrađeno usporivačima gorenja
C	s1, s1 ili s3	d0, d1 ili d2	obloga na gipsanim pločama
D	s1, s1 ili s3	d0, d1 ili d2	drvo, drvene ploče
E	-	- ili d2	neki sintetički polimeri
F	-	-	nisu određena svojstva

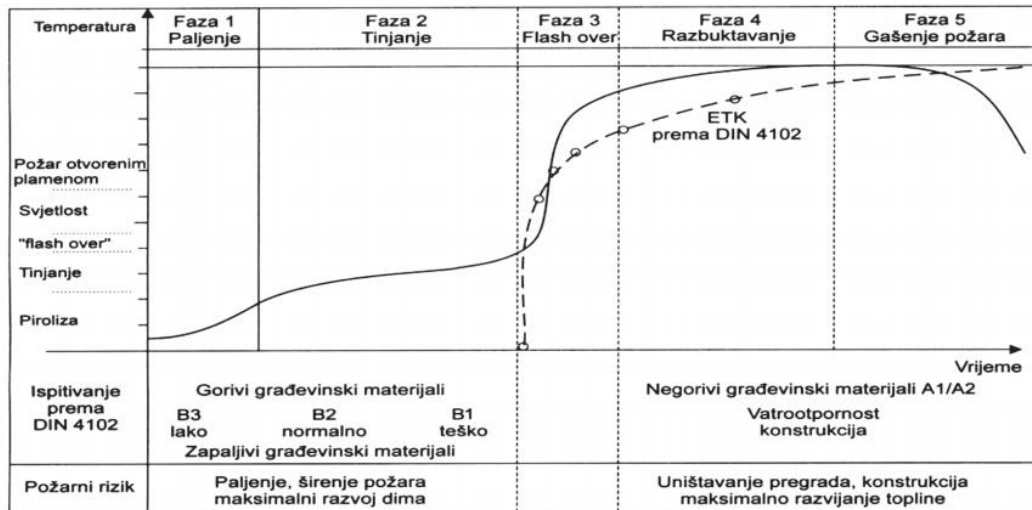
Njemačka norma DIN 4102 klasificira materijale tako da su materijali klase „A“ negorivi, dok klase „B“ gorivi. Detaljnija podjela navedena je u tablici 4.

Tablica 4. DIN klasifikacija materijala prema gorivosti²²

Klasa "A" negorivi materijali	
A1 – bez organskih sastojaka	normirani materijali: gips, vapno, cement, beton, kamen, staklo, metal, glina, keramika, pijesak nenormirani materijali: kalcij-silikat ploče, određene mineralne protupožarne ploče i silikatne ploče (ovu skupinu treba dokazivati)
A2 - s organskim sastojcima	gips-kartonske ploče, određeni mineralno-vlaknasti materijali
Klasa "B" gorivi materijali	
B1 - teško zapaljivi plastični materijali u kombinaciji s materijalima klase A1 i A2	normirani: gips-kartonske ploče, lake građevinske ploče od drvene vune ostali: (treba ih dokazivati) teško zapaljive šperploče, ploče od određene vrste tvrde pjenaste plastike, određeni PVC materijali s isključivo mineralnim dodacima, gus-asfalt bez obloge
B2 - normalno zapaljivi	normirani materijali: drvo i drvni proizvodi debljine više od 2 mm, normirani pokrovi i normirane podne PVC-obloge
B3 - lako zapaljivi	svi oni koji nisu B2 kao: papir, drvena vuna, drvo do debljine 2 mm, slama

Prema njemačkoj, odnosno DIN normi (broj 4102), razvoj požara krutina odvija se u pet faza (slika 7.). U prvoj fazi dolazi do paljenja lako zapaljivih materijala nekim niskoenergetskim izvorom paljenja. Zatim u fazi dva dolazi do laganog porasta temperature putem zapaljenja normalno zapaljivih materijala. U fazi tri nastaje piroliza i dolazi do

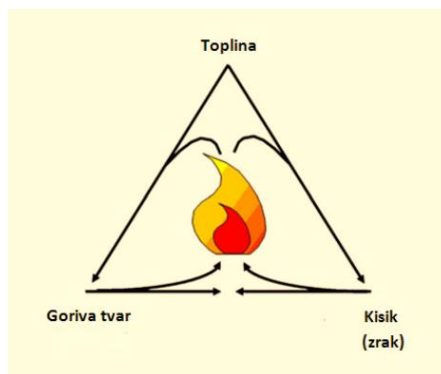
vatrenog skoka. Uslijed jakog porasta temperature kao posljedice naglog paljenja svih gorivih materijala dolazi do tzv. „totalnog požara“. U zadnjoj fazi se temperatura postignuta u prethodnoj zadržava dok barem jedan materijal ne izgori do kraja.²²



Slika 7. Razvoj požara krutina u nekoliko faza²²

2.5. GORENJE DRVETA

Samo gorenje može se opisati kao proces burneoksidacije, koji se odvija takvim intenzitetom i brzinom da dolazi do oslobađanja energije, odnosno topline i svjetlosti. Za relativno kratko vrijeme oslobađa se velika količina topline. Uz oslobađanje topline, gorenje je praćeno i pojavom plamena i dima. Kako bi uopće došlo do reakcije gorenja, potrebna su tri čimbenika. Ti čimbenici su toplina (energija), goriva tvar ili gorivo te tvar koja podržava gorenje, kisik odnosno zrak. Toplinska energija potrebna je kako bi se postigla temperatura paljenja gorive tvari. Tvar koja gori ili goriva tvar mora biti prisutna za sam početak procesa gorenja. Važno je naglasiti da postoji razlika između goriva i gorive tvari. Ako se gleda s gledišta požarnog potencijala, svako gorivo je i goriva tvar, ali svaka goriva tvar koja se može zapaliti, nije istovremeno i gorivo. Kako je gorenje proces oksidacije, kisik je neophodan. Tvar koja gori spaja se s kisikom. Do gorenja će doći ukoliko ta tri čimbenika tvore pravilan omjer unutar trokuta gorenja (slika 8.). Ako se u bilo kojem trenutku ukloni samo jedna komponenta, gorenje će se zaustaviti.^{21, 24}

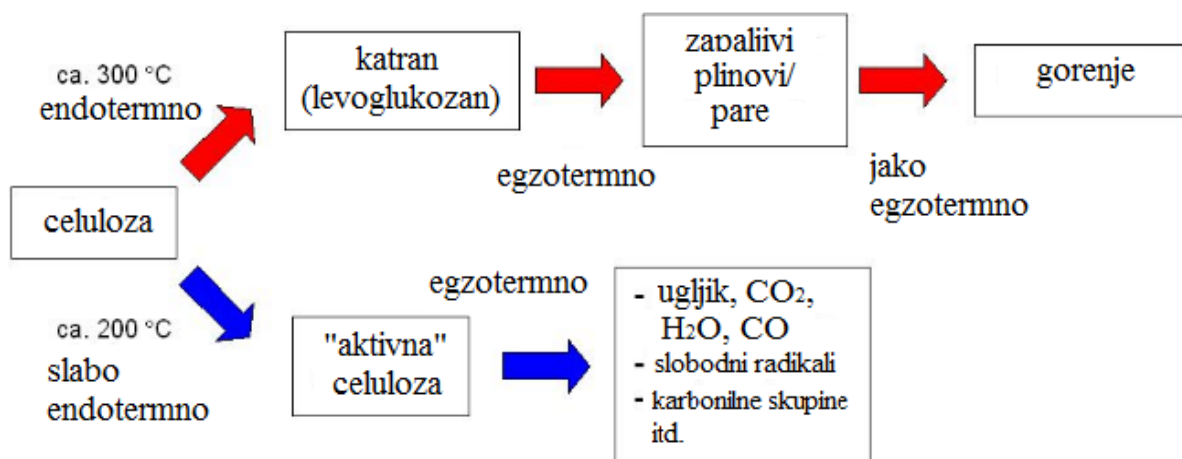


Slika 8. Trokut gorenja²⁴

Kako bi se razumjelo na koji način spriječiti zapaljivost drveta, odnosno kako djeluju sami usporivači gorenja, potrebno je prvo razumjeti sam proces gorenja drveta. Sam proces gorenja drva može se podijeliti i opisati u nekoliko faza. Prva od tih faza je piroliza i odvija se bez prisutnosti kisika. Pod utjecajem povišene temperature dolazi do pucanja kemijskih veza, drvo se termički razgrađuje. Za vrijeme pirolize, stvaraju se kruti i tekući ostatak te hlapljivi plinovi. Kruti ostatak čini pougljenjeni sloj, a tekući katran. Hlapljivi plinovi miješaju se s okolnim zrakom te dolazi do egzotermne reakcije gorenja, ukoliko je postignuta temperatura paljenja. Ovisno o uvjetima, hlapljivi plinovi prilikom gorenja drva stvaraju s kisikom ugljikov monoksid ili dioksid. Egzotermnim reakcijama oslobađa se toplina koja potiče pirolizu, oslobađa se još hlapljivih spojeva i taj ciklus traje sve dok svo drvo ne prijeđe u pepeo.²³

Produkti gorenja su novi kemijski spojevi koji nastaju izgaranjem gorive tvari. Gorenje je kemijska promjena tvari. Neke teorije gorenja tvrdile su da kod gorenja dolazi do gubitka tvari, no kod gorenja ne dolazi do gubitka tvari, već tvar prelazi iz jednog oblika u drugi uz oslobađanje toplinske i svjetlosne energije.²¹

Razgradnja lignoceluloze odvija se u dva smjera, ovisno o temperaturi. Na temperaturama nižim od 300 °C, gdje dolazi do kidanja kemijskih veza i stvaranja slobodnih radikala, karbonilnih skupina, ugljikova monoksida i dioksida i reaktivnog pougljenjenog sloja. Na temperaturi višoj od 300 °C povećava se broj reakcija koje stvaraju katran (tekući ostatak) (slika 9.).²³



Slika 9. Raspad celuloze²⁵

2.6. USPORIVAČI GORENJA

Postoje spojevi, odnosno sredstva koja svojim djelovanjem mogu usporiti ili čak u potpunosti zaustaviti sam proces gorenja. Mogu se koristiti za zaštitu metala, različitih polimera, tekstila, a isto tako i drva. Usporivači gorenja, ovisno o mehanizmu djelovanja mogu usporavati gorenje fizikalnim, kemijskim ili kombinacijom fizikalnog i kemijskog djelovanja. Što se tiče samih fizikalnih procesa, usporivači gorenja mogu djelovati na tri način. Tako može doći do hlađenja, stvaranja zaštitnog sloja ili do razrjeđivanja smjese plinova. Ako dolazi do hlađenja, dolazi do aktivacije endotermnog procesa koji hladi podlogu na temperaturu nižu od one koja je potrebna za proces gorenja. Stvarajući zaštitni sloj, podloga može biti zaštićena krutim ili plinovitim slojem. Zaštitni sloj djeluje tako da smanjuje količinu plinova nastalih pirolizom te je uslijed toga manje kisika potrebnog za proces gorenja, a prijenos topline je smanjen. Razrjeđenjem smjese plinova nastaju inertni plinovi koji smanjuju koncentraciju gorivih plinova te otežavaju proces gorenja.

U kemijskim procesima mora doći do kemijske reakcije, koje se mogu zbivati u dvije faze gorenja, a to u plinovitoj i krutoj fazi. Što se tiče same plinovite faze, usporivači gorenja prekidaju stvaranje slobodnih radikala, zaustavljaju egzotermnu reakciju. Na taj način se količina gorivih plinova hladi te smanjuje. U krutoj fazi ne dolazi prekida nastajanja slobodnih radikala, već do stvaranja sloja ugljika na površini, koji štiti samu površinu od gorenja.

Postoje tri osnovne skupine usporivača gorenja. To su anorganski, halogenirani te organofosforni. Isto tako se usporivači gorenja mogu podijeliti na reaktivne i aditivne. Reaktivni se vežu na materijal preko kovalentnih veza pa se ne mogu isprati ili ispariti iz materijala, dok se aditivni adicijom ugrađuju u proizvod. Reaktivni i aditivni usporivači ne isključuju jedan drugog, što znači može doći do kombinacije jednih i drugih te sinergijskog djelovanja. Neki od primjera reaktivnih usporivača gorenja su anhidrid klorendične kiseline, anhidrid tetrabromoftalne kiseline, derivati polihidroksilnih alkohola (halogeno-fosforni polioli, klorinirani bisfenoli i klorirani neopentil glikoli), SF₃Br, različiti halogenirani metani i etani (CH₂BrCl, CF₂BrCl...). Kao aditivni usporivači mogu se koristiti jednostavne soli kao što su monoamonijev i diamonijev fosfat, amonijev polifosfat, amonijev fluoroborat i amonijev klorid, zatim glinica te magnezijev hidroksid, amino smole, anorganski spojevi kao što su antimonov oksid i halogenirani ugljikovodici te cinkov klorid i borovi spojevi (borna kiselina, natrijev tetraborat, triamonijev borat, etil i metil borati).

Općenito se usporivači gorenja drveta baziraju na spojevima fosfora, dušika, bora, aluminijeva hidroksida itd. Mogu na različite načine odgoditi zapaljenje drva, a neki od tih načina su: mijenjanje tijeka pirolize, zaštita površine izolacijskim slojem, mijenjanje toplinskih svojstava materijala, razrjeđivanje plinova nastalih pirolizom te prekidanjem lančane reakcije gorenja. Nije nužno da mora doći samo do jednog mehanizma, već je moguća i kombinacija nekoliko navedenih mehanizama. U ovom radu naglasak je na zaštiti površine izolacijskim slojem, gdje će se kao sredstvo izolacije koristiti aluminijev fosfat. Zaštitni sloj služi kao fizička zapreka koja usporava tinjajuće i plamteće gorenje usporavanjem porasta temperature i smanjivanjem isparavanja gorivih plinova nastalih pirolizom te sprečavanjem pristupa kisika.

Usporivači gorenja mogu se nanositi na dva načina. Jedan od tih načina je da tvore prevlake ili premaze te tada spadaju u prekrivne usporivače gorenja, ili se pak mogu impregnirati ili ugraditi u drvo ili drvene kompozite. Impregnacija se češće koristi, dok se premazi upotrebljavaju u postojećim konstrukcijama.

Prekrivni usporivači gorenja mogu otežati proces gorenja u svim stadijima (zagrijavanje, razgradnja, zapaljenje ili širenje plamena). Takvi se usporivači dijele na izolacijske i ablacijske, gdje se izolacijski dijele na pasivne i kemijski reaktivne. Pasivni izolacijski sustavi sadržavaju negorive mineralne aditive, dok kemijski reaktivni sustavi sadrže kemijske spojeve koji pri visokim temperaturama reagiraju i stvaraju pjenasti,

izolirajući sloj. Ablacijski premazi koriste se u slučajevima kada su građevni proizvodi nepovoljnim vanjskim utjecajima. Ti premazi ne mijenjaju se u reakciji s vodom, ali sadržavaju sastojke koji se mijenjaju pod utjecajem topline endotermnim kemijskim reakcijama i tako hlade i štite površinu materijala.

Impregnacijski materijali za usporavanje gorenja nanose se tlačnim procesima. Glavna razlika površinskih tretmana i tlačne impregnacije jest dubina prodiranja.

Najčešće upotrebljavani usporivači gorenjadrvenih interijera su anorganske soli, i to monoamonijev i diamonijev fosfat, amonijev sulfat, cinkov klorid, natrijev tetraborat, boraks i borna kiselina. Te soli nisu pogodne za vanjsku upotrebu jer su vodotopljive pa se kod višestrukog pranja ili doticaja s padalinama mogu isprati. Neke pak soli mogu apsorbirati vlagu što za posljedicu ima stvaranje plijesni, gljivica te koroziju prisutnih metalnih dijelova. Isto tako mogu takvi usporivači gorenja uzrokovati smanjenu čvrstoću drveta. Kako se uzastopno istražuje i radi na poboljšanju usporivača gorenja, tako su otkriveni i u vodi netopljivi organski usporivači gorenja. Njihov mehanizam bazira se na polimerizaciji smola nakon impregnacije u drvo. Uz smole, to mogu biti i cijepljeni ili graft polimeri koji se izravno vežu na celulozu.²³

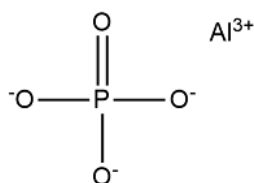
Neki od komercijalnih te najčešće korištenih usporivača gorenja navedeni su na slici 10.

- MDPA i limunska kiselina;
- N-hidroksimetil-3-dimetilfosfonpropionamid i butantetrakarboksilna kiselina (BTCA)/ limunska kiselina (CA);
- aminometilfosfonski diamid;
- trietilaminofosfonski oksidi;
- fosfat-fosfonat oligomer;
- hidroksifunkcionaliziran organofosforni oligomer i multifunkcionalna karboksilna kiselina;
- hidroksialkilorganofosforni oligomer (Fyroltex®)/ trimetilamin/ dimetiloldi-hidroksietilen urea (DMDHEU);
- BTCA fosforilirana hidroksialkil organofosfornim oligomerom (Fyroltex®);
- BTCA fosforilirana hidroksialkil organofosfornim oligomerom (Fyroltex®) - trietanolamin (TEA);
- maleinska kiselina - natrijev hipofosfit;
- jantarna, jabučna, vinska kiselina - natrijev hipofosfit;
- oligomeri maleinske kiseline koji sadržavaju fosfor - natrijev hipofosfit - TEA;
- alkilfosforamidat stabiliziran amonijevim kloridom;
- diamonijev fosfat (DAP), fosforna kiselina (PA), tributilfosfat (TBP), trietilfosfat (TAP) i trietilfosforitriamid (TPT);
- TBT - spojevi na bazi dušika (urea, guanidinkarbonat, melaminformaldehid);
- trietilfosfat (TEP) - dietilfosforamidat, -fosforamidna kiselina, N(2-hidroksietil) dietilester, -dietiletilfosforamidat ili -dietil 2-metoksietilfosforamidat

Slika 10. Neki od najčešće korištenih usporivača gorenja²⁶

2.6.1. ALUMINIJEV FOSFAT

Aluminijev fosfat je bijeli kristalinični prah kemijske formule AlPO_4 , čija se molekula tvori od PO_4^{3-} aniona i aluminij, Al^{3+} kationa (slika 11.). Molekulska masa iznosi 121,95 g/mol, gustoća 2,566 g/cm³, a razgradnja započinje na temperaturi od 1800 °C. Netopljiv je u vodi, a slabo topljiv u klorovodičnoj i nitratnoj kiselini. U prirodi se može pojaviti u anhidridnom, di- ili pentahidratnom obliku. U anhidridnom obliku nalazi se kao mineral berlinit, a u dihidratnoj formi može se naći kao variskit ili meta-variskit. Aluminijev fosfat pokazuje brojne analogije sa silicijevim dioksidom. U anhidridnom obliku, trigonalne je strukture, veoma slične kvarcu, dok je kod dihidrata struktura slična NaCl, gdje je šest kationa okruženo sa šest aniona. Kao i SiO_2 , AlPO_4 pokazuje piezoelektrična svojstva. Posjeduje također i kiralnost, koja se rijetko pojavljuje u anorganskim solima. Ukoliko se kristalni berlinit zagrijava, mijenja se u tridimitne i kristobalitse forme, što također pokazuje sličnost sa silicijevim dioksidom. Struktura berlinita slična je strukturi kvarca, gdje silicij zamjenjuje aluminij i fosfor.



Slika 11.Struktura aluminijeva fosfata²⁸

Kemijski se aluminijev fosfat koristi kao katalizator, u farmaceutskoj industriji se koristi za dobivanje kemoterapeutskih lijekova, a zbog piezoelektričnosti svoju primjenu može naći i u elektroindustriji. Upotrebljava se i za izradu guma i adheziva, ali i kao antacid. U visokim koncentracijama može iritirati ljudsku kožu, oči i sluznicu, a može i oštetiti respiratorni sustav. Nereaktivan je s ostalim kemijskim spojevima, ali i nezapaljiv pa je to svojstvo ispitano u kombinaciji s drvetom.^{27,28}

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

3.1.1. DULJINA I MASA DRVENE VUNE

Za određivanje duljine i mase drvene vune korišteno je 50 vlakana vune te zatim izmjereno i vagano na analitičkoj vazi.

3.1.2. OTOPINA ZA IMPREGNIRANJE DRVENE VUNE

Za pripremu otopine kojom se tretirala drvena vuna korištene su kemikalije:

- ALUMINIJEV SULFAT-18-HIDRAT, krist. ; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, $M_r = 666,42$; min. 99 %; Kemika d.d.
- DI-AMONIJEV HIDROGEN FOSFAT; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $M_r = 132,06$, min. 99 %; Zorka Šabac

Pripremljene su tri otopine različitih koncentracija aluminijeva sulfata 18 hidrata, od 5, 10 i 20 %. Prvo je pripremljena otopina koncentracije 20 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, gdje se 25 g soli otopilo u 100 g destilirane vode. Nakon toga se ta otopina razrijedila na 10 % pa na 5 %.

Isto tako pripremljena je i 9 %-tna otopina $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, gdje je 5 g otopljeno u 50 g destilirane vode. Ta se otopina nije razrjeđivala.

3.2. PRIPREMA UZORAKA

3.2.1. ISPITIVANJE UTJECAJA DULJINE NA GORENJE UZORAKA

Kako bi se odredilo koja je duljina uzoraka potrebna za ispitivanje gorenja drvene vune, pripremljeno je 12 uzoraka, od kojih je 6 bilo duljine 10 cm (slika 12.) i 6 od 15 cm. Svaki

uzorak sastojao se od 6 vlakana drvene vune koji su se zatim vezali tankom žicom na vrhu i dnu kako bi se s njima lakše rukovalo. Uzorci su nakon toga paljeni u aparaturi prikazanoj na slici 13.



Slika 12. Pripremljeni snopovi duljine 10 cm

Radi lakšeg snalaženja, ovisno o koncentraciji otopine i broju ciklusa impregniranja, uzorci su nazvani kraticama koje su navedene u tablici 5., a te kratice bit će korištene dalje u tekstu.

Tablica 5. Klasifikacija uzoraka

UZORAK	DAP1C1	DAP1C2	DAP2C1	DAP2C2	DAP3C1	DAP3C2
BROJ CIKLUSA (BROJ URANJANJA I KAPANJA)	1	2	1	2	1	2
KONCENTRACIJA OTOPINE	20 %	20 %	10 %	10 %	5 %	5 %
Al₂(SO₄)₃*18 H₂O						

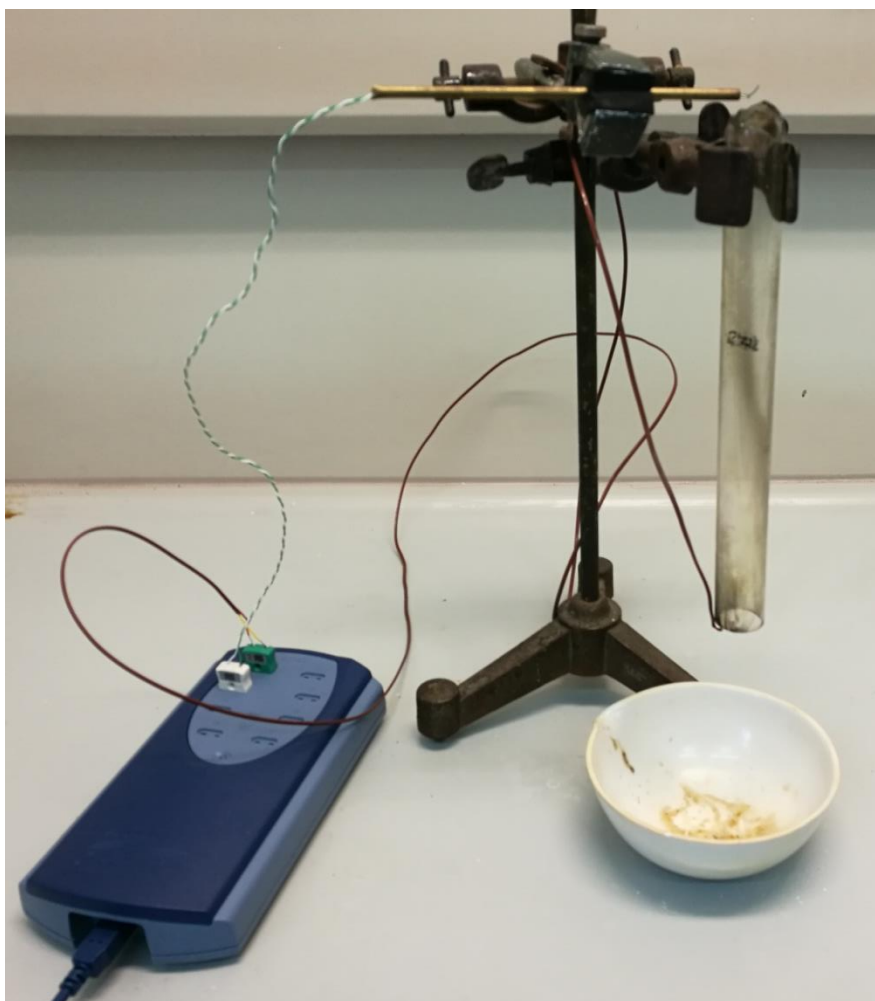
3.2.2. IMPREGNIRANJE UZORAKA DRVENE VUNE ALUMINIJEVIM FOSFATOM

Nakon vezanja u snopove, uzorci su stavljeni u otopine aluminijeva sulfata koncentracija od 5, 10 i 20 %. Uzorci su tretirani tako što su prva tri uzorka bila umočena u 20 %-tnu otopinu aluminijeva sulfata 5 minuta pa zatim nakapana s 9 %-tnom otopinomdi-

amonijevohidrogen fosfata te nakon toga sušena sušilom za kosu u trajanju 4-5 min. Isto tako su tri uzorka tretirana s istim otopinama, ali na način da se nakon prvog namakanja i kapanja uzorak ponovno stavio u otopinu aluminijeva sulfata i ponovno kapao otopinom $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ te sušio sušilom za kosu u trajanju 7-8 min. I za koncentracije od 5 i 10 % aluminijeva sulfata proveden je isti postupak namakanja i kapanja pa sušenja te korišten isti broj uzoraka, no otopina $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ nije se razrjeđivala.

3.3. APARATURA

Gorivost te zapaljivost drvene vune nije lako ispitati. Pojedinačno vlakno drvene vune ne samo da ne gori značajnim intenzitetom, već je i samogasivo. Za razliku od toga, više vlakana gori značajnijim intenzitetom i izgori u većem postotku od pojedinačnog vlakna. Iz tog razloga se nije ispitivala zapaljivost samo jednog vlakna, već se nekoliko vlakana spajalo u snopove. Potrebno je bilo također osmisliti način i aparaturu (slika 13.) za provedbu samog ispitivanja. Kroz nekoliko pokušaja pokazalo se najboljim rješenjem da se snopovi spoje tankom žicom na jednom i drugom kraju te objese na tanku žicu provučenu kroz epruvetu. Prilikom ispitivanja korištena je epruveta otvora širine 2 cm, duljine 22 cm. Jedan termopar postavljen je na donjem rubu epruvete, dok drugi iznad same epruvete na udaljenosti od 0,5 cm. Temperature izmjerene pomoću termoparova praćene su i bilježene na prijenosnom računalu uz pomoć PicoLog TC-08 uređaja. Također se pokazalo da snopovi bolje gore ako se nalaze ispod oznake, odnosno na udaljenosti 13,5 cm od donjeg ruba epruvete. Mjerenja su provedena u digestoru. Problem prilikom ispitivanja predstavlja sama kontrola protoka zraka i provođenje ispitivanja u kontroliranim uvjetima. Protok zraka nije mjeren prilikom ispitivanja te ostavlja prostor daljnjem istraživanju i razvoju aparature u kojoj bi se protok zraka mogao mjeriti i kontrolirati, a istovremeno snopovi zapaliti.

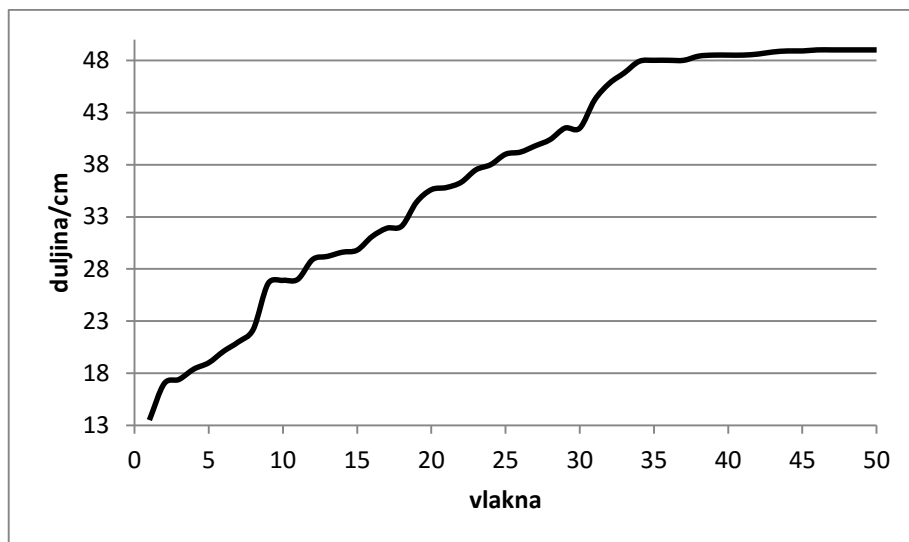


Slika 13. Aparatura za ispitivanje gorenja

4. REZULTATI I RASPRAVA

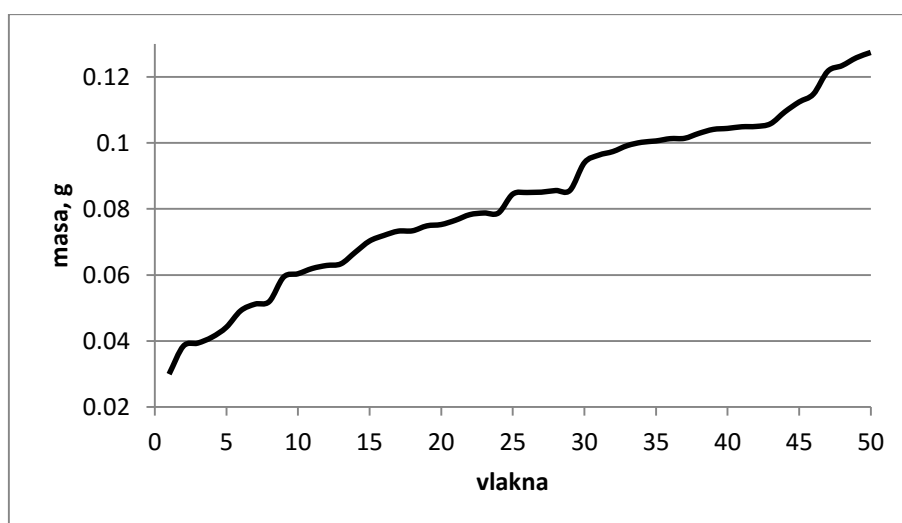
4.1. DULJINA I MASA DRVENE VUNE

Prosječna duljina 50 vlakana drvene iznosi 37,27 cm, s time da je 16 uzoraka duljine u rasponu od 48,00 do 49,00 cm (slika 14.). Uzorci ne mogu biti dulji od 50 cm iz razloga što su sami trupci za izradu drvene vune ispiljeni na duljinu od 50 cm.



Slika 14. Duljina 50 uzoraka drvene vune

Raspon masa 50 uzoraka iznosi od 0,03 do 0,13 g (slika 15.), a prosjek masa 50 vlakana drvene vune iznosi 0,08 g. Masa vlakana raste s porastom duljine vlakana, no ne u potpunosti proporcionalno jer vlakna mogu biti šira ili uža. Prosječna širina vlakana iznosi 2 mm.

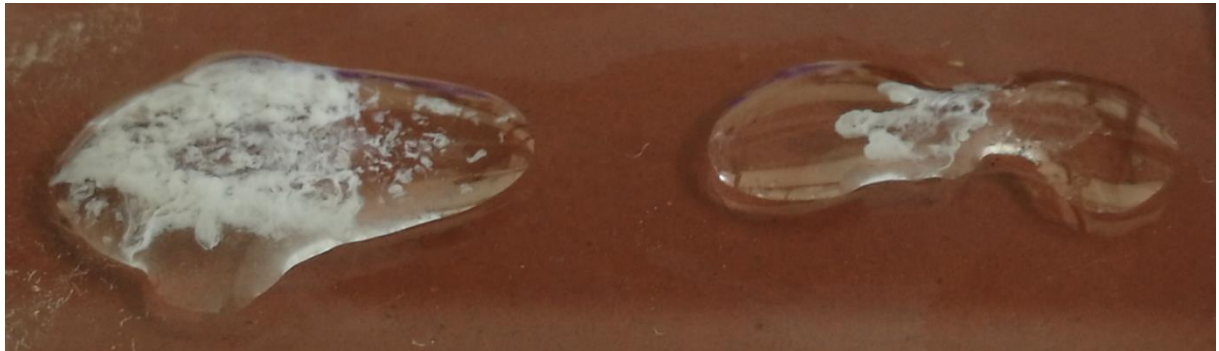


Slika 15. Masa 50 uzoraka drvene vune

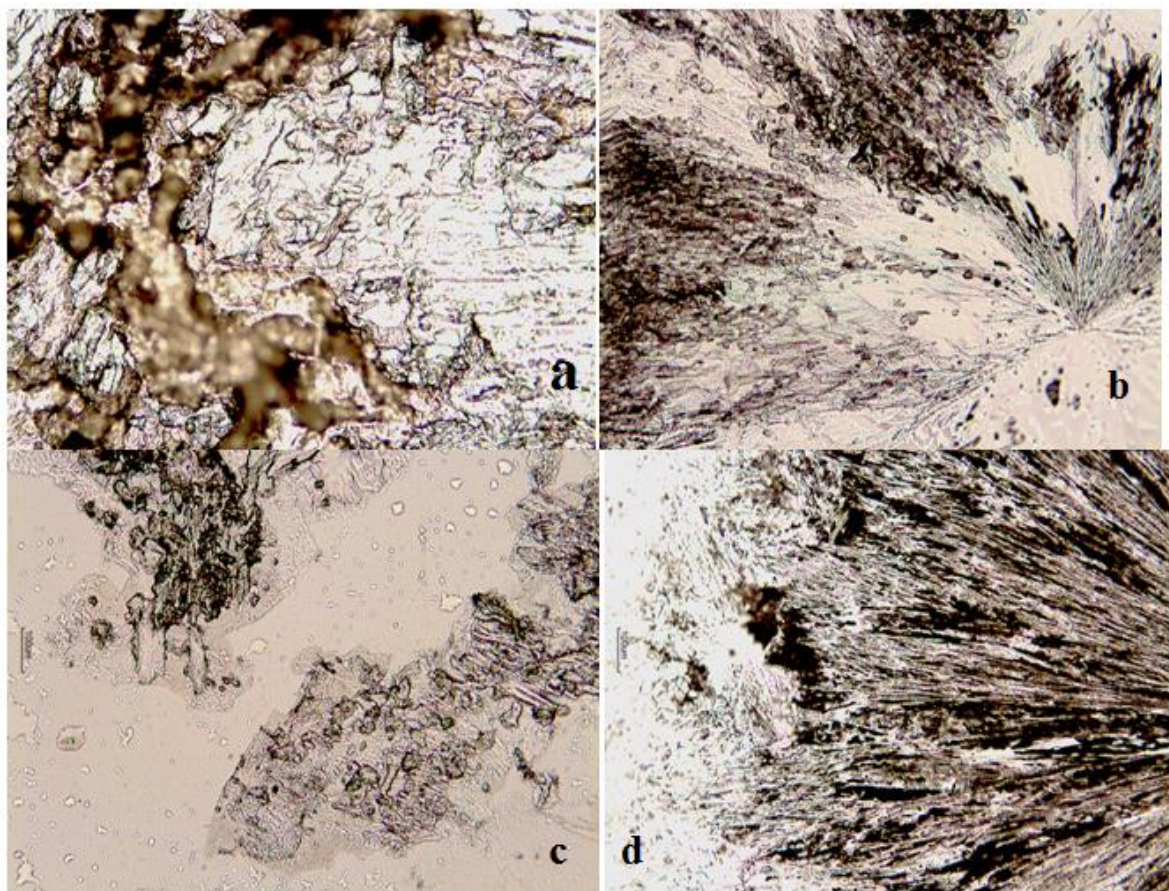
4.2. ALUMINIJEV FOSFAT

Aluminijev fosfat, kemijske formule $AlPO_4$ dobiven je mješanjem kemikalija aluminijeva sulfata 18 hidrata i di-amonijev hidrogen fosfata. Na slici 16. vidljivo je da se miješanjem te dvije kemikalije dobiva bijeli aluminijv fosfat. Lijevo na slici dodane su kemikalije na isto

mjesto, dok su na desnoj strani kemikalije stavljene jedna do druge te je praćeno dolazi li ili ne dolazi do difuzije. Na slici 17. uočljive su naslage aluminijeva fosfata snimane optičkim mikroskopom. Golim okom su te naslage bijele boje, no pod optičkim mikroskopom su smečkaste do tamno smeđe boje. Na slici 16. i 17., lijeva kap su slike a i b, dok desna c i d.



Slika 16. Dobivanje aluminijevog fosfata iz aluminijevog sulfata-18-hidrata i di-amonijevog hidrogen fosfata



Slika 17. Aluminijev fosfat pod optičkim mikroskopom, povećanje 100 puta

4.3. GORENJE UZORAKA

4.3.1. UTJECAJ DULJINE UZORAKA DRVENE VUNE NA GORENJE

Budući da je nepoznato kako i nakoji način ispitivati uzorke drvene vune, nakon osmišljavanja aparature, bilo je potrebno i odrediti na koji način pripremiti uzorke i koje duljine. Samo vlakno drvene vune, pojedinačno, kada se zapali, izgori do određenog dijela te se ugasi, no više vlakana drvene vune zajedno ima veliki potencijal gorenja i podržavanja gorenja. Pripremljeni uzorci duljine od 10 i 15 cm palili su se te pokazalo da su za ispitivanje bolji uzorci od 10 cm jer im je vrijeme gorenja kraće, no relevantan podatak je da su uzorci duljine 10 cm izgorili u postotku od 98,84 % prosječno, odnosno 2,16 % je ostalo neizgorjelog, dok je od uzoraka duljine 15 cm izgorjelo samo 83,28 %, odnosno neizgorjelo 16,72 % (tablica 6. i tablica 7.). Čak i uzorci duljine od 10 cm nisu gorjeli jednako. Kod svih je bio prisutan plamen u trajanju od 10 do 15 s, dok su preostalo vrijeme uzorci tinjali. Temperature koje su postigli zapaljeni uzorci duljine 10 i 15 cm prikazane su na slikama 44.-48., koje se nalaze u prilogima.

Tablica 6. Uzorci drvene vune duljine 10 cm

10 cm	masa (snop prije gorenja) / g	masa (ostatak nakon gorenja) / g	vrijeme gorenja / s	postotak izgorjelog / %	postotak neizgorjelog / %
1	0,1213	0,0027	15	97,7741	2,2259
2	0,1327	0,0046	40	96,5335	3,4665
3	0,1249	0,0065	30	94,7958	5,2042
4	0,1220	0,0005	25	99,5902	0,4098
5	0,1237	0,0009	20	99,2724	0,7276
6	0,1377	0,0013	30	99,0559	0,9441
PROSJEK	0,1271	0,0028	27	97,8355	2,1645

Tablica 7. Uzorci drvene vune duljine 15 cm

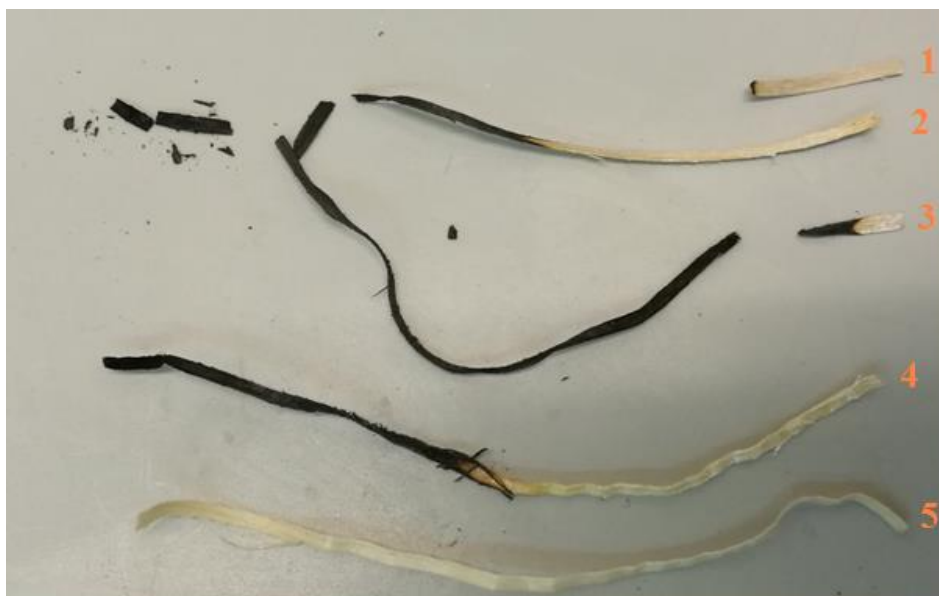
15 cm	masa (snop prije gorenja) / g	masa (ostatak nakon gorenja) / g	vrijeme gorenja / s	postotak izgorjelog / %	postotak neizgorjelog / %
1	0,2058	0,0096	40	95,3353	4,6647
2	0,1909	0,0075	50	96,0712	3,9288
3	0,2189	0,0297	50	86,4322	13,5678
4	0,1403	0,0505	25	64,0057	35,9943
5	0,1867	0,0280	21	85,0027	14,9973
6	0,1775	0,0620	17	65,0704	34,9296
PROSJEK	0,1867	0,0312	34	83,2783	16,7217

4.3.2. GORENJE UZORAKA TRETIRANIH ALUMINIJEVIM FOSFATOM

Slika 18. prikazuje kako su gorjela drvca pojedinačno. Drvca su tretirana 20 %-tnom otopinom aluminijeva sulfata. Brojevi na slici predstavljaju drvca, i to su redom:

- 1- zapaljeno netretirano
- 2- tretirano 1 ciklus, paljeno horizontalno
- 3- tretirano 1 ciklus, paljeno vertikalno
- 4- tretirano 2 ciklusa, paljeno vertikalno
- 5- sirovo drvce od 10 cm.

Krenuvši s paljenjem uzoraka tretiranih 20 %-tnom otopinom aluminijeva sulfata i 5 %-tnom otopinom di-amonijevog hidrogen fosfata, tretirani uzorci manje su gorili u odnosu na netretirane. Vizualnim zapažanjima uočeno je slijedeće. Uzorci DAP1C1 gorili su određenim intenzitetom, podržavali su gorenje, usijali se i ugasil. Naspram njih, uzorci DAP1C2 gorili su manjim intenzitetom, podržavali su gorenje, usijali se i gasili, ali manjim intenzitetom od DAP1C1. Uzorci DAP2C1 gorili su vidljivo manjim intenzitetom od uzoraka DAP1C1 i DAP1C2.



Slika 18. Uspredba netretiranih te tretiranih i paljenjih vlakna drvene vune

Došlo je do usijanja, podržavali su gorenje te su pougljenili. DAP2C2 uzorci gorjeli su slabije u odnosu na DAP2C1. Najslabijim intenzitetom su gorjeli uzorci DAP3C1 i DAP3C2, gdje je kod uzoraka DAP3C1 došlo do vrlo malog usijanja. Uzorci su pougljenili i ugasi se. Najslabije su gorjeli uzorci DAP3C2, koji se nisu ni usijali, a pougljenili su samo kod izvora plamena. Važno je napomenuti da tretirani uzorci nisu tinjali uopće, odnosno uzorci tretirani većom koncentracijom u jako malo mjeri, a oni s manjom nisu uopće. Može se uvidjeti da su uzorci slabije gorjeli kada su bili tretirani manjim koncentracijama. Uzrok toga je pucanje filmova, što je kasnije uočeno i pod SEM mikroskopom. Isto tako, manju tendenciju gorenja pokazali su uzorci koji su dva puta bili tretirani. Iako su uzorci, koji su bili dva puta tretirani, bili dulje i sušeni, ipak su ti uzorci dulje bili namakani u otopini aluminijskog sulfata. Napravljena je i slijepa proba drvenih uzoraka, gdje je snop netretiranih drvenih vlakana uronjen u destiliranu vodu tijekom 10 minuta pa zatim sušenjednako vrijeme kao i uzorci tretirani u dva ciklusa. Tog uzorka izgorjelo je 67,17 %, a ostalo nakon gorenja 32,83 %. Gornjim termoparom je izmjerena temperatura gorenja sušenog snopa od 552 °C (prilog, slika 52.) Svi uzorci, odnosno snopovi vagani su prije i nakon tretiranja te se u tablici 8. mogu vidjeti maseistaloženog aluminijskog fosfata na uzorcima. U tablici 9. navedeno je u kojem su postotku gorjeli uzorci. Iako je već ranije napomenuto da su uzorci slabije gorjeli ako su bili tretirani dva puta, uzorak DAP2C2 odskače, no paljen je upaljačen nekoliko puta pa je iz tog razloga u većem postotku izgorio.

Tablica 8. Vrijednosti taloženog aluminij fosfata

Mas. udio otopine Al₂(SO₄)₃ * 18 H₂O	jedno uranjanje			dva uranjanja		
	20 %	10 %	5 %	20 %	10 %	5 %
Prosjek tri uzorka	42,01	35,81	22,29	49,41	33,47	33,36

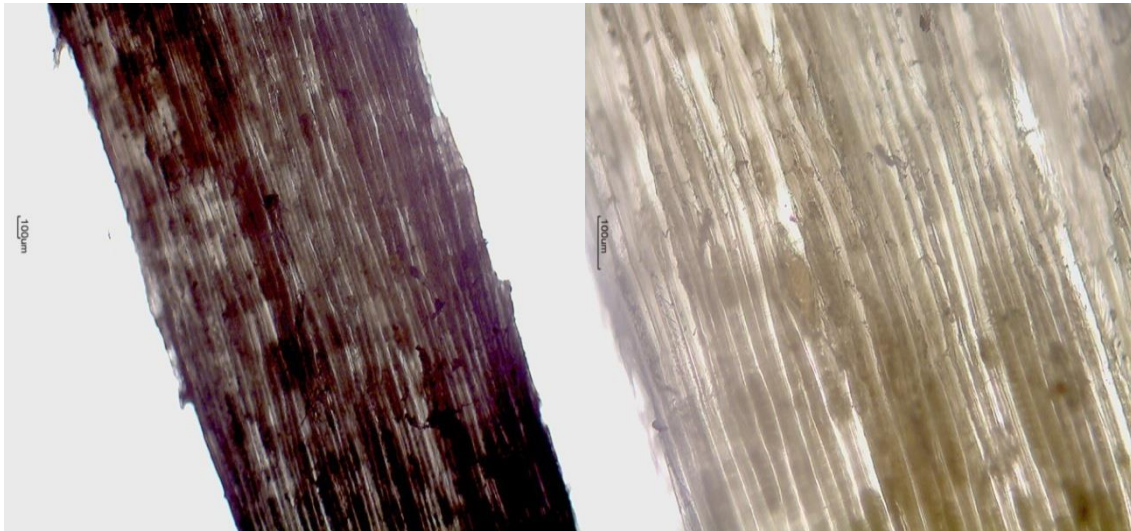
Tablica 9.Odnos izgorjelo/neizgorjelo izraženo u postotcima

Mas. udio otopine Al₂(SO₄)₃ * 18 H₂O	jedno uranjanje			dva uranjanja		
	20 %	10 %	5 %	20 %	10 %	5 %
Postotak izgorjelog	22,38	14,09	23,28	22,50	19,61	13,60
Postotak preostalog nakon gorenja	77,62	85,91	76,72	77,50	80,39	86,40

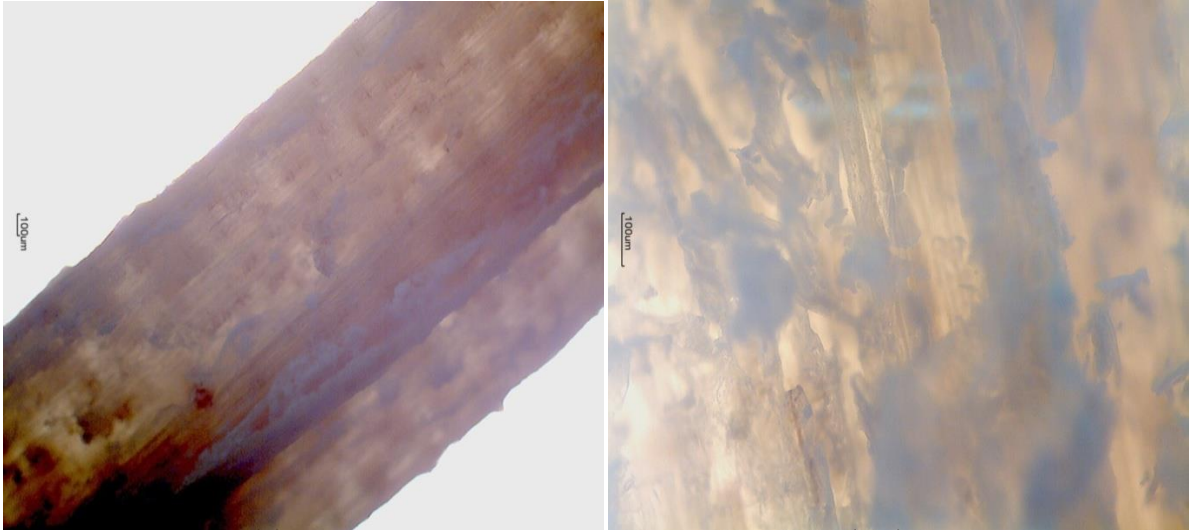
Analizirajući temperature s grafičkih prikaza koji se nalaze u prilogu, slike od broja 53. do 70., mogu se potvrditi vizualna zapažanja. Kod uzoraka DAP1C1 vidljivo je da nisu gorjeli ravnomjerno nego polagano razvijali plamen zbog temperaturnih pikova koji se javljaju (u prilogu slika 53.-55.) i postižu gorenjem maksimalnu temperaturu od 274 °C. Uzorci DAP1C2 gorenjem postižu maksimalnu temperaturu od 200 °C, a jedan postiže najvišu temperaturu od 85 °C, što već ukazuje da uzorci tretirani s dva ciklusa pokazuju manju tendenciju gorenja. Smanjujući koncentraciju na 10 %, uzorci DAP2C1 i DAP2C2 su postigli prosječnu maksimalnu temperaturu od 150 °C, s time da je na slikama 62.-64. u prilogu vidljivo, na donjem termoparu, da se uzorke palilo više puta kako bi gorjeli, no slabo su podržavali gorenje. Uzorci DAP3C1 i DAP3C2 gorjeli su najslabije. Isto tako su paljeni više puta upaljačem, a može se vidjeti i (slika 68.-70.) da su vrijednosti temperature izmjerene na donjem termoparu čak prelazile vrijednosti gornjeg termopara jer su uzorci gorjeli samo kod izvora plamena. Provedene su i tri slijepe probe paljenja upaljačem, gdje je bez uzorka gornji termopar mjerio prosječnu temperaturu od 210 °C (prilog, slika 49.-51.).

4.4. DRVENA VUNA I ALUMINIJEV FOSFAT

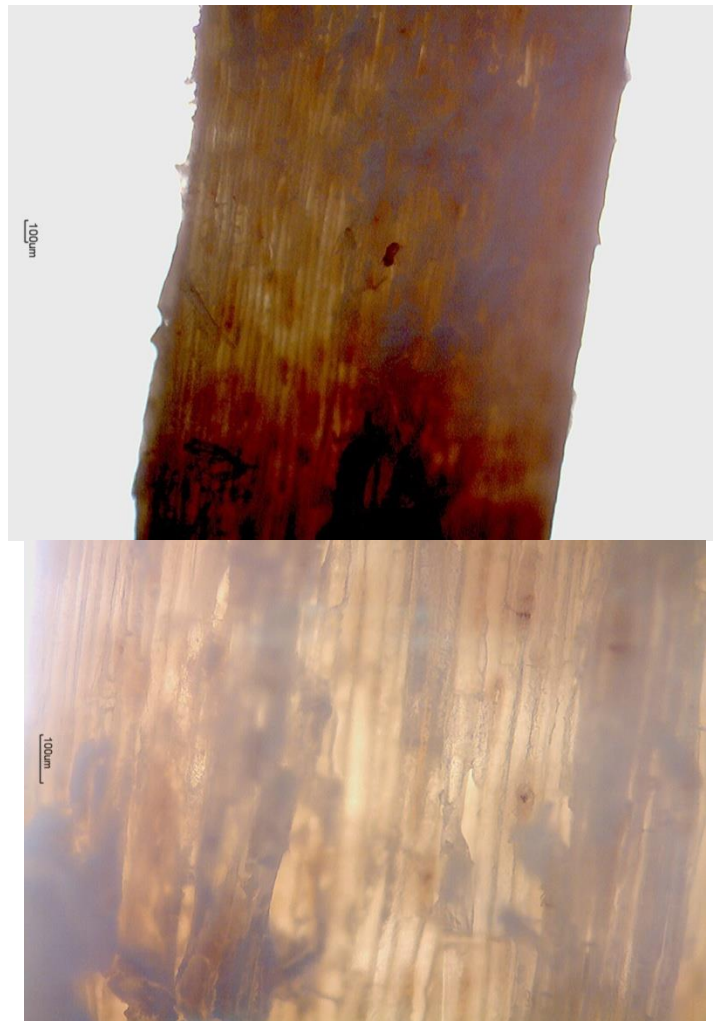
Kako bi se moglo odrediti u kojoj mjeri aluminijev fosfat prekriva drvenu vunu te karakterizirati istaložene prevlake/filmove, uzorci drvene vune analizirani su pomoću tri različite vrste mikroskopa, i to pomoću optičkog, stereo te elektronskog mikroskopa (SEM-a). Na slikama 19., 20. i 21. uspoređeni su netretirani uzorci drvene vune (slika 19.) te uzorak tretiran jednim (slika 20.) i dva ciklusa (slika 21.). Sivi film te sive naslage na slikama 20. i 21. su upravo sloj aluminijevog fosfata. Može se vidjeti kako prilikom jednog tretiranja nastaje više manjih naslaga, dok kod dva tretiranja nastaje manje naslaga, ali većih dimenzija.



Slika 19. Netretirano vlakno drvene vune snimljeno optičkim mikroskopom pod povećanjem od 40 x (lijevo) i 100x (desno)

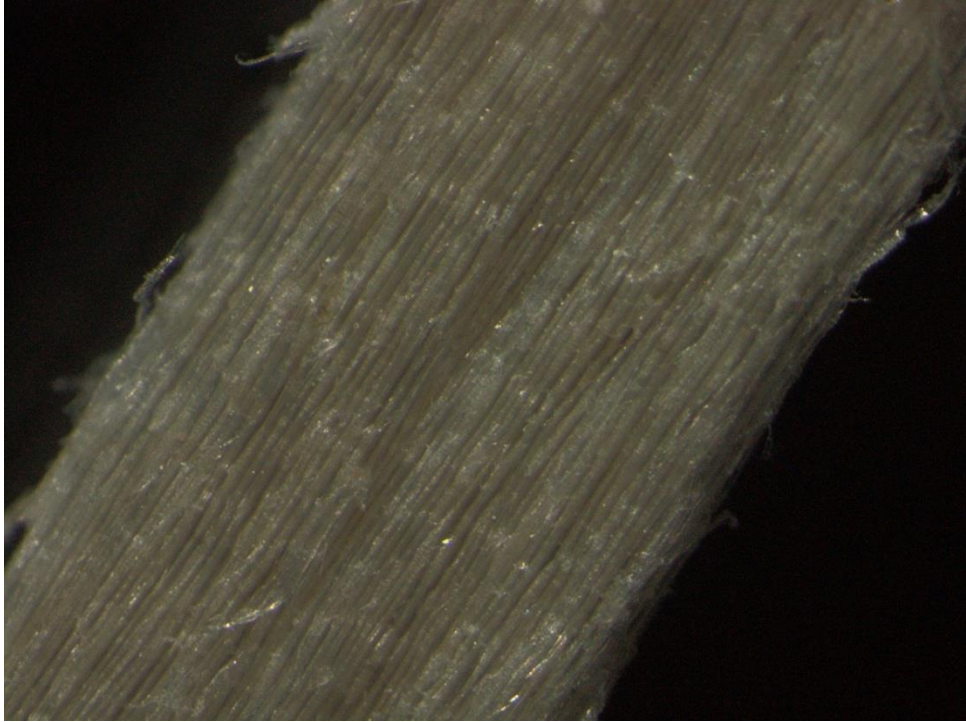


Slika 20. Drvce tretirano jednim ciklusom i snimano optičkim mikroskopom pod povećanjem od 40x (lijevo) i 100x (desno)



Slika 21. Drvce tretirano u dva ciklusa i snimano optičkim mikroskopom pod povećanjem od 40x (gore) i 100x (dolje)

Slike dobivene pomoću stereo mikroskopa su, za razliku od optičkog, veće oštine te su naslage bolje vidljive. Na slici (22.) netretiranog drvca vidljive su drvene niti uzduž kojih se taloži aluminijev fosfat. Na slikama 23. i 24. su razlike u naslagama jasnije vidljive i potvrđuju ono što je viđeno pod optičkim mikroskopom.



Slika 22. Netretirano drvce snimano stereo mikroskopom



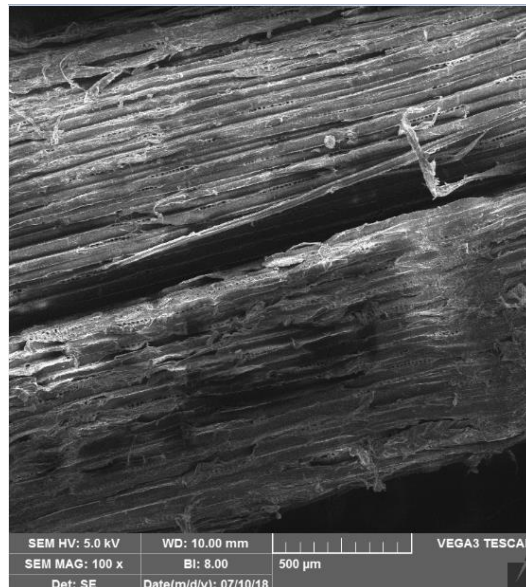
Slika 23. Drvce tretirano jednim ciklusom i snimano stereo mikroskopom



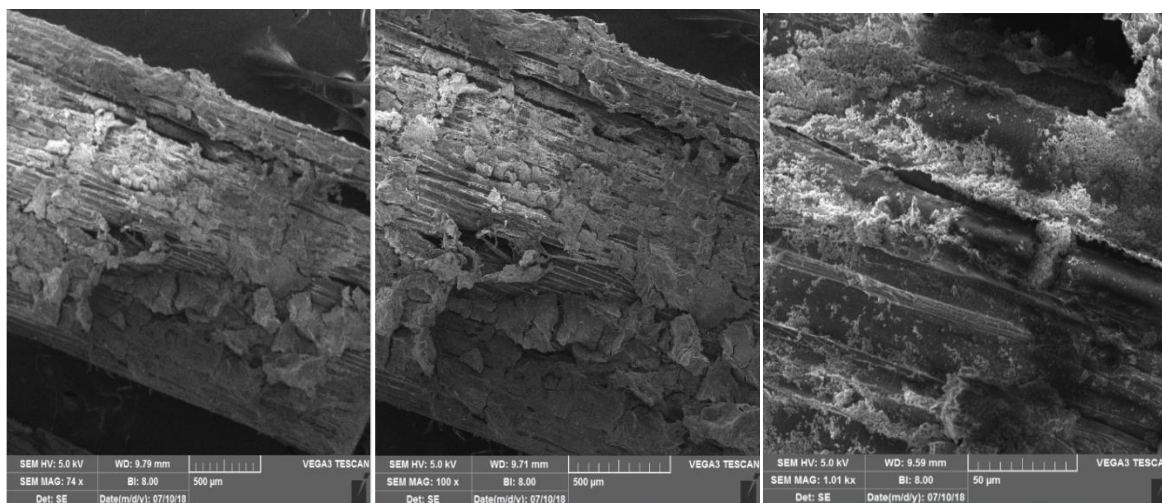
Slika 24. Drvce tretirano u dva ciklusa i snimano stereo mikroskopom

SEM mikroskopija, naspram optičkom i stereo mikroskopa daje bolji uvid u strukturu same drvene vune i filmova aluminijevog fosfata. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) provedena je na uređaju Tescan Vega III Easyprobe s voframovom žarnom niti pri ubrzavajućem naponu od 5kV. Uzorci prethodno nisu naparivani.

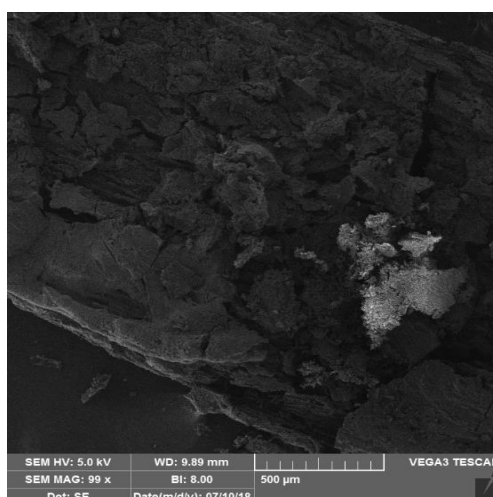
Usporedbe radi, SEM-om je snimano netretirano drvce te tretirani uzorci, i to prije i nakon gorenja. Tako se slici 25. može vidjeti netretirano drvce i njegova vlakna. Može se uočiti kako se drvce pod snopom elektrona počinje paliti. Isto to je vidljivo i na uzorku DAP1C2. Već je prilikom paljenja samih uzoraka uočeno da su uzorci tretirani 20 %-tnom otopinom pokazali bolju tendenciju gorenja. Zašto je to tako, može se objasniti analizom SEM slika. Prilikom tretiranja s otopinom veće koncentracije nastaje deblji film i više naslaga koje lakše pucaju. Puknuća filmova vidljiva su na uzorcima prije (slika 26.) i nakon gorenja (slika 27.). Pod većim uvećanjem (slika 28.) vidljive su naslage aluminijevog fosfata, za koje je moguće da je došlo do kristalizacije pri povišenoj temperaturi. Uzorci DAP1C2 nisu snimani pod većim uvećanjem upravo iz razloga što su se palili pod snopom elektrona već pri uvećanju od 100 puta.



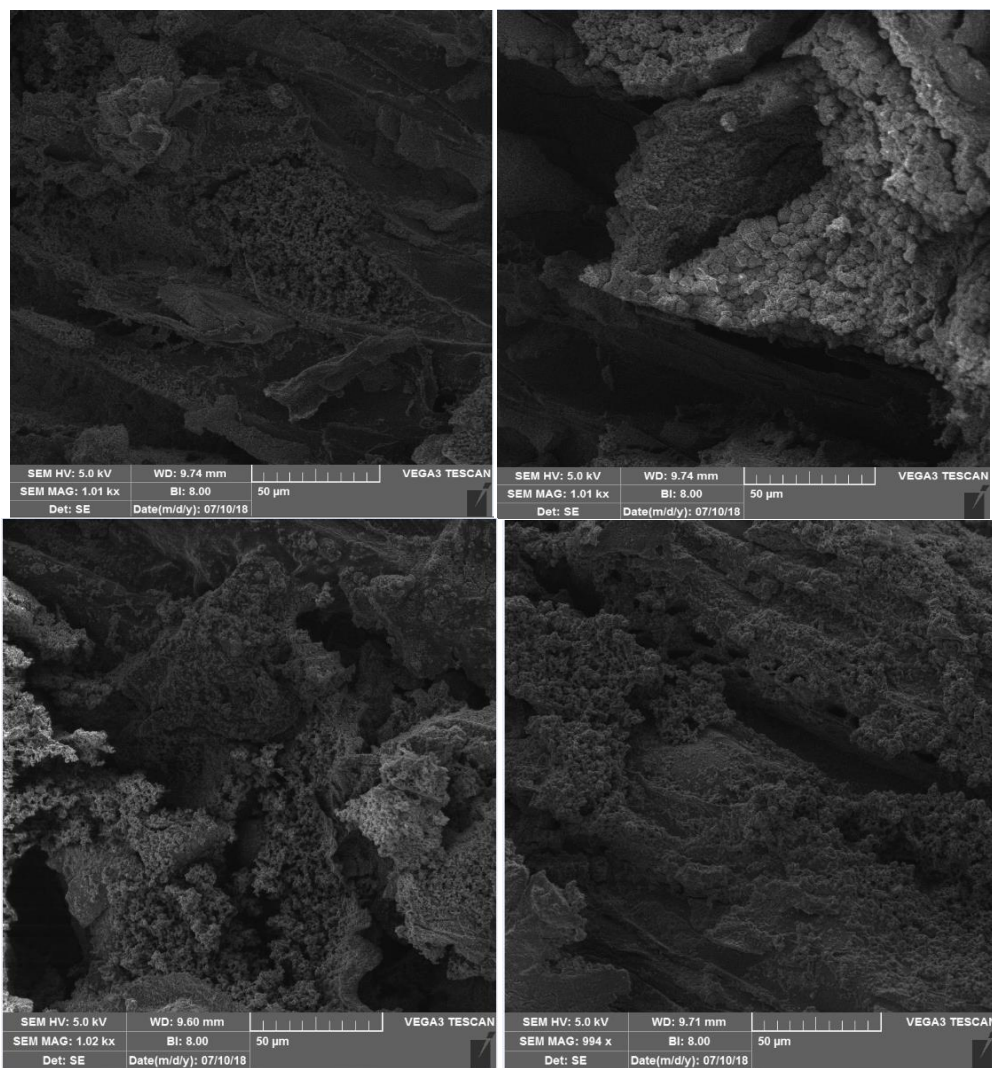
Slika 25. Netretirano drvce pod SEM mikroskopom, uvećanje 100x



Slika 26. Neizgorjeli uzorak DAP1C2 sniman SEM mikroskopom, uvećanje 74x (lijevo), 100x (sredina) i 1000x (desno)

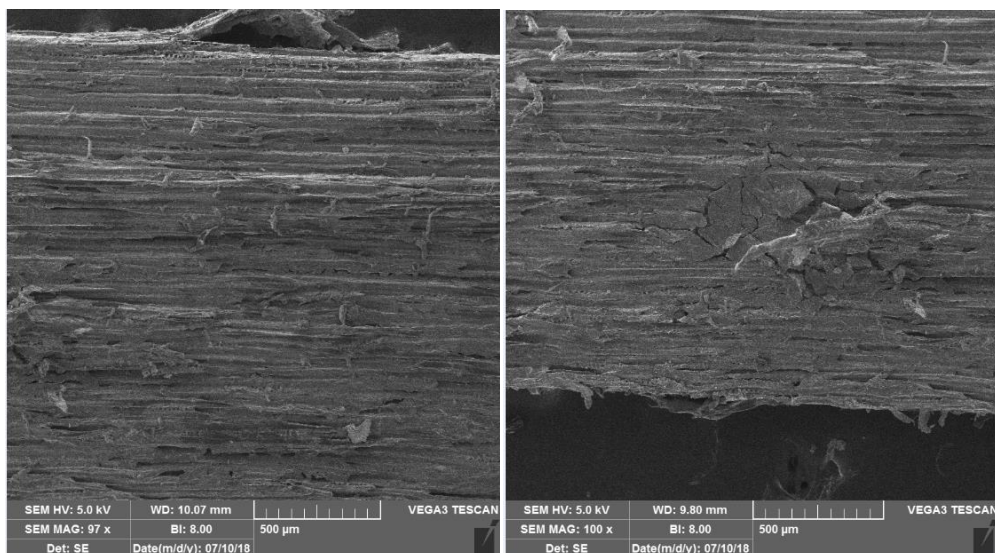


Slika 27. Izgorjeli uzorak DAP1C2 sniman SEM mikroskopom, uvećanje 100x

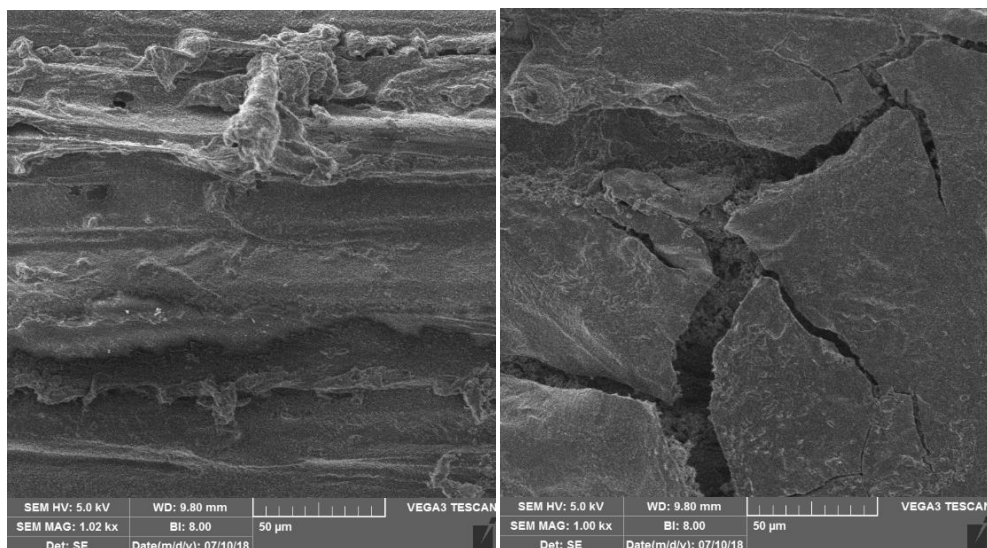


Slika 28. Izgorjeli uzorak DAP1C2 sniman SEM mikroskopom, uvećanje 1000x

Uzorci tretirani otopinom manje koncentracije (10 %) gorjeli su manjim intenzitetom. Na slici 29. vidljiva su manja puknuća filmova na uzorcima prije paljenja, kako na manjem, tako i na većem uvećanju (slika 30.).

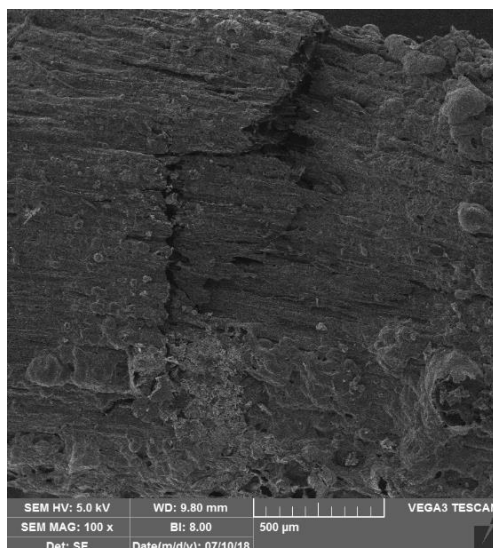


Slika 29. Neizgorjeli uzorak DAP2C2 sniman SEM mikroskopom, uvećanje 100x

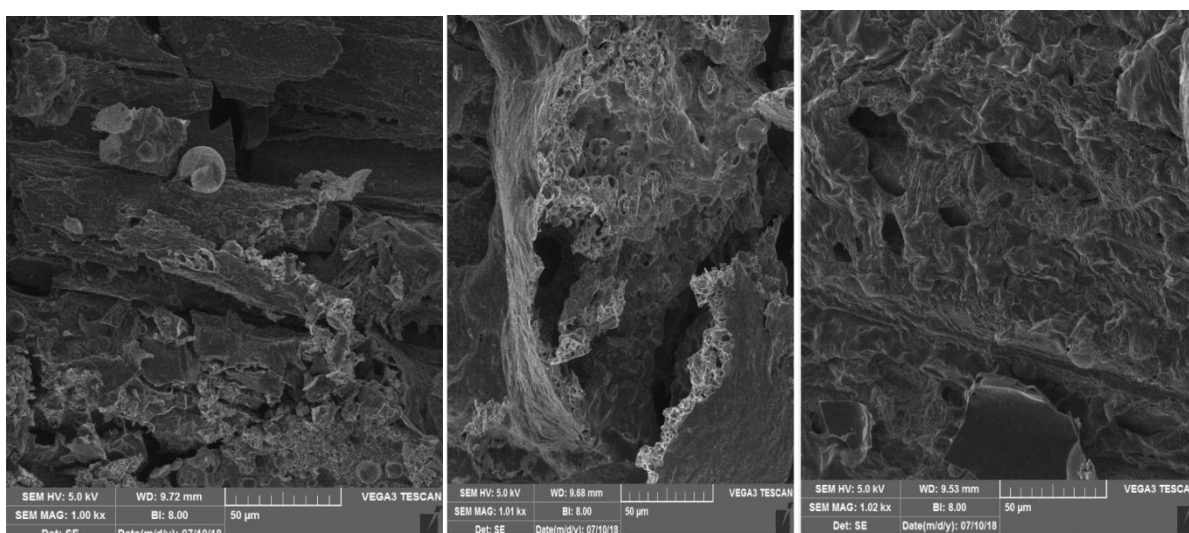


Slika 30. Neizgorjeli uzorak DAP2C2 sniman SEM mikroskopom, uvećanje 1000x

Kako kod neizgorjelih, tako se i kod izgorjelih uzoraka vide manja puknuća filmova (slika 31.) nego kod uzoraka DAP1C2 pa su iz tog razloga uzorci slabije izgorjeli. Analizirajući izgorjele uzorke DAP2C2 (slika 32.) na većem povećanju, može se vidjeti kako je poroznost uzoraka DAP2C2, u usporedbi s uzorcima DAP1C2, manja.

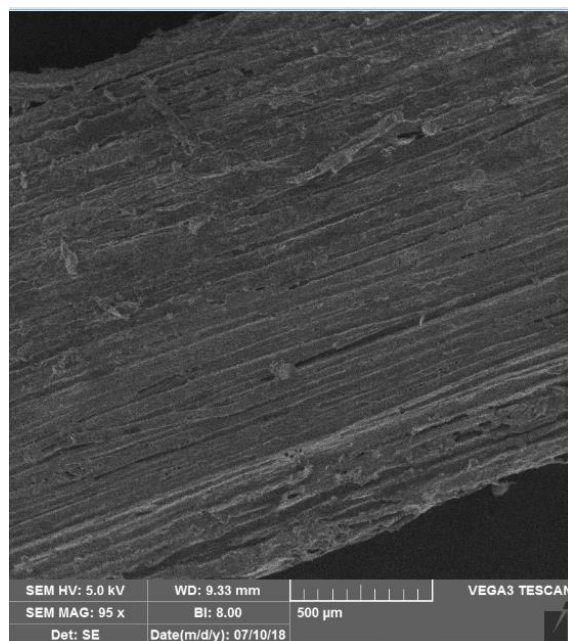


Slika 31. Izgorjeli uzorak DAP2C2 sniman SEM mikroskopom, uvećanje 100x

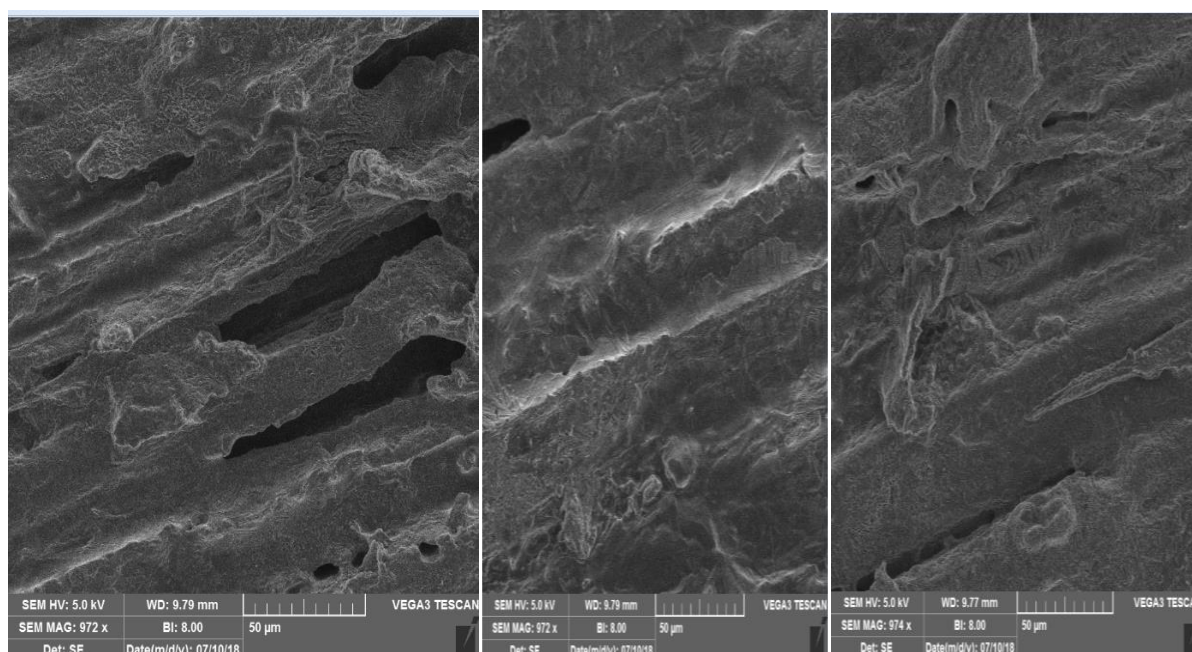


Slika 32. Izgorjeli uzorak DAP2C2 sniman SEM mikroskopom, uvećanje 1000x

Kod uzoraka tretiranih 5 %-tnom otopinom aluminijevog sulfata, film je tanji, a naslage aluminijevog fosfata nisu jasno izražene, odnosno naglašene na neizgorjelom uzorku (slika 33.) pri uvećanju od 100x, dok se kod većeg uvećanja naslage već mogu uočiti (slika 34.). Također nisu uočena ni puknuća film ni na većem, ni na manjem povećanju, ali se kod većeg povećanja mogu uočiti pore (lijevi dio slike 34).



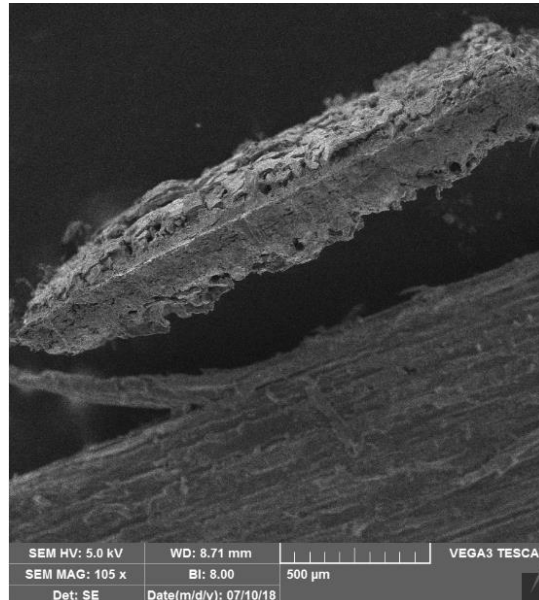
Slika 33. Neizgorjeli uzorak DAP3C2 sniman SEM mikroskopom, uvećanje 100x



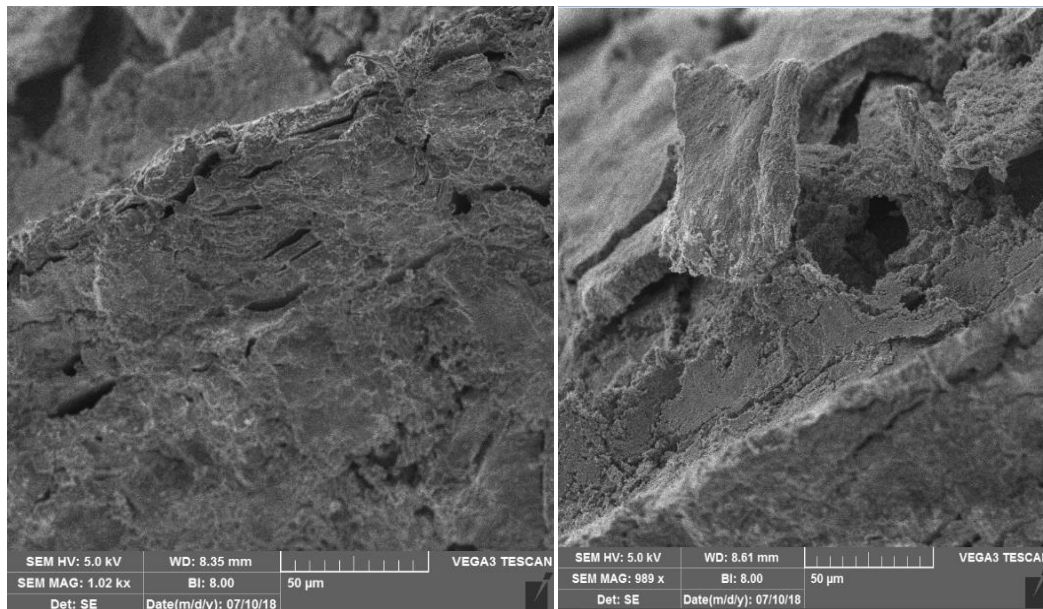
Slika 34. Neizgorjeli uzorak DAP3C2 sniman SEM mikroskopom, uvećanje 1000x

Gledajući poprečni presjek neizgorjelog uzorka DAP3C2, može se uočiti kako film aluminijevog fosfata nije kompaktan, već je porozne i listićaste strukture. To se može uočiti na manjem uvećanju od 100x (slika 35.), ali je bolje uočljivo na uvećanju od 1000x (slika 36.). Usprkos poroznosti, sama struktura aluminijevog fosfata pokazuje određenu

homogenost. Debljina filma izmjerena je prilikom SEM mikrografije te je ustanovljeno da iznosi približno 75 μm .

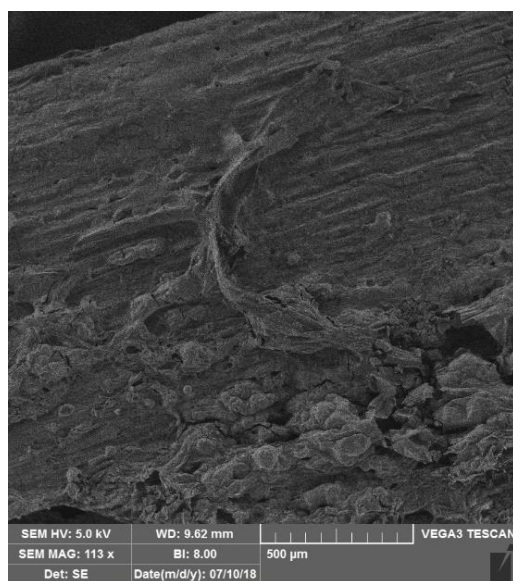


Slika 35. Neizgorjeli uzorak DAP3C2 sniman SEM mikroskopom s bočne strane, uvećanje 100x

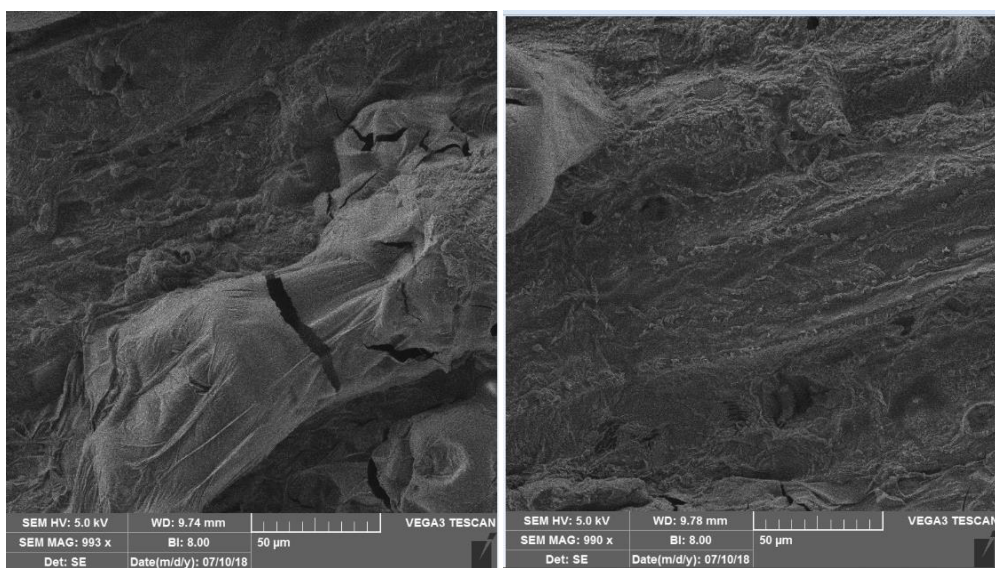


Slika 36. Neizgorjeli uzorak DAP3C2 sniman SEM mikroskopom s bočne strane, uvećanje 1000x

Analizirajući izgorjele uzorke DAP3C2, uočljive su prevlake, ali i njihove pukotine (slika 37. i 38.). Također je kod većeg uvećanja vidljiva manja poroznost naspram uzorka DAP1C2 i DAP2C2 (desna slika, 38.).



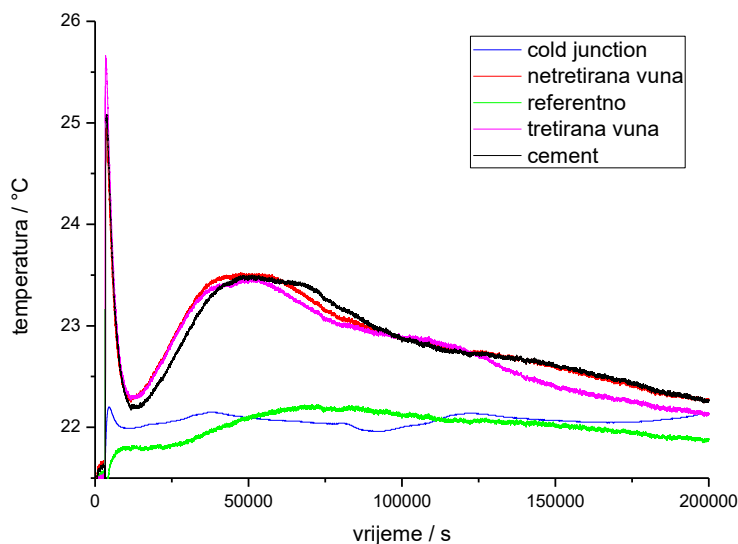
Slika 37. Izgorjeli uzorak DAP3C2 sniman SEM mikroskopom, uvećanje 100x



Slika 38. Izgorjeli uzorak DAP3C2 sniman SEM mikroskopom, uvećanje 1000x

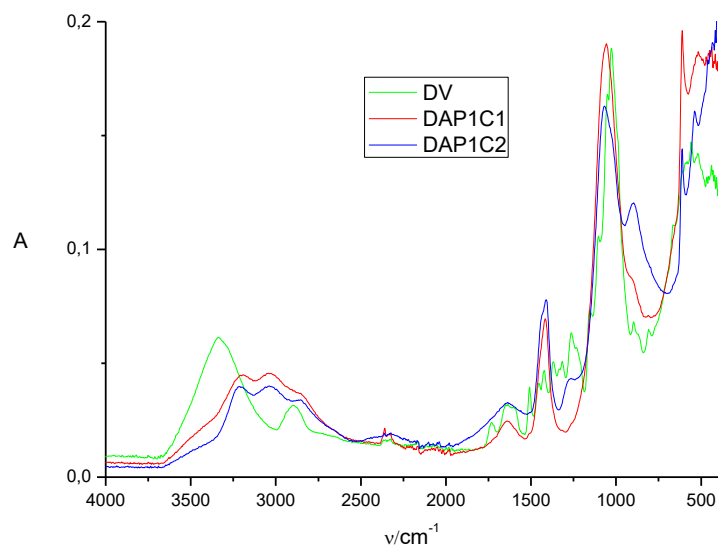
Kako bi se ispitalo utječe li aluminijev fosfat na hidrataciju cementa, provedeno je kalorimetrijsko mjerenje. Kao termostat kalorimetra korišten je komercijalni zamrzivač volumena 380 dm³, koji je preko elektroničke upravljačke jedinice STC-1000 spojen na izvor struje. U kalorimetar su stavljeni pripremljeni uzorci čistog cementa te uzorci s tretiranom i netretiranom drvenom vunom. Mjerenje je provedeno u trajanju od nekoliko dana. Na slici 39. uočljivo je kako kod čistog cementa dolazi do vezivanja kasnije, odnosno kod uzoraka

tretirane i netretirane vune, hidratacija cementa započinje oko pola sata ranije. Uzorci s tretiranom i netretiranom vunom počinju vezivati u isto vrijeme.

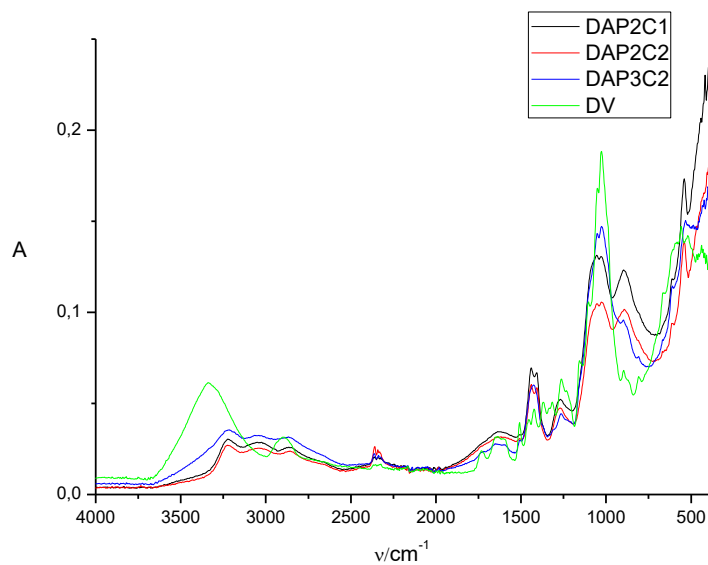


Slika 39. Tijek hidratacije cementa

FTIR spektroskopijom snimani su uzorci drvene vune, DAP1C1, DAP1C2, DAP2C1, DAP2C2, DAP3C2 (neizgorenog i izgorenog) te talog aluminijevog fosfata (slika 40. - 43.). Vrpce koji se javljaju na $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ vezani su uz O-H veze, odnosno ukazuju na prisutnost vode u uzorcima. Javljaju se uglavnom kod svih uzoraka, a najizraženiji su kod drvene vune. Kod uzoraka DAP1C1, DAP1C2, DAP2C1, DAP2C2 te DAP3C2 javljaju se vrpce na valnom broju koje su karakteristične za spojeve fosfora (HPO_4^{2-} i PO_4^{3-}), i to oko vrijednosti 1028 cm^{-1} i 532 cm^{-1} . Kod uzoraka se također javlja porast apsorbancije na vrijednosti oko 1378 cm^{-1} . Ta vrijednost valnog broja karakteristična je za P=O vezu, koju aluminijev fosfat u svojoj strukturi sadrži.

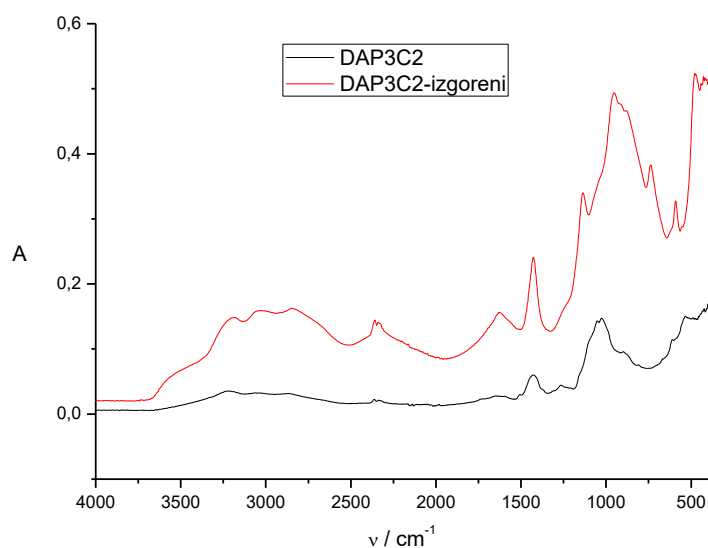


Slika 40. FTIR spektar drvene vune i uzoraka DAP1C1 i DAP1C2



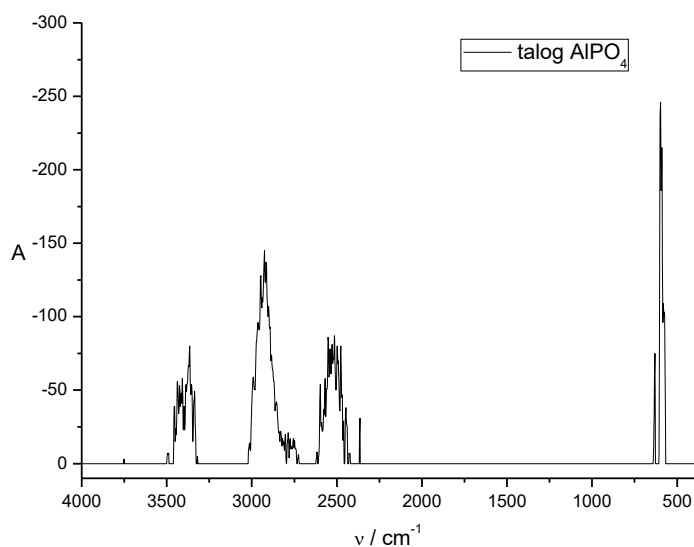
Slika 41. FTIR spektar uzoraka drvene vune i DAP2C1, DAP2C2 i DAP3C2

Vrpce izgorenog DAP3C2 uzorka jasnije su izražene, jačeg intenziteta (slika 42.) iz razloga što je prilikom gorenja i povišene temperature došlo do kristalizacije aluminijevog fosfata.



Slika 42. FTIR spektar neizgorenog i izgorenog DAP3C2 uzorka

FTIR spektar samog spoja koji je korišten za impregnaciju drva prikazan je na slici 43. Valni brojevi od približno 2900 i 2500 cm^{-1} karakteristične su za O-H veze u H_2PO_4^- . Vrpca na 598 cm^{-1} vezana je uz HPO_4^{2-} i PO_4^{3-} . Iz navedenog se može naslutiti da miješanjem aluminijevog sulfata-18-hidrata i di-amonijevog hidrogen fosfata ne nastaje čisti aluminijev fosfat već mješavina fosfata, hidrogen i di-hidrogen fosfata.



Slika 43. FTIR spektar taloga aluminijevog fosfata

5. ZAKLJUČAK

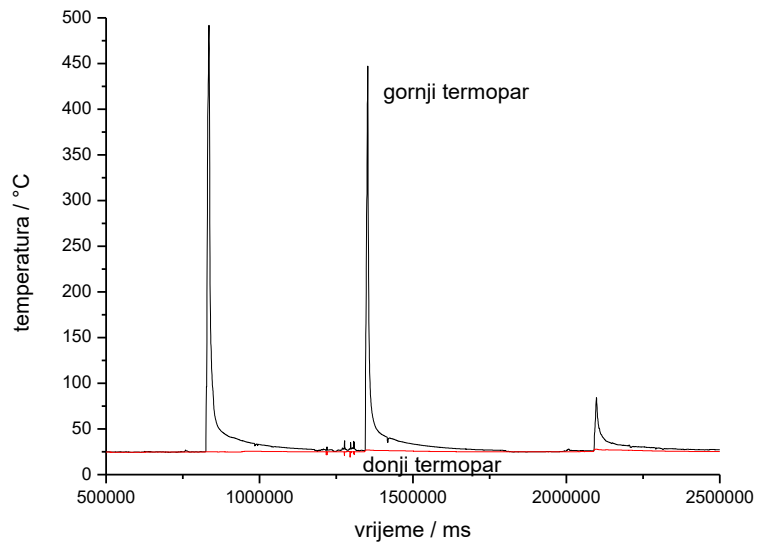
Ispitivan je postupak *in situ* taloženja tankih prevlaka/filmova aluminijevog fosfata na drvenoj vuni. Može se potvrditi kako se aluminijev fosfat može uporabiti kao usporivač gorenja drveta i drvene vune u značajnoj mjeri. Razvijena je aparatura za ispitivanje gorenja drvene vune koja zadovoljava laboratorijske/istraživačke potrebe. Potreban je daljnji razvoj aparature kako bi se bolje kontroliralostrujanje zraka, te omogućilo reproducibilnopaljenje uzoraka, plamenom ili nekom drugom metodom. Prostor za daljnje istraživanje postoji i na području koje se tiče samih požarnih značajki i karakteristika, odnosno parametara i metoda pomoću kojih bi se moglo što jednostavnije i preciznije definirati koliko drvena vuna uistinu gori ili ne. Nije provedena detaljna analiza aluminijevog fosfata u smislu ispitivanje strukture dobivenog taloga, te se ne može utvrditi da li nastaje aluminijev fosfat ili smjesa fosfata, hidrogen i di-hidrogen fosfata. Otopine manjih koncentracija stvaraju filmove na drvenoj vuni koji ne pucaju i bolje štite drvo od utjecaja plamena. Isto tako su uzorci bolji, manje gorivi ako se tretiraju u dva ciklusa.

6. LITERATURA

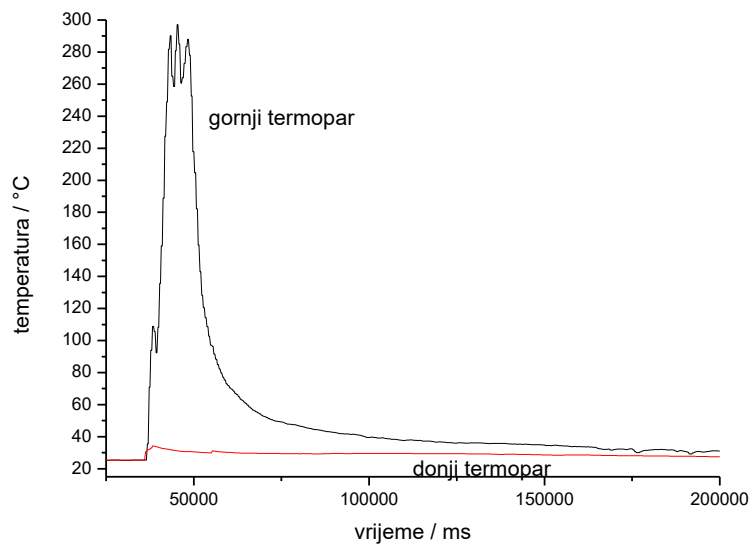
1. <https://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplgtr/fplgtr113/ch04.pdf> (pristup 12.9.2018.)
2. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=16354> (pristup 4.9.2018.)
3. N. L.Serdarević, Diplomski rad: „Utjecaj kemijske obrade drvene vune na zapaljivost drvo-cementnog kompozita“, Sveučilište u Zagrebu, FKIT, Zagreb, 2016.
4. <http://www.bs-wiki.de/mediawiki/index.php?title=Datei:Cellulose.jpg> (pristup: 4.9.2018.)
5. https://en.wikipedia.org/wiki/Wood#Chemistry_of_wood (pristup 28.6.2018.)
6. M. K.Misra, K. W. Ragland, A. J. Baker, Wood ash composition as a function of furnace temperature, Biomass and Bioenergy **4**(2) (1993) 104.
7. <https://www.explainthatstuff.com/wood.html> (pristup 28.6.2018.)
8. https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1370701270-0-drvo_13.pdf (pristup 1.7.2018.)
9. <https://www.fsb.unizg.hr/kmb/200/220/kmb221.htm> (pristup 4.9.2018.)
10. D. Vrkljan, M. Klanfar, Tehnologija nemetalnih mineralnih sirovina: Cement; RGN, Zagreb, lipanj 2010.
11. <https://www.christianpfeiffer.com/industry/cement-industry/> (pristup 28.6.2018.)
12. <https://www.heidelbergcement.com/en/cement> (pristup 28.6.2018.)
13. N. Bijelić, Praćenje transformacije cementnih kompozita iz pseudo-viskoznog u kruto stanje elastičnim valovima, Sveučilište u Zagrebu, Građevinski Fakultet, Zagreb, 2009.
14. E. Johansson, Woodwool slabs – Manufacture, Properties and Use, Building Issues **6** (3)(1994)
15. https://hr.wikipedia.org/wiki/Drvena_vuna (pristup 7.5.2018.)
16. <https://www.indiamart.com/proddetail/wood-wool-board-6787977833.html> (pristup 7.5.2018.)
17. J. Macan, Kompozitni materijali, Interna skripta za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
18. J. L. Pehanich, P. R. Blankenhorn, M.R. Silsbee, Wood fiber surface treatment level effects on selected mechanical properties of wood fiber–cement composites, Cement and Concrete Research **34** (2004) 59-60.

19. S. Frybort, R. Mauritz, A. Teischinger, U. Müller, Cement bonded composites review, *BioResources* **3**(2), 606-626
20. https://www.knaufinsulation.com/sites/ki_com/files/pages/IM17%20Heraklith%20article.pdf (pristup: 4.9.2018.)
21. Z. Kardum, Priručnik za osposobljavanje zaštite od požara, 2014.
22. Đ. Pavelić, Ponašanje građevinskog materijala u požaru, *Sigurnost* **57** (3) (2015) 263-266
23. V. Jirouš-Rajković, J. Miklečić, Usporivači gorenja drva, *Drvena industrija* **60** (2) (2009) 111-121.
24. M. Leskovac, Predavanja za kolegij Dodatci za polimerne materijale i proizvode, 2017./2018., FKIT
25. <http://virtual.vtt.fi/virtual/innofirewood/stateoftheart/database/burning/burning.html>(pristup 13.9.2018.)
26. E. Magovac i sur., Nehalogene obrade protiv gorenja celuloznih tekstilnih materijala, *Tekstil***64** (9-10) (2015) 288.
27. https://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_phosphate (pristup 5.9.2018.)
28. http://www.softschools.com/formulas/chemistry/aluminium_phosphate_formula/442/ (pristup 12.9.2018.)

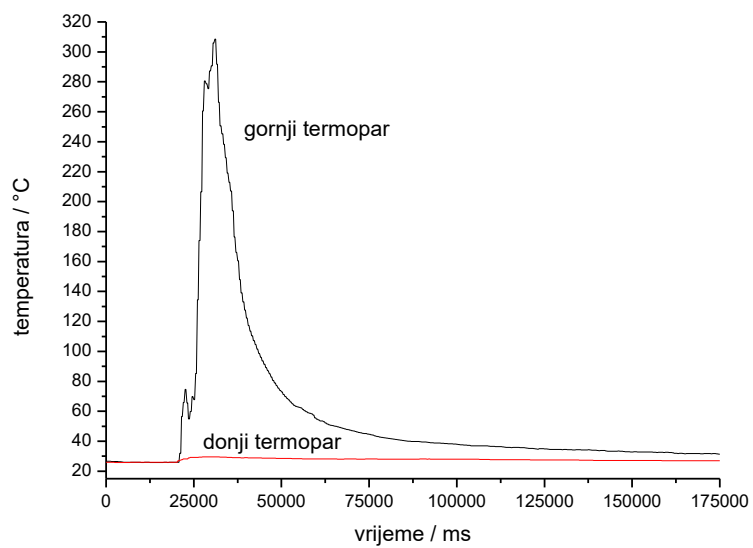
7. PRILOZI



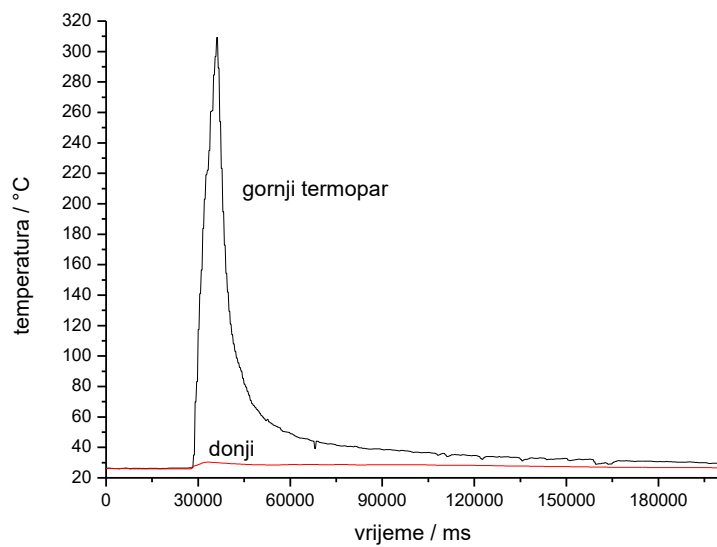
Slika 44. Paljenje uzoraka 1, 2 i 3 duljine 10 cm



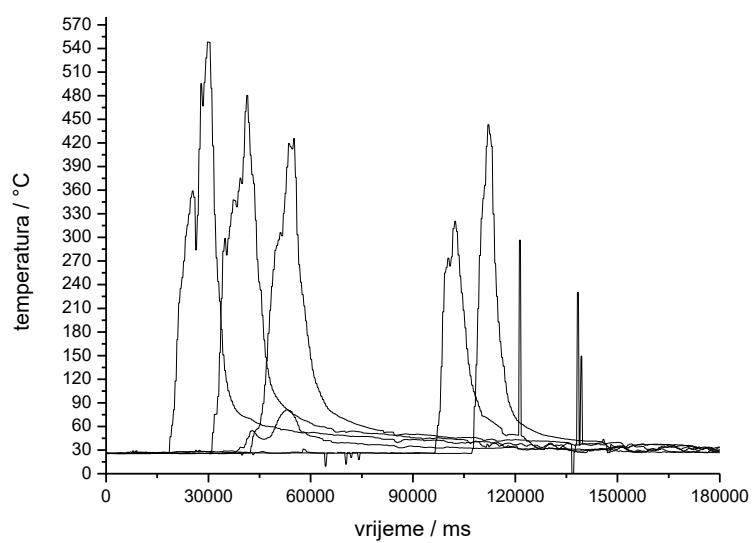
Slika 45. Paljenje uzorka 4 duljine 10 cm



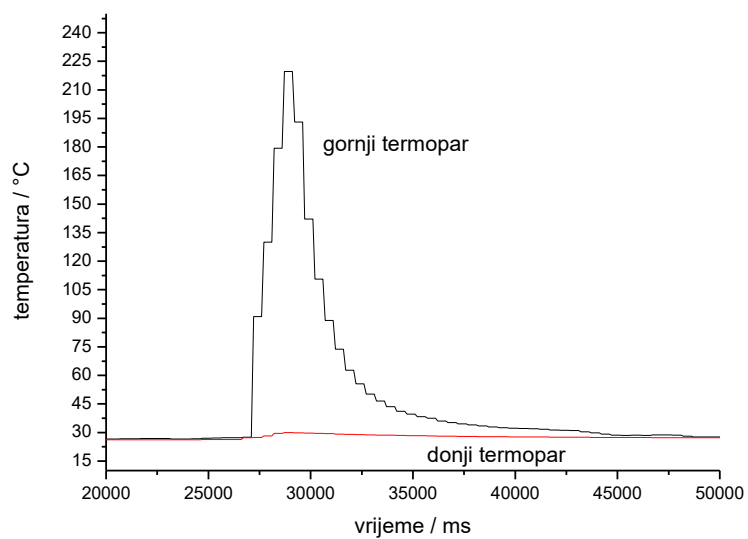
Slika 46. Paljenje uzorka 5 duljine 10 cm



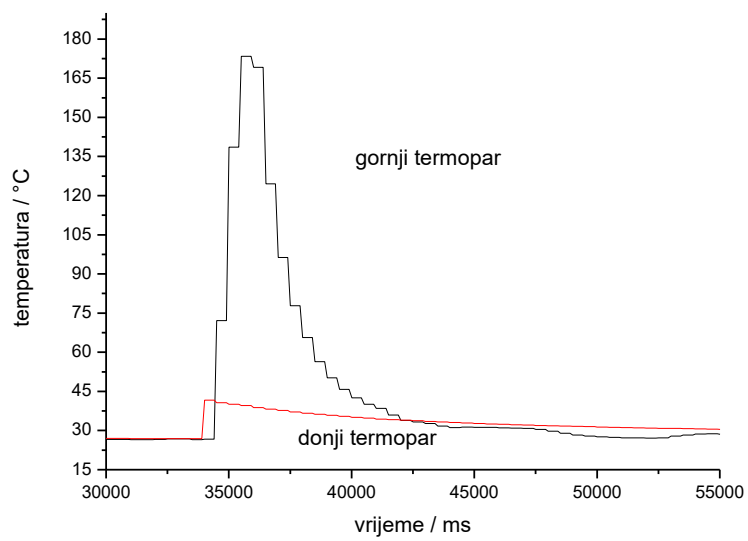
Slika 47. Paljenje uzorka 6 duljine 10 cm



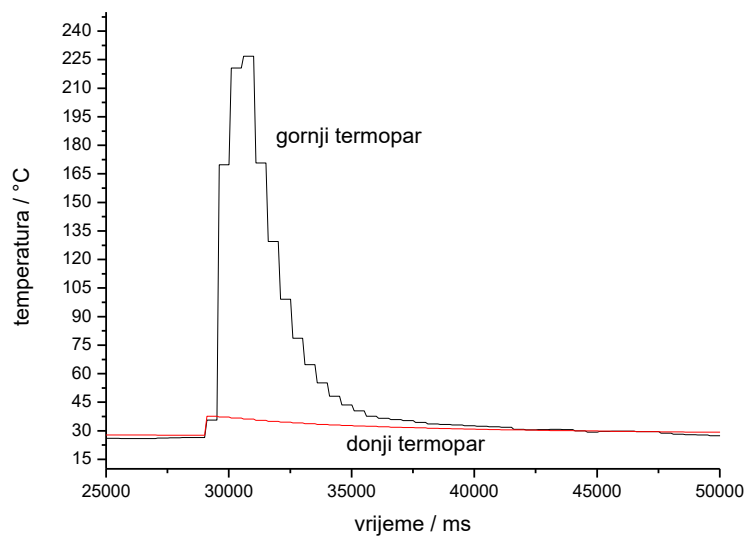
Slika 48. Paljenje uzoraka duljine 15 cm (6 uzoraka, samo gornji termopar)



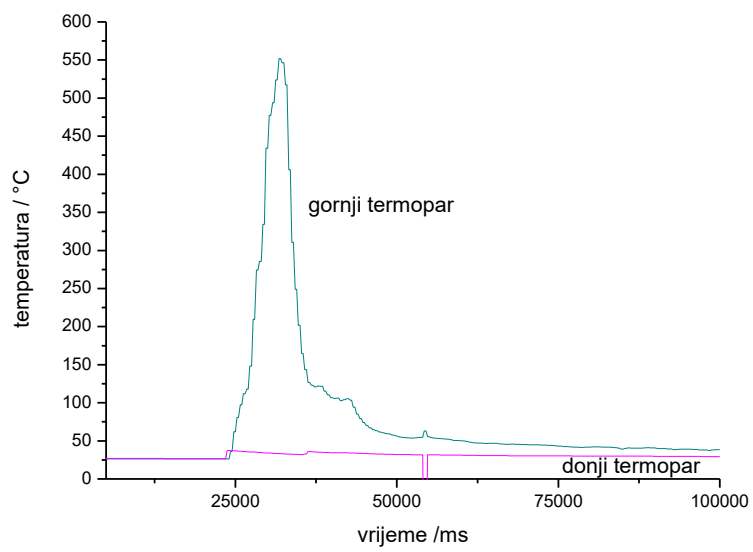
Slika 49. Prva slijepa proba upaljačem



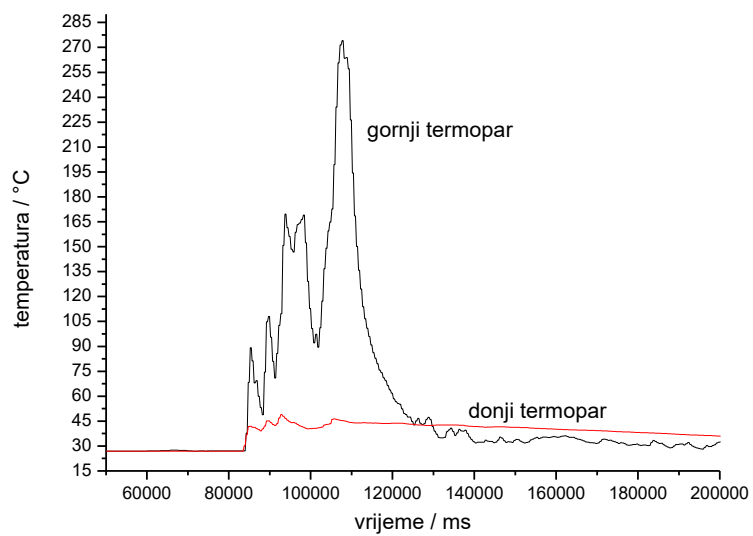
Slika 50. Druga slijepa proba upaljačem



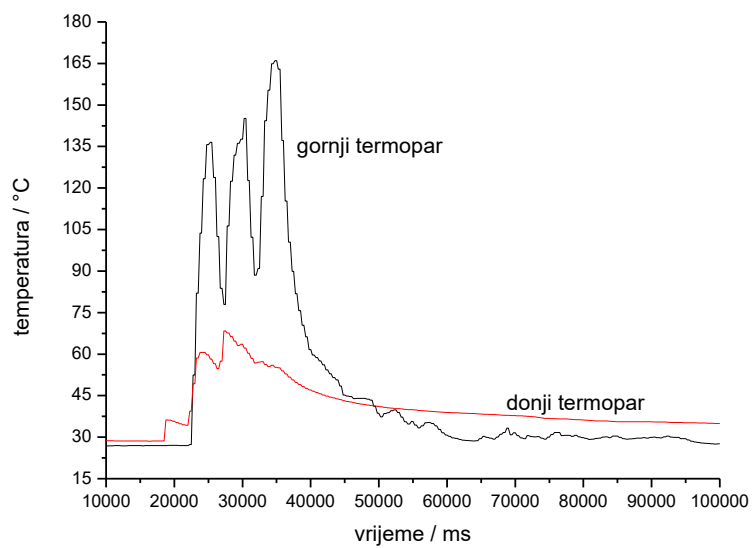
Slika 51. Treća slijepa proba upaljačem



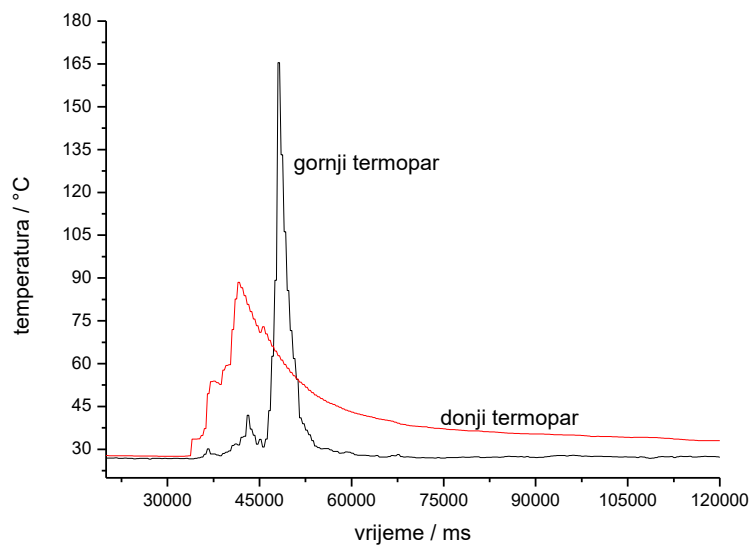
Slika 52. Paljenje čistog sušenog snopa



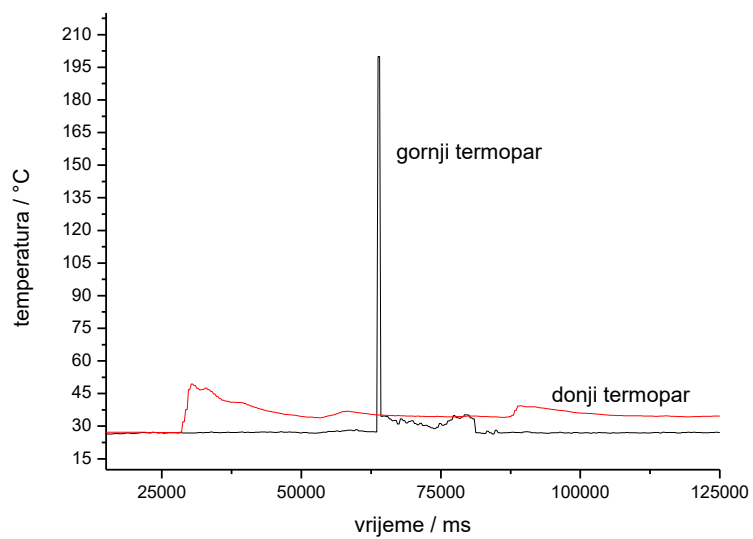
Slika 53. DAP1C1-uzorak 1



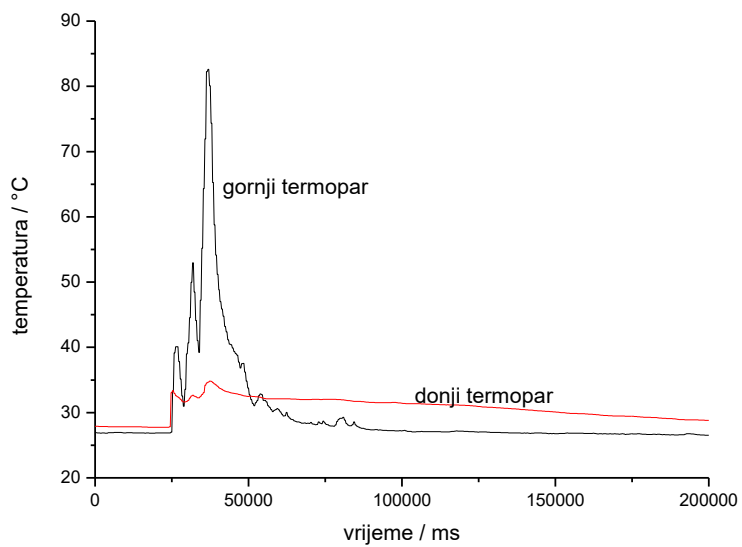
Slika 54. DAP1C1-uzorak 2



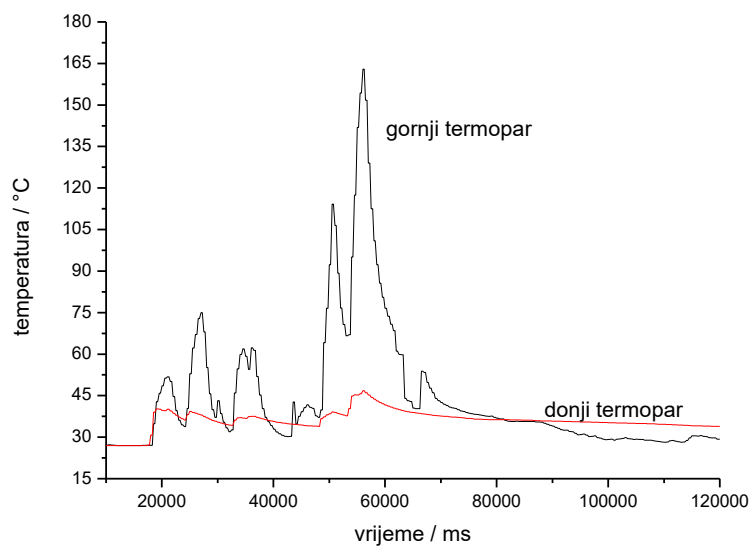
Slika 55. DAP1C1-uzorak 3



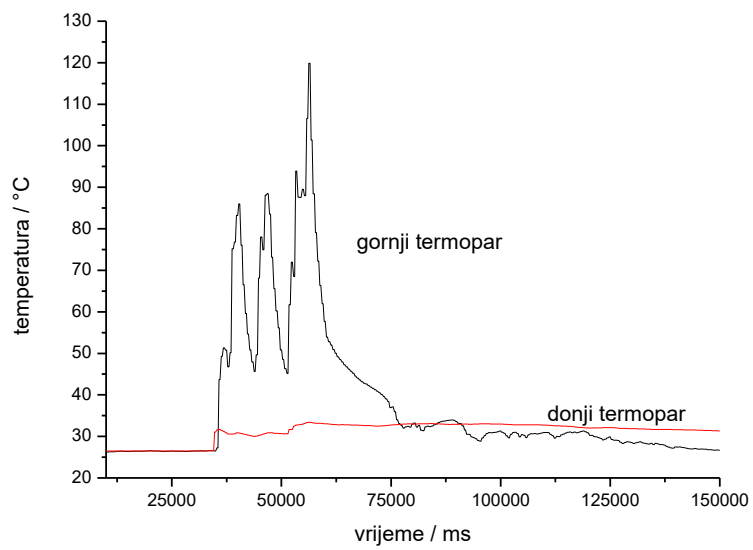
Slika 56. DAP1C2-uzorak 1



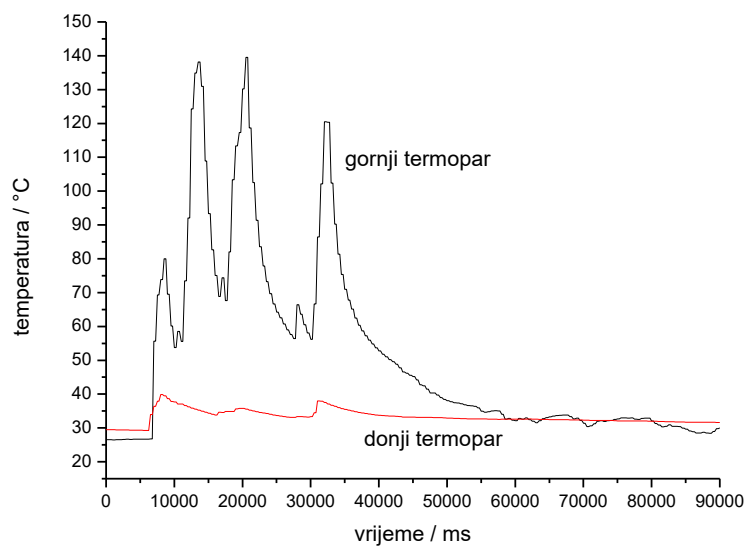
Slika 57. DAP1C2-uzorak 2



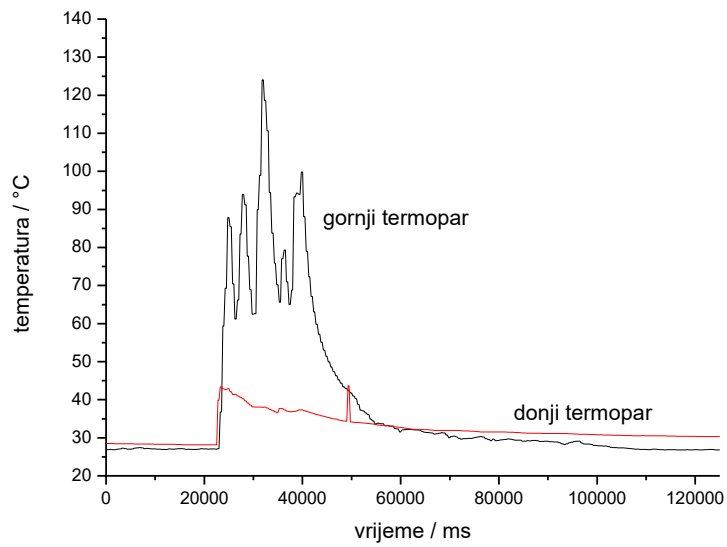
Slika 58. DAP1C2- uzorak 3



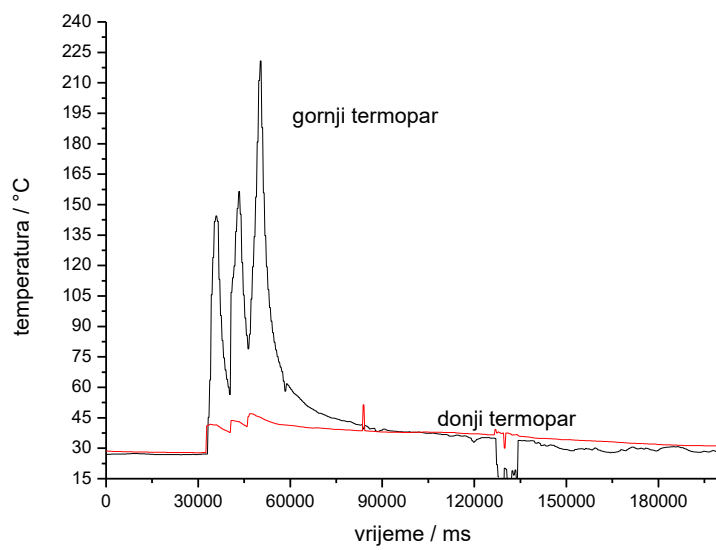
Slika 59. DAP2C1-uzorak 4



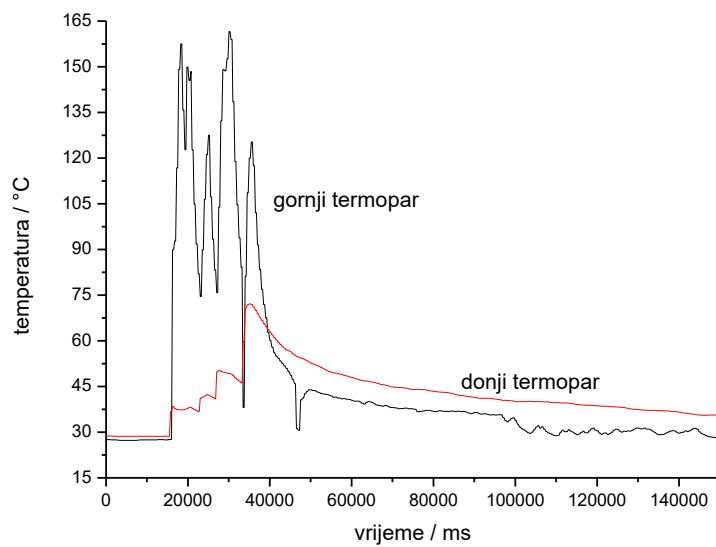
Slika 60. DAP2C1-uzorak 5



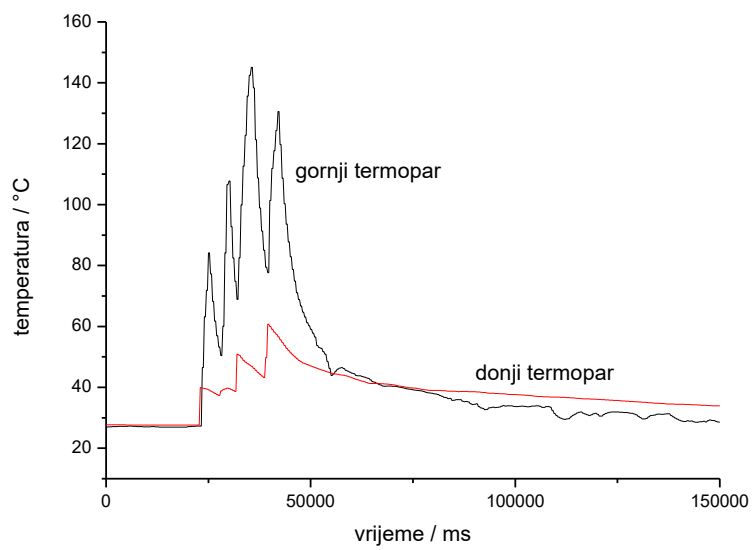
Slika 61. DAP2C1-uzorak 6



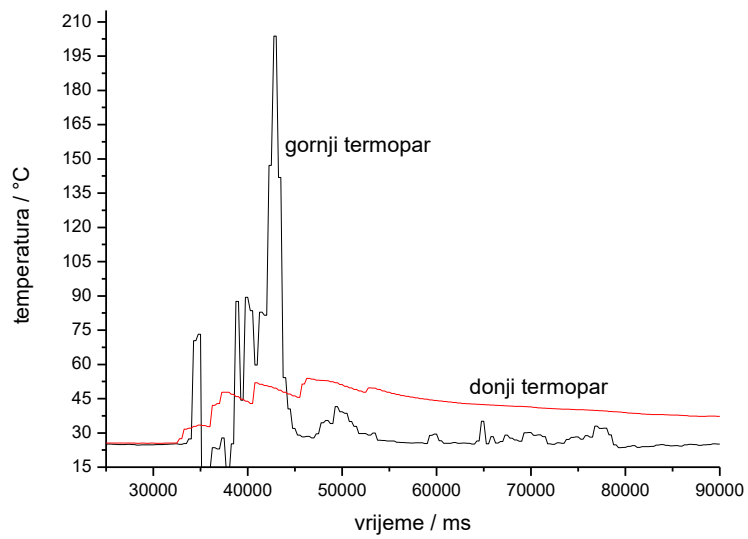
Slika 62. DAP2C2 – uzorak 4



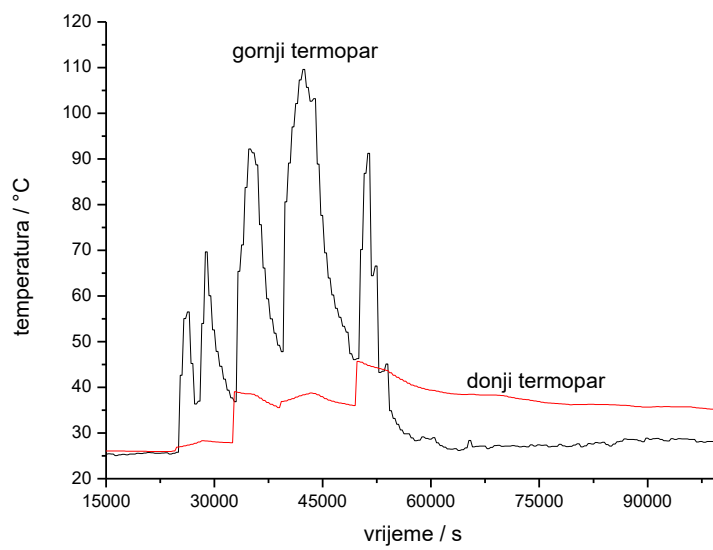
Slika 63. DAP2C2 – uzorak 5



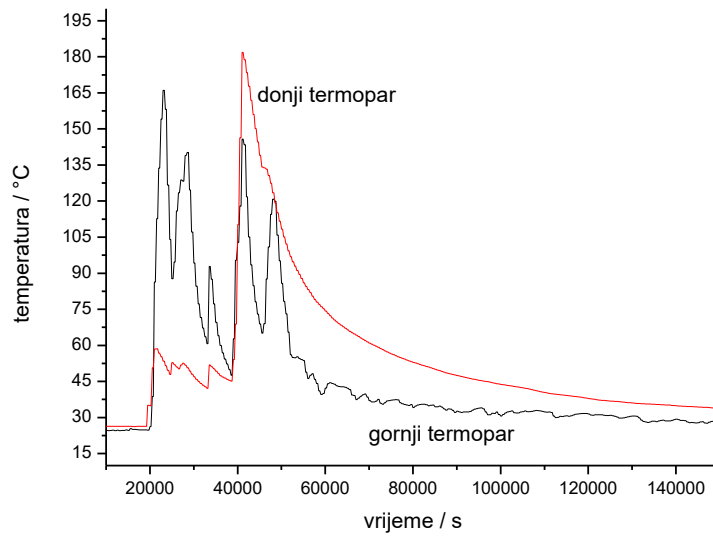
Slika 64. DAP2C2 – uzorak 6



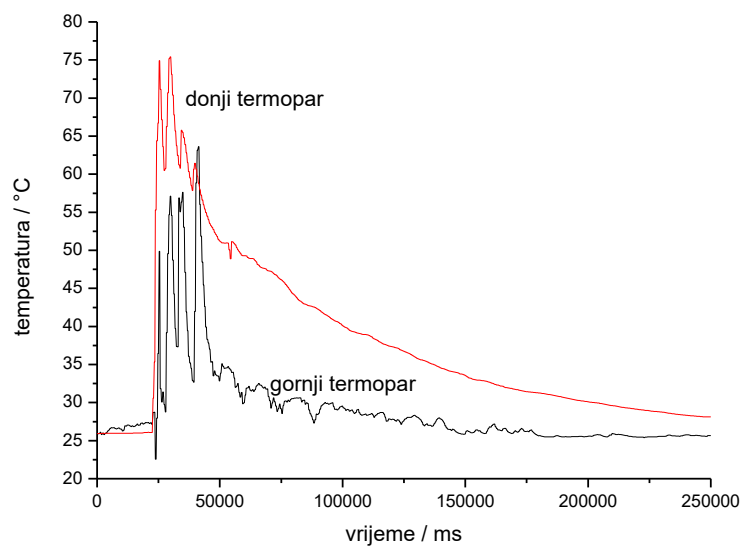
Slika 65. DAP3C1-uzorak 1



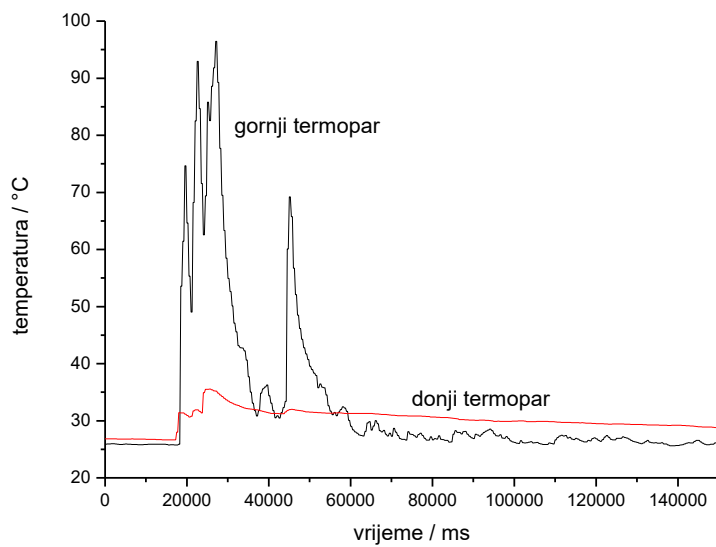
Slika 66. DAP3C1-uzorak 2



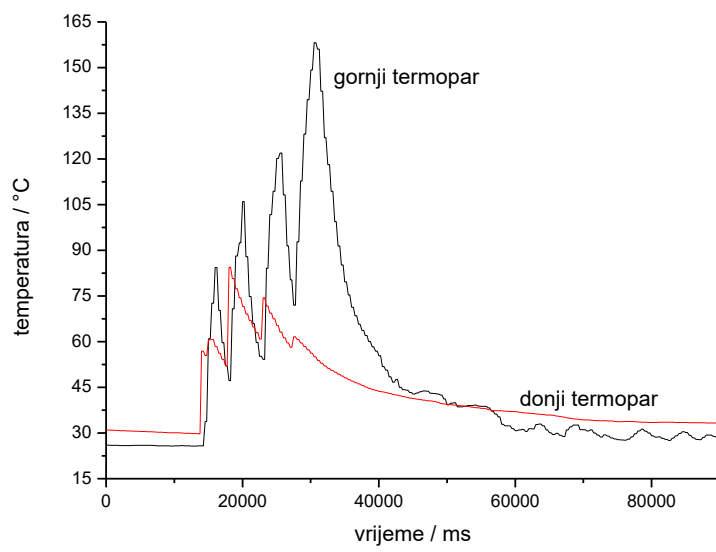
Slika 67. DAP3C1-uzorak 3



Slika 68. DAP3C2 – uzorak 1



Slika 69. DAP3C2 – uzorak 2



Slika 70. DAP3C2 – uzorak 3

8. ŽIVOTOPIS

Valentina Dragčević [REDACTED] U osnovnu školu krenula je 2000., koju je do 2003. pohađala u Svetom Križu Začretju, a od 2003. do 2008. u Krapinskim Toplicama. Uz osnovnu školu, pohađala je i osnovnu glazbenu školu u Krapini u razdoblju 2002. – 2008.. Nakon završene osnovne škole, 2008. Upisala je opću gimnaziju u Gimnaziji Antuna Gustava Matoša z Zaboku, koju je završila 2012. godine. Iste te godine upisala je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije na Sveučilištu u Zagrebu, studij Kemija i inženjerstvo materijala. Sveučilišni preddiplomski studij završila je u rujnu 2016., a tema završnog rada bila je Usporedba mili i mikroreaktora, pod mentorstvom doc.dr.sc. Domagoja Vrsaljka. Studentsku stručnu praksu studentica je obavila u tvornici stakla Vetropack Straža u Humu na Sutli. Sveučilišni diplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na istom fakultetu upisala je 2016. godine.