

# Vatrootpornost bukovih masivnih elemenata tretiranih otopinama različitih retardanata

---

**Pijalović, Dorian**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Forestry and Wood Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet šumarstva i drvne tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:108:287324>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-28**



*Repository / Repozitorij:*

[University of Zagreb Faculty of Forestry and Wood Technology](#)



**FAKULTET ŠUMARSTVA I DRVNE TEHNOLOGIJE SVEUČILIŠTA U  
ZAGREBU**

**DRVNA TEHNOLOGIJA**

**DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK**

**DIPLOMSKI STUDIJ**

**DRVNOTEHNOLOŠKI PROCESI**

**DORIAN PIJALOVIĆ**

**VATROOTPORNOST BUKOVIH MASIVNIH ELEMENATA  
TRETIRANIH OTOPINAMA RAZLIČITIH RETARDANATA**

**DIPLOMSKI RAD**

**ZAGREB , rujana 2022.**

**FAKULTET ŠUMARSTVA I DRVNE TEHNOLOGIJE SVEUČILIŠTA U  
ZAGREBU**

**DRVNA TEHNOLOGIJA**

**DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK**

**DIPLOMSKI STUDIJ**

**DRVNOTEHNOLOŠKI PROCESI**

**DORIAN PIJALOVIĆ**

**VATROOTPORNOST BUKOVIH MASIVNIH ELEMENATA  
TRETIRANIH OTOPINAMA RAZLIČITIH RETARDANATA**

**DIPLOMSKI RAD**

**ZAGREB , rujana 2022.**

**FAKULTET ŠUMARSTVA I DRVNE TEHNOLOGIJE SVEUČILIŠTA U  
ZAGREBU**

**DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK**

**VATROOTPORNOST BUKOVIH MASIVNIH ELEMENATA  
TRETIRANIH OTOPINAMA RAZLIČITIH RETARDANATA**

DIPLOMSKI RAD

Diplomski studij: Drvnotehnološki procesi

JMBAG: 0068228325

Broj indeksa: 1213/2020

Datum odobrenja teme: 29.04.2022.

Datum predaje rada: 11.09.2022.

Datum obrane rada: 28.09.2022.

**Zagreb, rujan, 2022.**



	<b>IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI</b>	<b>OB FŠDT 05 07</b>
		Revizija: 2
		Datum: 29.04.2021.

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

U Zagrebu, 28.09.2022. godine

---

*vlastoručni potpis*

Dorian Pijalović

## Dokumentacijska kartica

Naslov	Vatrootpornosti bukovih masivnih elemenata tretiranih otopinama različitih retardanata
Title	Fire resistance of solid beech elements treated with solutions of different retardants
Autor	Dorian Pijalović
Adresa autora	A.Šenoje 9, Petrinja
Mjesto izrade	Petrinja
Vrsta objave	Diplomski rad
Mentor	Prof. dr. sc. Hrvoje Turkulin
Godina objave	2022.
Obujam	VI+93 stranica, 41 tablica, 63 slika, 51 navoda literature
Ključne riječi	bukovina, vatrootpornost, zapaljivost, vatrozaštitni premazi, konusni kalorimetar
Keywords	beech wood, fire resistance, flammability, fire retardants, conical calorimeter
Sažetak	<p>Ovim istraživanjem utvrđuju se učinci primjene usporivača gorenja u različitim koncentracijama postupkom impregnacije drvnih materijala (bukovina, beech wood, (<i>Fagus Sylvatica</i>)). Vatrozaštitna sredstva korištena u ovoj studiji su borna kiselina - <math>H_3BO_3</math> (BA), boraks - <math>Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O</math> (BX) i čisti di-amonijev hidrogen fosfat - <math>(NH_4)_2HPO_4</math> (D), kao i kombinacije ranije spomenutih spojeva: BA+BX, BA+D, D+BA+BX. Spojevi su pripremljeni u 3 različite koncentracije: 1 %, 3 % i 5 %, ukupni broj pripremljenih uzoraka je 63. Metoda ispitivanja je korištenje konusnog kalorimetra, za ispitivanje otpornosti na vatru, prema ISO 5660 - 1. Rezultati pokazuju HRR – heat release rate (brzina ispuštanja topline), THR – total heat release rate (brzina prolaznog/ukupnog ispuštanja topline), MARHE – maximum average rate of heat emission (maksimalna prosječna brzina ispuštanja topline) itd., u materijalima koji su prethodno pripremljeni sa usporivačima gorenja u odnosu na netretirane materijale ili materijale bez vatrozaštitnih premaza niti površinske obrade. Cilj istraživanja je pokazati u kojoj mjeri usporivači gorenja djeluju na vatrootporna svojstva drva. Nadalje, ispitati promjene koje se događaju sa promjenom koncentracije odabranih vodenih otopina impregnacije. Analizirati dobivene podatke (ANOVA) kako bi mogli zaključiti što se događa sa vatrootpornim svojstvima ako povećavamo/smanjujemo koncentraciju otopine.</p>

# SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	<b>IV</b>
<b>1. OPĆENITO</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. Općenito o vatrootpornim svojstvima i gorenju drva</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2. Gorenje drva</b> .....	<b>2</b>
<b>1.3. Požarna svojstva drva</b> .....	<b>4</b>
1.3.1. Zapaljivost materijala .....	4
1.3.2. Oslobođanje topline i širenje požara.....	6
1.3.3. Pougljenjivanje ili karbonizacija drva .....	7
1.3.4. Stvaranje dima i njegova toksična svojstva.....	8
<b>1.4. Vatrousporivači (usporivači gorenja)</b> .....	<b>9</b>
1.4.1. Vatrousporavajući spojevi na bazi anorganskih soli .....	12
1.4.2. Vatrousporavajući spojevi na bazi bora .....	13
1.4.3. Vatrousporavajući spojevi na bazi fosfora i dušika.....	14
<b>1.5. Konusna kalorimetrija</b> .....	<b>15</b>
<b>2. MATERIJALI I METODE</b> .....	<b>19</b>
<b>2.1. Uzorci drva i obrada uzoraka prije impregnacije</b> .....	<b>19</b>
<b>2.2. Priprema vodenih otopina impregnacijskih sredstava</b> .....	<b>20</b>
<b>2.3. Impregnacijski proces obrade ispitnih uzoraka</b> .....	<b>21</b>
<b>2.4. Metoda konusnog kalorimetra za ispitivanje vatrootpornosti</b> .....	<b>23</b>
<b>2.5. ANOVA i Tukeys post hoc testovi</b> .....	<b>23</b>
<b>3. REZULTATI PROVEDENOG ISPITIVANJA I DISKUSIJA</b> .....	<b>25</b>
<b>3.1. Prosječne dobivene vrijednosti THR-a, EHC-a i topline izgaranja</b> .....	<b>25</b>
<b>3.2. Obrada podataka nakon procesa impregnacije</b> .....	<b>30</b>
<b>3.3. Prosječne dobivene vrijednosti koncentracije O<sub>2</sub></b> .....	<b>36</b>
<b>3.4. Prosječne dobivene vrijednosti gubitka mase</b> .....	<b>40</b>
<b>3.5. Prosječne dobivene vrijednosti koncentracije CO<sub>2</sub></b> .....	<b>42</b>
<b>3.6. Prosječne dobivene vrijednosti ARHE</b> .....	<b>45</b>
<b>3.7. Prosječne dobivene vrijednosti HRR</b> .....	<b>53</b>
<b>3.8. ANOVA analiza i Tukeys post hoc testovi za prosječne vrijednosti THR-a za ispitane uzorke</b> ....	<b>59</b>
<b>3.9. ANOVA analiza i Tukeys post hoc testovi za prosječne vrijednosti EHC-a za ispitane uzorke</b> ....	<b>66</b>

<b>3.10. ANOVA analiza i Tukeys post hoc testovi za prosječne vrijednosti topline izgaranja za ispitane uzorke .....</b>	<b>73</b>
<b>4. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>81</b>
<b>LITERATURA.....</b>	<b>83</b>

## **PREDGOVOR**

---

### **PREDGOVOR**

Ovom prilikom bih želio zahvaliti mentoru prof.dr.sc. Hrvoju Turkulinu, doc.dr.sc. Vjekoslavu Živkoviću, doc.dr.sc. Miklečiću i doc.dr.sc. Španiću koji su svojim konstruktivnim i korisnim savjetima, stručnim znanjem i izuzetnom susretljivošću sudjelovali u izradi ovog diplomskog rada. Također se zahvaljujem svim profesorima i djelatnicima na Šumarskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu koji su mi omogućili Erasmus putovanje i pohađanje stručne prakse u inozemstvu i koji su me tijekom školovanja strpljivo prenosili znanje i izgradili me kao akademskog građanina. Nadalje, svim profesorima i djelatnicima na Czech University of Life Sciences u Pragu, Faculty of Forestry and Wood Sciences, posebno odjelu Department of Wood Processing and Biomaterials i gospodinu dr.sc. Jozefu Mitterpachu koji je odradio ulogu mentora na prihvatnoj instituciji. Ne smijem izostaviti nesebičnost kolega koji su mi pomagali da prevladam probleme tokom školovanja, kao i kolegama sa drugih fakulteta koji su mi ustupili dio literature potrebnu za izradu samog rada. Najveću zahvalnost dugujem obitelji i prijateljima koji su bili od ogromne pomoći tokom dugogodišnjeg obrazovanja bez čije bi podrške studiranje bilo gotovo nemoguće. Hvala Vam svima.

## UVOD

Drvo je široko primjenjivani građevinski materijal u građevinskom sektoru zbog svog visokog omjera čvrstoće i težine, ekoloških svojstava, biorazgradivosti te estetskih svojstava (Fu, 2018; Gao i sur., 2006). Iako je drvo odavno visoko cijenjen građevinski materijal, od iznimne je važnosti pravilno ga zaštititi te ostvariti njegov puni potencijal na tržištu. Celulozni materijali na bazi ugljika, kao što su drvo, kompoziti na bazi drva i bioloških materijala, zapalit će se, pirolizirati ili na neki drugi način gorjeti kada su izloženi bilo radijacijskoj energiji (kao od usijanog izvora ili vatre na maloj udaljenosti) ili dovoljno izravnoj toplini (kao iz plamena u izravnom kontaktu) (Yalinkiliç i sur., 1998; Uner i sur., 2016). Očuvanje drvnog materijala od utjecaja okoliša te posljedično osiguravanje dugog razdoblja uporabe ima i svoju ekonomsku važnost. Pored ekonomske isplativosti važno je misliti i na sve veće onečišćenje okoliša koje iziskuje osmišljavanje i korištenje ekološki prihvatljivih kemikalija i metoda u industriji zaštite drva. Prema tome, impregnacija drva jedna je od najstarijih i najčešće korištenih tehnika zaštite drva (Pařil, 2016) sa svojom iznimno kompleksnom i zanimljivoj povijesti o kojoj ćemo u nastavku reći malo više.

Godine 1735. Jonathan Wild dobio je patent u Engleskoj za tretman stipsom, željeznim sulfatom i boraksom. 1821. godine, na zahtjev Luja XVIII. od Francuske, Gay-Lussac je isprobao mnoge tretmane za zaštitu od plamena te preporučio amonijev fosfat, mješavinu amonijevog fosfata i amonijevog klorida ili mješavinu amonijevog klorida i boraksa (Browne, 1958; Blasi i sur., 2007). Dobro je poznato da se materijali izrađeni od drva mogu tretirati spojevima koji sadrže dušik, fosfor, halogene elemente i bor kao što su amonijev fosfat, amonijev halid, borna kiselina i boraks kako bi se poboljšala otpornost na vatru te ubrzalo stvaranje karboniziranog sloja na materijalima. Bor je bezbojan, bez mirisa, jeftin i nema korozivno djelovanje. Štoviše, budući da spojevi bora nisu štetni za ljudsko zdravlje, već se dugi niz godina koriste kao ekološki prihvatljiva sredstva za impregnaciju (Salman i sur., 2014). Bornu kiselinu (BA) i boraks (BX) najčešći su spojevi bora koji su pronašli mnoga područja primjene u industriji za zaštitu drva kako bi se postigla prednost njihove biološko zaštitne učinkovitosti i otpornosti na vatru (Brahmia i sur., 2020). Bornu kiselina katalizira dehidraciju i druge reakcije eliminacije kisika u drvu na relativno niskoj temperaturi (100-300 C). Također, borna kiselina povećava reakciju dehidracije u celuloznoj komponenti drva, što dovodi do povećane količine pougljenog materijala i smanjene količine hlapljivih organskih spojeva, smanjuje tinjajuće i užareno izgaranje, ali ima i mali učinak na širenje plamena. S druge strane, boraks djeluje na smanjenje širenja požara, ali može potaknuti tinjanje ili žarenje. Stoga se ovi

spojevi obično koriste zajedno dajući izvrsnu reakciju u zaštiti od vatre te istodobnu učinkovitost kao zaštitno sredstvo od gljivica i insekata (Baysal i sur., 2007). Turska ima najveće rezerve bora (B) u svijetu sa 73,4% ukupnih rezervi (Uslu i sur., 2021). Spoj bora pokazao je svoju visoku učinkovitost u povećanju trajnosti drva. Tako se spojevi bora naširoko koriste kao usporivači gorenja za drvo i proizvode na bazi drva, pružaju visoku toplinsku i biološku otpornost, nisu toksični, imaju nisku cijenu, laki su za rukovanje i obradu te daju dugotrajnu zaštitu zbog dubokog prodiranja u drvo (Nikolaeva i Karki, 2011). Problem s borovim spojevima je u tome da se ispiru s vodom, dakle površinu treba preko nanosa bora prekriti nekim premazom. Usporivači gorenja djeluju tako da inhibiraju ili čak suzbijaju proces izgaranja kroz niz mehanizama i podmehanizama (Russell i sur., 2007). Fosfor je obično glavni element u usporivačima vatre za drvo zbog svoje posebne učinkovitosti. Usporivači gorenja na bazi fosfora pretežno su zasićeni fosfatnim esterima, fosfonatima, fosfinatima, polifosfonatima ili solima fosfonske kiseline (Blasi i sur., 2007). Vrijedno je napomenuti da su usporivači gorenja koji sadrže fosfor ekološki prihvatljiviji kandidati u usporedbi s relativno jeftinim, ali učinkovitijim usporivačima gorenja na bazi halogena koji su skloni ispiranju u okoliš i mogu se bioakumulirati (Wang i sur., 2021).

Zbog svojih visokih svojstava otpornosti na vatru i trajnosti, konvencionalno vatrootporni i konzervansima tretirani drveni materijali su u širokoj upotrebi. Značajke učinka požara mjerene u konusnom kalorimetru mjere su relativne zapaljivosti proizvoda od drva (White, 2013). Bukovina je gospodarski vrijedan i važan prirodni izvor za mnoga područja. Dakle, poboljšanje toplinskih svojstava bukovog drva i njegovih proizvoda ključno je za široku primjenu u građevinskom sektoru ili bilo kojoj drugoj namjeni. Mnoga istraživanja svoju pažnju posvetila su metodama i tehnikama zaštite drva od gorenja. Tako su Yuksel i sur. (2014) promatrali gubitak mase i vrijednosti temperature bukovine tretirane vodenim otopinama (2, 4 i 6 %) borne kiseline, boraksa i natrijevog perborata. Borati su očito u značajnoj mjeri smanjili gubitke mase i također smanjili temperaturne profile oslobođene topline tijekom izgaranja nakon uklanjanja faze plamena i u fazi žarenja. Xiong i sur. (2020) potvrdili su hipotezu da što su veće koncentracije borne kiseline, to je manja masa othlapljenog materijala i sporija brzina širenja izgaranja. Prema Yalinkiliçu i sur. (1998) površinski premaz koji sadrži dovoljno bora može se primijeniti u poboljšanju vatrootpornosti ploče od iverice. Atar i sur. (2011) su pokazali kako će impregnacija drvenog materijala odgovarajućim nanosom bora (nakon čega slijedi naknadno lakiranje) dodatno povećati temperature izgaranja te pružiti dodatnu otpornost na vatru i određeni stupanj sigurnosti. Nadalje, Örs i sur. (2006) otkrili su da impregnacija drvnih materijala spojevima bora smanjuje hrapavost površine. Keskin i sur. (2017; 2013) proučavali

su MOE drva impregniranog s BX i BX+BA, i pokazali povećanje učinka na modul elastičnosti pri savijanju u usporedbi s kontrolnim uzorcima, međutim druge kemikalije za impregnaciju pokazale su smanjen učinak na modul elastičnosti pri savijanju. Nalazi istraživanja Toker i sur. (2021) su pokazali kako veća razina koncentracije spojeva bora rezultira nižom tlačnom čvrstoćom usporedno s drvnim vlakancima.

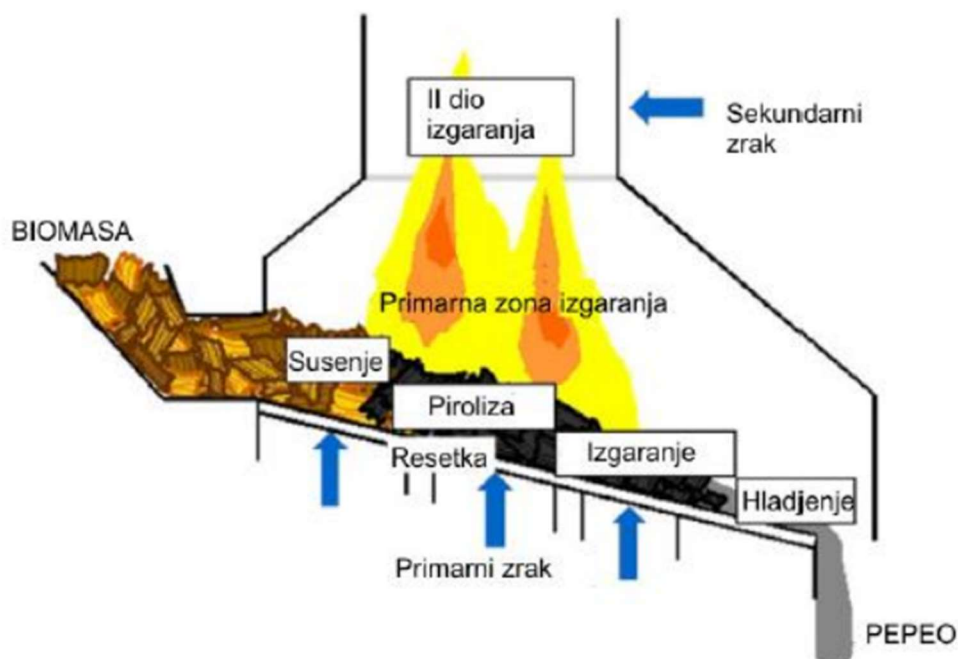
U ovom istraživanju utvrdit ćemo učinke upotrebe usporivača gorenja u različitim koncentracijama pripremljenim kao sredstva impregnacije drva (obična ili Europska bukva, European Beech, *Fagus Sylvatica L.*). Usporivači gorenja korišteni u ovoj studiji su borna kiselina -  $H_3BO_3$  (BA), boraks -  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  (BX) i čisti di-amonijev hidrogen fosfat -  $(NH_4)_2HPO_4$  (D), kao i kombinacije ranije spomenutih spojeva: BA+BX, BA+D, D+BA+BX. Spojevi su pripremljeni u 3 različite koncentracije: 1 %, 3 % i 5 % što je rezultiralo ukupnim brojem od 63 uzorka. Metoda ispitivanja je uporaba konusnog kalorimetra, za ispitivanje vatrootpornosti, prema ISO 5660 - 1.



## 1. OPĆENITO

### 1.1. Općenito o vatrootpornim svojstvima i gorenju drva

Drvo ima izuzetnu čvrstoću, tvrdoću, otpornost na habanje, elastičnost, što mu omogućuje laku obradivost. Također, drvo ima nizak koeficijent toplinske vodljivosti, ali jest zapaljivo. Obrada drva i drvnih proizvoda materijalima koji usporavaju gorenje (usporivačima gorenja) može djelotvorno spriječiti ili odgoditi nastanak i širenje požara. Međutim, upotreba drva može biti ograničena sigurnosnim zahtjevima i propisima koji se odnose na njegova svojstva zapaljivosti i svojstva širenja vatre. Opasnost od sagorijevanja građevinskog materijala i građevinskih konstrukcija u slučaju izbijanja požara ili sličnih situacija potiče istraživanja u tom području. Drvo kao građevinski materijal je zapaljivije od betona ili čelika, ali ima bolja svojstva ponašanja u požaru (drveni materijali imaju dulje vrijeme zadržavanja strukturne čvrstoće pri izloženosti požaru, kod građevinskih elemenata velikih presjeka).



Slika 1. Ciklus gorenja drva

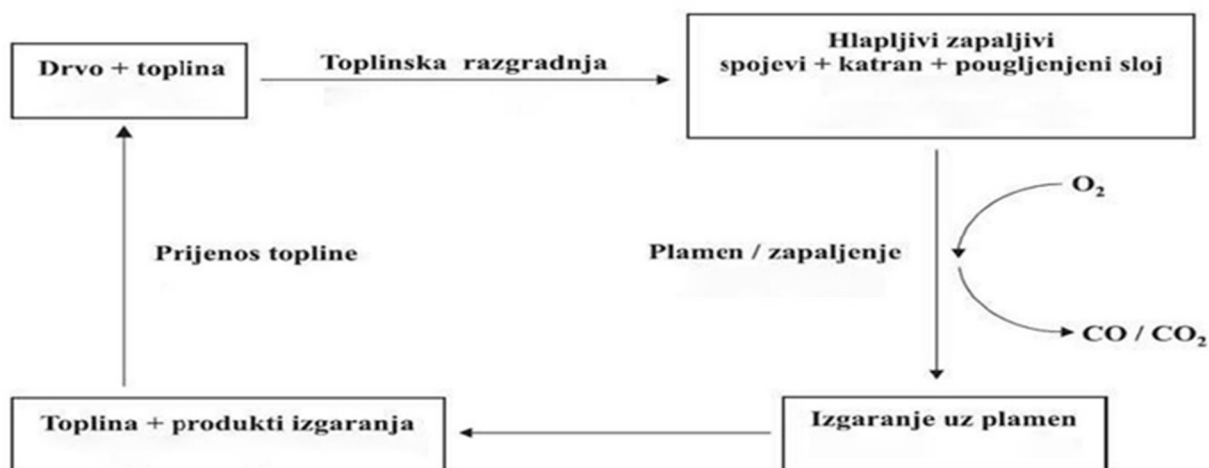
Izvor: Avgustinović, 2016

Poznavanje svojstava gorenja drva daje mogućnost odgovarajuće primjene vatrousporavajućih sredstava kako bi dobili materijal koji daje dobre rezultate pri otpornosti prema vatri. U početku zagrijavanja na povišenim temperaturama drvo jako gori, no kada se počne stvarati pougljenjeni sloj koji sprječava razvoj daljnje topline u unutrašnjosti drva, ono se postepeno gasi. Zbog površinskog gorenja, drvene lamelirane konstrukcije zadržavaju svoju čvrstoću, za razliku od

metalnih konstrukcija koje se savijaju na visokim temperaturama, dok betonske konstrukcije iznenada pucaju i lome se. Postojanost u požaru kao bitan faktor u odabiru drva kao građevinskog materijala za nosive elemente velikih presjeka, uvjetuje odgovarajuću zaštitu drva pri uporabi, koja podrazumjeva sprječavanje ili ublažavanje gorenja površinskom obradom vatrousparavajućim premazima i impregnacijskim sredstvima. Materijali koji se koriste za usporavanje gorenja drva su na osnovi halogenih elemenata, anorganskih soli, bora, fosfora, dušika, mješavina fosfora i dušika, silicija i dr. (Berc, 2020). Ovo sve vrijedi ako želimo da drvo ostane vidljivo. Najjednostavniji i najjeftiniji način zaštite od gorenja i zapaljivanja je oblaganje drva gips-kartonskim pločama. Problem s površinskom obradom drva retardantima jest u tome da nisu prozirni, što kod čelika i betona nije problem (primjenjuju se upjenjujuće pigmentirane boje), dočim ako želimo da drvo zadrži prirodan izgled, onda je veliki problem načiniti istodobno proziran i učinkovit vatrousparavajući površinski premaz.

## 1.2. Gorenje drva

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



Slika 2. Ciklus gorenja drva

Izvor: Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009

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

1. Toplinski (energetski) potencijal: količina toplinske energije koja se razvija iz potpunog

sagorijevanja materijala i ovisi o kalorijskoj vrijednosti materijala. Kalorijska vrijednost drva približno je stalna za istu botaničku vrstu (interval promjene za suho drvo listača je 232 kcal/kg, a 158 kcal/kg za četinjače).

2. Gornji specifični toplinski kapacitet: energija proizvedena sagorijevanjem jedinice mase potpuno suhe tvari (tvar čije sagorijevanje ne stvara vodu).
3. Donji specifični toplinski kapacitet: energija proizvedena upijanjem vode sadržane u drvu koje nije potpuno suho ili je proizvedena tijekom reakcije i u stanju je vodene pare.

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

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

Tablica 1. Temperaturni rasponi pirolize i izgaranja drva (Lowden i Hull, 2013, navedeno u Berc, 2017)

Područje temperature	Procesi raspadanja
> 100 ° C	Isparavanje kemijski nevezane vode
< 160-200 ° C	Tri polimerne komponente drva počinju se sporo raspadati. Plinovi koji nastaju u ovoj fazi su nezapaljivi (uglavnom H <sub>2</sub> O)
< 200-225 ° C	Piroliza drva je i dalje vrlo usporena, a većina proizvedenih plinova je nezapaljiva.
< 225-275 ° C	Glavna piroliza započinje i plamensko izgaranje će se dogoditi uz pomoć pilot plamena.
< 280-500 ° C	Proizvedeni plinovi sada su isparljivi (CO, metan itd.). Vidljive su čestice dima. Ugljen se formira brzo kako se fizička struktura drva narušava
> 500 ° C	Proizvodnja hlapivih tvari je završena. Ugljen se nastavlja topiti i oksidirati te tvori CO, CO <sub>2</sub> i H <sub>2</sub> O.

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

### 1.3. Požarna svojstva drva

#### 1.3.1. Zapaljivost materijala

Kod procesa zapaljenja površine drva, bitan parametar je njegova temperatura. Naime, temperatura drva mora biti dovoljno visoka da se pokrene proces pirolize i kemijske reakcije gorenja drva. Zapaljenje 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. Ostali parametri kao što su gustoća, debljina i sadržaj vode drvnih materijala itekako utječu na

zapaljivost. Tako je ustanovljeno da se vlažno drvo teže zapali, drvo veće gustoće će se kasnije zapaliti, tanji komadi drva zapale se lakše nego deblji, a lakše vrste drva zapale se brže od težih. Tendencija zapaljenja dakle ovisi o svim gore navedenim parametrima. Proces gorenja drva je podijeljen kroz par faza. Prva faza označava početak (tzv. faza sušenja) zagrijavanja i isparavanja vode. Pri temperaturi od 100°C dolazi do isparavanja vode kao nusprodukta zagrijavanja drva vanjskim djelovanjem toplinskog medija, cijeli proces se odvija uz prisutnost kisika.



Slika 3. Zapaljivanje površine drva

Izvor: <https://www.anovabois.com/gb/content/79-shou-sugi-ban-how-burn-wood-yourself-on-creations>

Dokle god se voda nalazi unutar drva, njezino ključanje i isparavanje uzimaju dio toplinske energije (donji specifični toplinski kapacitet) sa izvora topline te se na taj način stanice drva sprječava da upijaju toplinu i podižu temperaturu. Upravo zbog ove činjenice je drvo sa visokim sadržajem vode teško zapaljivo. Temperatura je stalna sve dok voda potpuno ne ispari nakon čega temperatura ubrzano raste. Između 150°C i 200°C nastaju plinovi u kojima sa 70 % prevladava nezapaljivi ugljični dioksid (CO<sub>2</sub>), a 30 % čini zapaljivi ugljični monoksid (CO). Pri temperaturama iznad 200°C nastaje različita količina zapaljivih plinova a smanjuje se udio ugljičnog dioksida (CO<sub>2</sub>). U tom trenutku zapaljenja plinova naglo raste površinska temperatura pa do pougljenjenja dolazi i u sloju pirolize (Zanić, 2018).

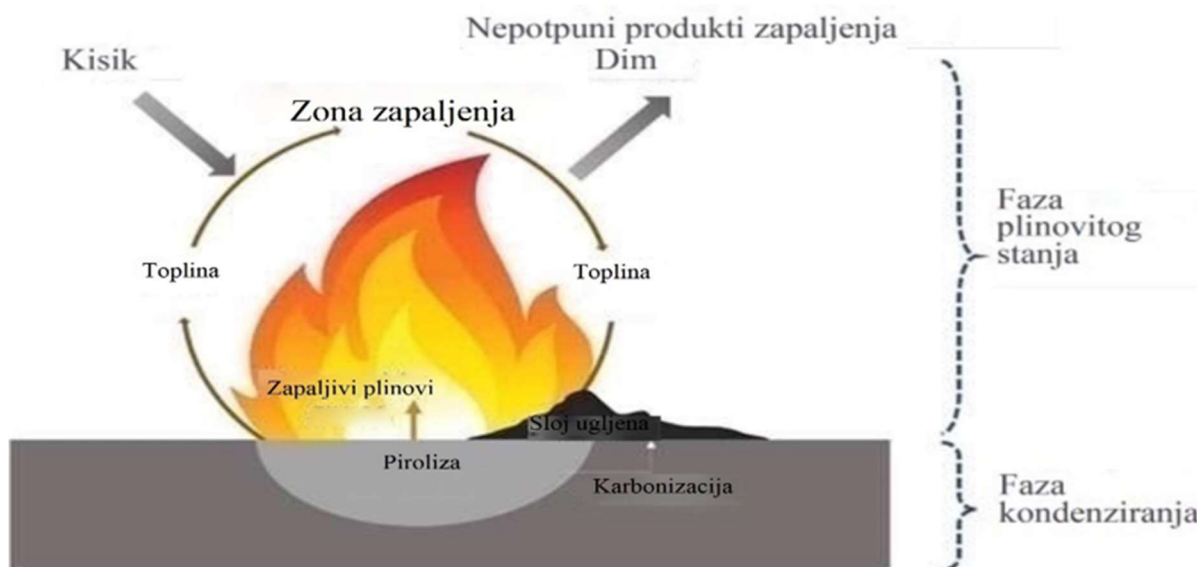
### 1.3.2. Oslobađanje topline i širenje požara

Emisija topline gorućeg objekta je u direktnoj korelaciji sa brzinom širenja vatre i toplinom okolnih plinova te površina koje se nalaze u vatri izloženom prostoru. Stoga je brzina oslobađanja topline jedno od najvažnijih požarnih obilježja materijala. Ovisi o unutrašnjoj strukturi i svojstvima materijala te o vanjskim utjecajima, pa se stoga ne može dati egzaktna vrijednost za različite materijale.

Najpoznatija metoda određivanja količine emitirane topline jest korištenje konusnog kalorimetra, koji se temelji se na metodi utroška kisika (White i Dietenberger, 2001). Piroлиза je proces koji nastaje pod utjecajem povišene temperature uslijed kojeg dolazi do pucanja kemijskih veza (drvo se termički razgrađuje bez prisutnosti kisika). Svaki se polimerni sastojak drva različito razgrađuje. Celuloza se razgrađuje pri temperaturama između 260°C i 350°C te se pri tom stvara najviše zapaljivih plinova (LeVan i Winandy, 1990). Hemiceluloza se razgrađuje pri nižim temperaturama između 200°C i 260°C pritom oslobađajući više nezapaljivih plinova i manju količinu katrana nego celuloza. Lignin je drvena komponenta koja je toplinski najstabilnija i njegov proces razgradnje je vremenski duži od razgradnje celuloze i hemiceluloze, uzevši u obzir da njegova razgradnja započinje ranije, na temperaturama između 150°C i 300°C. Lignin više pridonosi stvaranju pougljenjenog sloja nego celuloza i hemiceluloza (Marney i dr., 2005). Pri završetku procesa dolazi do pucanja veze ugljik-ugljik između strukturnih molekula lignina, i to na temperaturama između 370°C i 400°C (LeVan i Winandy, 1990).

Sagorijevanje u početnoj fazi započinje na oko 280°C i nastavlja se dalje prema 480°C gdje se očitavaju velike emisije toplinske energije. Iznad 300°C dolazi do strahovito ubrzanog raspada fizikalne strukture drva, što rezultira pojavom mnoštva pukotina na površini koji omogućuju lakšu tranziciju plinova iz drva u okolišni zrak. Pukotine s određenim vremenom postaju dimenzijski veće (LeVan i Winandy, 1990). Sekundarni plinovi sadrže i do 60% potencijalne toplinske energije drva. Sagorijevanje sekundarnih plinova je važno zbog postizanja visokog ukupnog postotka sagorijevanja i što boljeg iskorištenja. Uvjeti potrebni za gorenje sekundarnih plinova su adekvatna količina kisika i minimalna temperatura od 590°C. Količina dostupnog zraka je ključna, premalo zraka neće podržati gorenje dok će previše zraka sniziti temperaturu do točke u kojoj se izgaranje zaustavlja. Ovo se događa zbog velikog postotka dušika u zraku, koji ako ga je previše te se miješa sa sekundarnim plinovima, apsorbira postignutu toplinu (LeVan i Winandy, 1990). Drvo se smatra zapaljivim materijalom premda je količina energije potrebna za njegovo zapaljenje velika, a i to se može dodatno ublažiti impregnacijom ili

površinskom zaštitom.



Slika 4. Prikaz ciklusa širenja požara i parametara zapaljenja

Izvor: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/4/540>

Bitno je imati u vidu da bilo kakav sustav zaštite ili impregnacije neće apsolutno poništiti svojstvo drva da je zapaljivo, već ga u neku ruku ublažiti. Vatra se površinom širi tako da svako zapaljenje izaziva novu točku paljenja. Brzina širenja plamena je relativno spora stoga drvo u građevinarstvu stavljamo u kategoriju lako zapaljivih materijala. Upravo zbog niskog rizika zapaljivosti, uporaba neobrađenog drva je dozvoljena u brojnim zemljama.

### 1.3.3. Pouglenjivanje ili karbonizacija drva

Pouglenjivanje drva ili formiranje sloja ugljena na površini drva pri procesu sagorijevanja, elementarni je faktor koji utječe na nosivost drvenih konstrukcija uslijed izbijanja požara te ponašanja drva kao materijala tokom cijelog procesa sagorijevanja. Drvo u požaru kreira zaštitni pouglenjeni sloj koji ima vrlo mali koeficijent vodljivosti topline i koji štiti dublje slojeve drva od povišene temperature. Provodljivost topline ugljena sloja iznosi svega 1/6 u odnosu na masivno drvo. Toplinska provodljivost pouglenog sloja prosječno iznosi 60 % toplinske provodljivosti drva okomito na vlakanca, odnosno manje od 50 % u smjeru paralelnom s vlakancima. Brzina stvaranja pouglenjenog sloja ovisi o gustoći drva, vanjskoj toplini, sadržaju vode u drvu te o koncentraciji kisika (Hietnajemi, 2005). Prosječna brzina stvaranja pouglenjenog sloja je 0,5 – 1 mm/min (Hakkarinen i sur., 2005). Volumna masa ugljena drva crnogorice i nekih vrsta bjelogorice (npr.lipa) može varirati između 0,2 g/cm<sup>3</sup> i 0,3



$\text{g/cm}^3$ . Samo neke vrste (hrast, breza, jasen) mogu stvoriti ugljen volumne mase veće od  $0,4 \text{ g/cm}^3$ . U slučajevima izrazitog stvaranja pougljenog sloja učestalo dolazi i do potpunog smanjenja plamena i posljedičnog gašenja. Ovaj fenomen se može opisati kao produkt nedovoljnog razvijanja gorivih plinova te nezadovoljavajuće temperature za daljnje razvijanje procesa gorenja. Dakle, ponašanje drva u uvjetima potpuno razvijenog požara može se sa velikom vjerojatnošću predvidjeti te okarakterizirati kao pouzdan materijal po pitanju prekomjernog izlaganje temperaturama koje prevladavaju u požaru (Zanić, 2018.).



Slika 5. Prikaz pougljenog sloja drva nastao pri požaru

Izvor: <https://nastava.info/zgrada/renoviranje-i-dorada/kako-poveati-trajnost-drvenih-zgrada.html>

#### 1.3.4. Stvaranje dima i njegova toksična svojstva

Stvaranje dima započinje nepotpunim izgaranjem polimernog materijala, a sastavljen je od malih čestica vode ili katrana, koji su rezultat parcijalne oksidacije produkata pirolize te od krutih čestica čađe (Giúdice, 1992). Glavni produkti gorenja su ugljikov dioksid i voda, ali mogu se oslobađati i drugi kemijski spojevi. Glavni uzrok trovanja u požaru je ugljikov monoksid, a emisija ugljikovog monoksida dosta ovisi o ventilacijskom sustavu. Dobar sustav za ventilaciju gorenjem proizvodi znatno manje ugljikova monoksida (manje od  $10 \text{ g/kg}$  gorućeg materijala) u odnosu na neventilirani prostor, pri kojemu se stvara ugljikov monoksid u količini  $100 \text{ g/kg}$  gorućeg materijala. Uzevši u obzir da je stvaranje toksičnih plinova pri procesu sagorijevanja drva poboljšanih vatrootpornih svojstava iznimno ovisno o tvarima korištenim u svrhu usporivanja gorenja, potrebno je kontrolirati moguće toksične produkte izgaranja i njihovu emisiju držati unutar dozvoljenih graničnih vrijednosti (Hakkarinen i sur., 2005). Nastali toksični produkti mogu sprečavati izlazak stanara iz zapaljene građevine.



Enormne količine dima u ranoj fazi požara iznimno su opasne iz razloga što smanjivanjem vidljivosti i nadražujućim djelovanjem dimnih plinova ugrožavaju nužne izlaze. Parametri o kojima ovisi proces stvaranja dima su: materijal koji gori, vanjski uvjeti, vrsta gorenja (gorući plamen ili tinjanje) i dovod kisika (Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009).

#### 1.4. Vatrousporivači (usporivači gorenja)

Vatrousporivači usporavajuće djeluju i/ili odgađaju zapaljenje određenog materijala. Usporivač gorenja predstavlja materijal ili sredstvo obrade specificiranih materijala u svrhu poboljšavanja vatrootpornosti. 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. Obrađeni materijali, obrađeni usporivačima gorenja, u slučaju gorenja imaju tendenciju mnogo sporijeg gorenja ili sprječavanje jačanja inteziteta vatre.

Fizikalni procesi u kojima djeluju usporivači gorenja obuhvaćaju (Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009):

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

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

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

djeluju, na primjer fosfori spojevi. Materijali za usporavanje gorenja drva uglavnom su proizvedeni na bazi fosfora, dušika, bora, aluminijska hidroksida i nekoliko drugih spojeva (Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009). Usporivači gorenja mogu se podijeliti na tri osnovne grupe: anorganski usporivači gorenja (čine oko 50% svjetske proizvodnje usporivača gorenja), halogenirani proizvodi (čine oko 25% proizvodnje), i organofosfori proizvodi koji čine oko 20% svjetske proizvodnje usporivača gorenja (Van Esch, 1997). Glavni premazni materijali za usporavanje gorenja obično su spojevi koji sadrže halogene elemente (tj. klor ili brom), fosfor, dušik, bornu kiselinu, boraks ili anorganske metalne spojeve kao glavnu komponentu u formulaciji. Njihova prisutnost pomaže inhibirati širenje plamena putem sprečavanja širenja slobodnih radikala i/ili formiranjem staklastih ili pjenastih zaštitnih slojeva (Popescu i Pfiem, 2019).

Također se usporivači gorenja drva mogu podijeliti na: reaktivne (kemijski se vežu na materijal preko kovalentnih veza što im osigurava otpornost ka ispiranju) i aditivne, a često se upotrebljavaju i u kombinaciji, te djeluju sinergički. Aditivni usporivači gorenja ugrađuju se u proizvod adicijom i nisu kovalentno vezani za podlogu. Većina materijala za usporavanje gorenja drva izrađena je na osnovi fosfora, dušika, bora, aluminijska hidroksida i nekoliko drugih spojeva (LeVan, 1984).

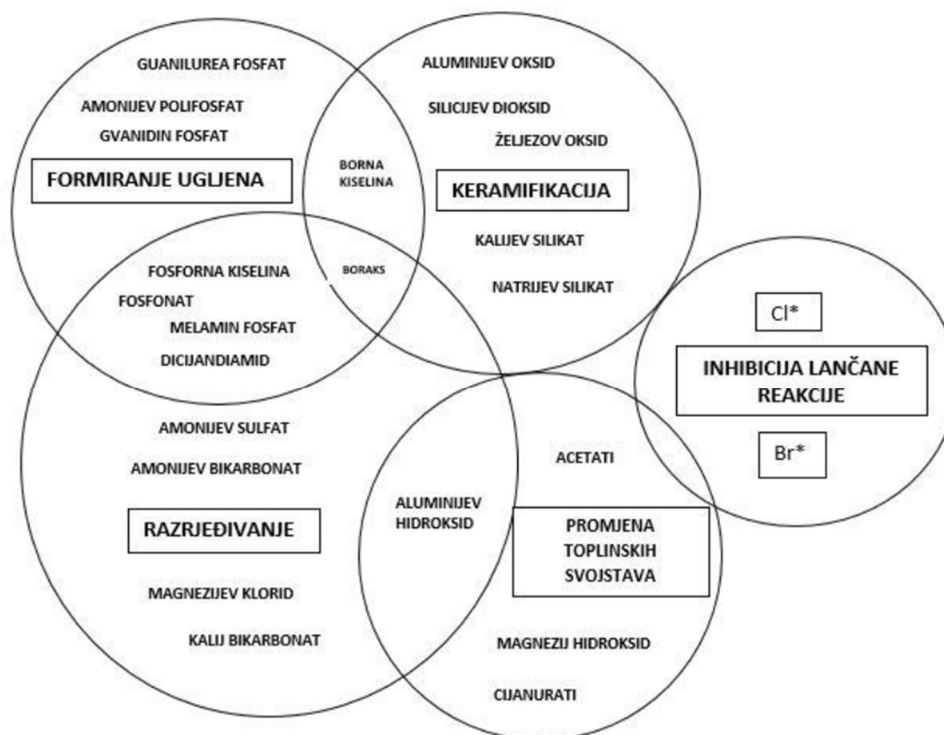
Tablica 2. Reaktivni i aditivni usporivači gorenja drva (Marney i sur., 2005., navedeno u Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009.)

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

Hakkarinen i sur., (2005.) kako je navedeno u radu Jirouš-Rajković i Miklečić (2009.) objašnjava da materijali za usporavanje gorenja imaju sljedeća djelovanja kao što je prikazano

na slici 6:

- promjena tijeka pirolize,
- zaštita površine izolacijskim slojem,
- promjena toplinskih svojstava materijala,
- razrjeđivanje plinova nastalih pirolizom i
- prekidanje lančanih reakcija gorenja.



Slika 6. Način djelovanja materijala za usporavanje gorenja

Izvor: Lowden i Hull, 2013, nevedeno u Berc, 2017

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

- prekrivni (premazi i prevlake)
- impregnacijski

Kemijska impregnacija se češće koristi, a posebno za novije proizvode od kojih se zahtijeva određen stupanj vatrootpornosti. Premazi se češće koriste u postojećim konstrukcijama, lako se nanose i ekonomični su, ali su podložni abraziji što može utjecati na njihov učinak u praksi. Kod izbora usporivača gorenja za drvo svakako treba imati na umu vrstu drvene podloge i

propisane zahtjeve ovisno o tome radi li se o novoj građevini ili o dogradnji. Također su važni uvjeti upotrebe, postavljanje, ekološki propisi, cijena, zahtjevi o održavanju i utjecajima na izgled ili neko drugo unutarnje svojstvo podloge (Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009). Totalne štete od požara u Europi iznose godišnje aproksimativno 1% BDP-a, a požar svake godine usmrtno između 10 i 20 ljudi na milijun stanovnika. Pri testiranju 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 ono se može dogoditi za čak 20 minuta pa i više.

Tablica 3. Sredstva za promjenu tijeka pirolize drva (Hakkarainen i sur., 2005, navedeno u Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009)

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

#### 1.4.1. Vatrosporavajući spojevi na bazi anorganskih soli

Anorganski spojevi (hidroksidi, fosfati, karbonati i sulfati) imaju povoljnija ekološka svojstva i toplinsku stabilnost te ispuštaju manje dima i otrovnih plinova (Dos Santos Laranjeira i sur., (2015) spomenuto u radu Popesca i Pfriem (2019)). Pretežno imaju upotrebu kao sinergijski koaditivi, djelujući u povećanju učinkovitosti usporavanja gorenja sustava premaza. Jedan od zabrinjavajućih nedostataka ovih otopina je njihova visoka topljivost u vodi. Uglavnom imaju namjenu za primjene u interijeru. Zbog migracije soli koja dolazi s kretanjem vode u drvu, ispiranje ovih otopina može predstavljati problem nakon određenog broja čišćenja. Obradenost

drvenih materijala sa otopinama koje sadrže anorganske soli, povećavaju se higroskopna svojstva tretiranog drvnog materijala. Kao sinergijski ko-aditiv, aluminijev ili magnezijev hidroksil su najčešće korišteni elementi u sustavu premaza. Djeluju hlađenjem izvora gorenja i razrjeđivanjem plinova, ali da bi bili efikasni potrebna je ogromna količina. Na primjer, aluminij trihidroksid ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) i tinjac dodani u poliuretanski medij ukazuju na poboljšana svojstva usporavanja gorenja. Drugi glavni kemijski spoj u pripravku za usporavanje gorenja je kalijev karbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), koji ostvaraje visoku učinkovitost pri usporavanju gorenja (Popesca i Pfriem, 2019). Između ostaloga, među njegovim prednostima valja spomenuti fungicidna svojstva, nisku korozivnost željeza i potpuno odsustvo (ili vrlo malo) štetnih učinaka na ljude i životinje (u obliku otopine i kao proizvodi izgaranja). Prema (He i sur., 2017). je istraženo da kombinacija kalijevog karbonata i silika soli ( $\text{SiO}_2$ ) poboljšava svojstva usporavanja gorenja drvnih materijala i otpornosti na ispiranje. Iz analize je zaključeno kako  $\text{K}_2\text{CO}_3$  katalizira razgradnju drva pri nižim temperaturama uzrokujući porast vode i ugljikovog dioksida, dok je  $\text{SiO}_2$  sol stvorila kompaktnu i rastopljenu barijeru na površini od pougljenjenog ostatka. Cinkov oksid ( $\text{ZnO}$ ) i titanov dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) pokazali su signifikantno smanjenje količine emisije topline i odgođeno vrijeme paljenja za premazano drvo. Impregnacija drva s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$  dovodi do povećanog formiranja pougljenjenog sloja i niže toplinske vodljivosti površine. Drvo tretirano natrijevim volframatom ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ), natrijevim stanatom ( $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ ) i natrijevim molibdatom ( $\text{Na}_2\text{MO}_4$ ) ukazuje na smanjenje temperature raspadanja, smanjenje težine i povećanje količine pougljenjenog sloja (Popesca i Pfriem, 2019). Za postizanje visoke efikasnosti suzbijanja zapaljenja površine drva, odgovaralo bi dodavati anorganska punila u velikim koncentracijama. Takvi postupci bi mogli imati negativan utjecaj na sama fizička svojstva premaza. Zbog vrlo niskih štetnih učinaka po ljude i životinje, anorganske soli svrstavamo u kategoriju ekološki prihvatljivih materijala. Vargun i sur. (2019) proučavali su učinak  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  soli i njihovih mješavina na toplinska svojstva bukovog drva. Primijetili su da je impregnacija drva mješavinom  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  i  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  imala izvanredne učinke na toplinsku stabilnost, što je rezultiralo većim udjelom pougljenjenog sloja, dok je drvo bukve impregnirano solju  $\text{NH}_4\text{Cl}$  pokazalo niže temperature razgradnje i veći udio pougljenjenog sloja.

#### 1.4.2. Vatrousporavajući spojevi na bazi bora

Kemijski spojevi na bazi bora imaju učinak pojačavanja vatrootpornih svojstava drva i proizvode se na drvnoj bazi te služe kao usporivači gorenja. Njihova karakteristična svojstva su visoka toplinska i biološka otpornost, netoksičnost, ekonomičnost, jednostavnost primjene i

obrade te kreiranje zaštitnog pokrova koji dobro apsorbira u drvo. Zbog male točke tališta, pri izlaganju visokim temperaturama u požaru, tvore staklaste filmove (Popescu i Pfried, 2019).

Za zaštitu drva i drvnih materijala najčešći upotrebljavani kemijski spojevi na bazi bora su borna kiselina i boraks. Bornu kiselina povećava reakciju dehidracije u celuloznoj komponenti drva, što dovodi do povećanog udjela pougljenjenog sloja i smanjene količine hlapljivih organskih spojeva, smanjuje tinjanje i užareno izgaranje, ali ima mali učinak na širenje plamena. Prema istraživanju Konga i sur., (2017) utvrđeno je da borna kiselina u sintezi bor-fenol-formaldehidnih smola pokazuje poboljšanje mehaničkih i vatrootpornih svojstava brzorastućih vrsta drva impregniranih ispitivanom smolom. Utvrđeni učinak na zdravlje pri ekspoziciji visokim koncentracijama bora i spojeva na osnovi bora je akutna iritacija dišnog sustava i teratogeni učinak. Analizom provedenom od strane Yalinkilic i sur., (2014), navedenih u radu Popesca i Pfried (2019), ustanovljeno je da borna kiselina u kombinaciji sa premaznim materijalima trimetilol melamina i dicijandiamida je otporna na propadanje čak i u ekstremnim vremenskim uvjetima, zbog mogućih sinergijskih svojstava i kompatibilnosti miješanih kemikalija. Borove soli, kao što je dinatrij oktaborat tetrahidrat, djeluju oslobađanjem vode i stvaranjem zaštitne i izolacijske glazure na površini drva te ubrzanjem procesa dehidracije i esterifikacije (Wang i suradnici, 2004).

Boraks potiče tinjanje vatre ili njezino užarenje, a pokušava smanjiti širenje. Ima suprotno djelovanje bornoj kiselini. Stoga se ovi spojevi obično koriste zajedno, pružajući istodobno izvrsnu reakciju na vatru uz učinkovita fungicidna i insekticidna svojstva (Terzi, 2018).

#### 1.4.3. Vatrosporavajući spojevi na bazi fosfora i dušika

Anorganske soli polifosforne kiseline i amonijaka nazivamo amonijevi polifosfati. Oni su stabilni spojevi koji ne hlape. Dušik i fosfor imaju sinergijski učinak, pri čemu endotermno oslobađanje amonijaka zagrijavanjem razrjeđuje gorivo u plinskoj fazi, što potencijalno odlaže zapaljenje. Rezultat takve reakcije je povećana otpornost na širenje plamena i smanjenje kemijskih opterećenja. Razni amonijevi polifosfati dugog lanca imaju nisku topivost u vodi (<0,1g/100ml-1). S druge strane, mnogi amonijevi polifosfati kraćeg lanca su sami po sebi topivi u vodi te će se tijekom izlaganja na otvorenom izlužiti. Na koncu sve će rezultirati smanjivanjem vatrootpornosti i potrebe za nužnim naknadnim tretmanima. Dodavanjem takvih soli može se dodatno povećati udio vlage u drvu, što dovodi do povećane osjetljivosti na napad bioloških

štetnika (Lowden i Hull, 2013). Istraživanje provedeno od strane Patel i sur (2011.) je sinteza niza modificiranih vatrosporavajućih poliuretanskih premaza na bazi ricinusovog ulja i poliola koji sadrže fosfor. Wang i sur., (2018), otkrili su da je najbolja prevlaka za drvo ona s 2:4 molarnim omjerom fosfora i dušikovog monomera.

Anorganski fosfati koji se često koriste :

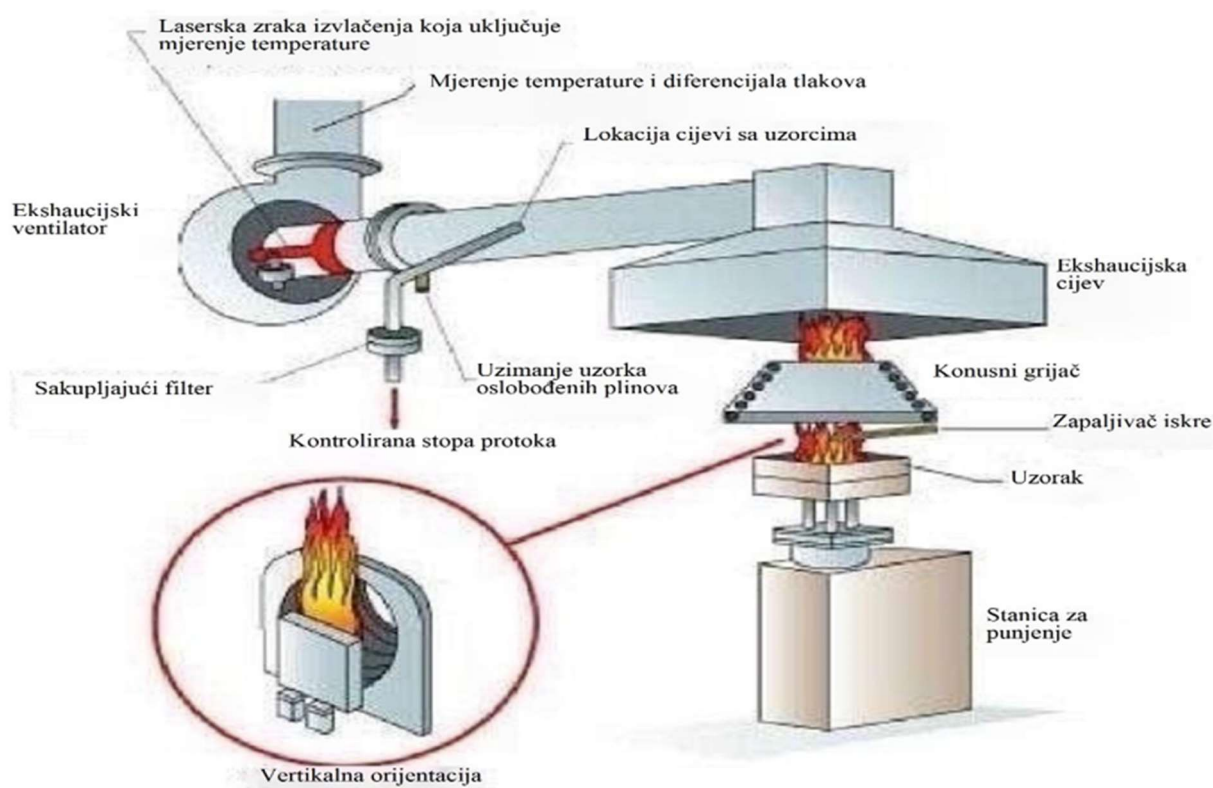
- diamonijev fosfat
- monoamonijev fosfat
- gvanilurea fosfat

Prema (Diniz, 2010), fosforni amonijevi polifosfati kemijske formule  $(\text{NH}_4)_n+2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$  patentirani su kao usporivači gorenja drva koji se mogu dodati u vodene ili nevodene premazne materijale. Mogu se nanositi bez dodavanja aditiva prije premaznih materijala ili se mogu dodati u formulacije premaznih materijala za drvo. Nanošenje može biti kistom ili vakuumskim pištoljem na nove drvene konstrukcije ili prilikom obnavljanja. Mehanizam monoamonijevog i diamonijevog fosfata koji uključuje hlađenje kondenzirane faze, sastoji se od inhibiranja pristupa kisika i time zapaljenja, te sudjeluje u stvaranju ugljičnog sloja na površini koji služi kao zaštitno sredstvo i štiti preostali kondenzirani gorljivi sloj (Luneva i Petrovskaya (2011), navedeno u radu Popesca i Pfriem (2019)). Pretpostavka je da lignin ima određena svojstva usporavanja gorenja, stoga su Zhu i sur., (2014) koristili lignin kao polazni materijal. Najprije su ga kemijski impregnirali s usporivačima vatre koji sadrže fosfor-dušik kako bi se dobio fosfat-melaminski spoj na bazi lignina (LPMC). Potom su ga upotrijebili za zamjenu dijelova poliola i kopolimerizaciju s izocijanatom kako bi se proizvela pjena na bazi lignina. Proces izgaranja jednostavnog poliuretana (PU), u koncentraciji kisika od 19,2 %, ukazuje na brzo paljenje brzim širenjem plamena, dok je (PU-LPMC) testiran je na koncentraciji kisika od 26,7 %, usporio širenje plamena. Plamen se smanjio i ugasio u roku od 49 s.

### 1.5. Konusna kalorimetrija

Konusni kalorimetar (ISO 5660–1) mjerno je sredstvo ispitivanja gorenja i najkorištenija metoda koja mjeri niz parametara zapaljivosti ispitivanih materijala. Svrha metode konusne kalorimetrije jest simulacija ponašanja materijala u realnoj situaciji požara uzastopno pružajući korisniku informacije o brzini širenja plamena, gubitku mase, stvaranju dima, širenju vatre i svojstvima zapaljenja (Lowden i Hull, 2013). Metodu konusnog kalorimetra najčešće koristimo za ispitivanje drvnih uzoraka kao i drvnih uzoraka tretiranih vatrozaštitnim sredstvima. Ova

metoda pruža najbolji uvid u ponašanje drva za vrijeme gorenja, udio otpuštanja topline kao i udio gubitka mase, proizvedenog dima te količine plamena.



Slika 7. Primjer konusnog kalorimetra

Izvor: <https://www.nist.gov/laboratories/tools-instruments/cone-calorimeter>

Konusna kalorimetrija mjeri količinu oslobođene topline na temelju načela da je neto topline izgaranja proporcionalna masi kisika potrebnog za izgaranje i utvrđeno je da se približno 13,1 kJ topline otpušta po g potrošenog kisika. Ispitni uzorci imaju dimenzije  $100 \times 100$  mm i maksimalnu debljinu od 50 mm. Uzorci se ravnomjerno zagrijavaju radijacijskim izvorom topline i pale se iskrom. Materijal se kontinuirano važe sa laboratorijskom vagom povezanom direktno sa ispitnim kalorimetrom kako bi se odredio gubitak mase kao samostalan parametar i kao funkcija vremena i otpuštanja topline. Podaci mjerenja se dobivaju iz koncentracije kisika i protoka ispušnih plinova. Toplinsko zračenje može se postaviti za bilo koji toplinski tok između 0 i  $100 \text{ kWm}^{-2}$ . Konusni kalorimetar kao ispitno sredstvo tvore: konusni radiator s regulacijskim sustavom, paramagnetni analizator kisika, kontinuirani mjerni sustav uzorka te sustav za automatsko paljenje uzorka. Horizontalno postavljeni uzorci su izloženi toplinskom zračenju od  $35 \text{ kW/m}^2$ , što odgovara temperaturi radijatora od  $650^\circ\text{C}$  i to zračenje simulira uvjete pravog požara. Najčešći iznosi zračenja koji se koriste prilikom ovakvih ispitivanja su



35 i 50 kW/m<sup>2</sup>, što odgovara temperaturnim uvjetima razvoja požara. Uzorci se omotavaju u aluminijsku foliju ostavljajući lice uzorka otvoreno (površina uzorka koja je direktno izložena radijacijskom zagrijavanju).



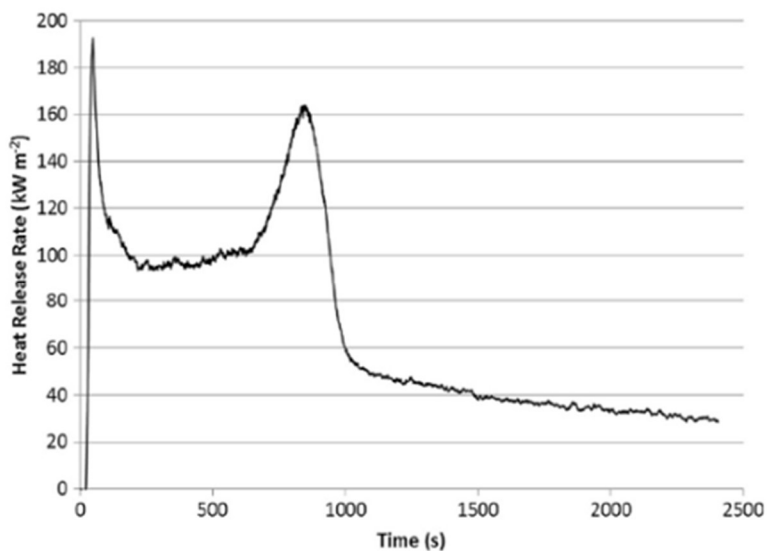
Slika 8. Uzorci bukve za ispitivanje vatrootpornosti prije i nakon ispitivanja na konusnom kalorimetru

Kompjutersko praćenje procesa i automatsko pohranjivanje podataka rješavaju sljedeća pitanja (Grzeškowiak, 2017):

- udio oslobađanja topline,
- udio gubitka mase,
- udio pougljene mase,
- konačne preostale mase,
- vrijeme zapaljenja.

Analizom krivulje uočena je razlika između udjela oslobađanja topline nezaštićenog uzorka i zaštićenih uzoraka. Klasičan rezultat mjerenja konusnim kalorimetrom dobiven pri toplinskom toku od 50 kW m<sup>-2</sup> na uzorku bjeljike neobrađene borovine prikazano je na slici 9. (Lowden i Hull, 2013). Prvi skok krivulje događa se nakon početnog razdoblja zagrijavanja, kada su hlapljivi plinovi pirolize dovoljni da bi omogućili zapaljenje pomoću iskre. Toplina koja nastaje gorenjem održava pirolizu drva i na taj način oslobađa više hlapljivih tvari. Pad krivulje odgovara formiranju izolacijskog pougljenjenog sloja, gdje je prijenos topline teži i proces pirolize usporen. Drugi skok krivulje je pretpostavlja se uzrokovan potpunim gorenjem uzorka i pucanjem pougljenjenog sloja, što olakšava izlazak više hlapljivih tvari. Nakon ishlapljivanja,

gorenje i uzastopno stvaranje plamena prestaje i krivulja oslobađanja topline vraća se u stabilnu početnu vrijednost. U odsutnosti zaštitnog sloja, završni vrh krivulje brzine oslobađanja topline u konusnoj kalorimetriji uglavnom pripisujemo nedostatku materijala za gorenje. Pri kraju ispitivanja dolazi do slabog prijenosa topline na staklenu vunu koja ima ulogu potpore samom uzorku.



Slika 9. Tipična krivulja brzine oslobađanja topline dobivena mjerenjem konusnim kalorimetrom na uzorku bjeljike neobrađene borovine

Izvor: Lowden i Hull, 2013

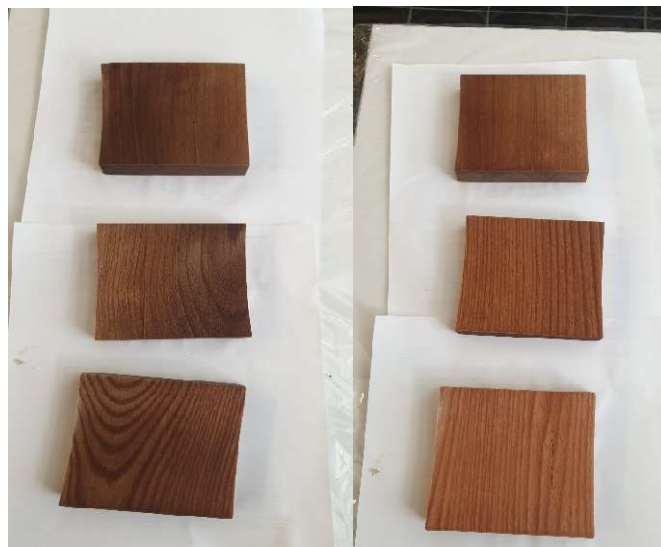
## 2. MATERIJALI I METODE

### 2.1. Uzorci drva i obrada uzoraka prije impregnacije

Uzorci za ispitivanje su pripremljeni u odgovarajućem obliku i veličini za ispitivanje u koničnom kalorimetru (Clasic - konusni kalorimetar). Obrada uzoraka započinje piljenjem, blanjanjem i brušenjem kako bi se dobile dimenzije 100x100x20mm prema ISO 5660 – 1. Materijali za ispitivanje bili su od bukvine (*Fagus sylvatica L.*) nabavljeni od strane Češkog sveučilišta za prirodne znanosti. Svi uzorci potrebni za eksperimentalno ispitivanje obrađeni su i pripremljeni na Sveučilištu. Uzorci su sušeni do apsolutno suhog stanja, u konstantnim uvjetima 7 dana na 50°C (sušionik) i jedan dan na 103±2 °C. Kondicioniranje je vršeno u konstantnim uvjetima temperature 20°C i relativne vlage zraka 60 % u periodu od 10 dana. Ukupan broj uzoraka za ispitivanje bio je 63. Mjerenje dimenzija materijala provedeno je prije i poslije sušenja i kondicioniranja, kao i tijekom procesa sušenja. Vaganje uzoraka mora se obaviti prije i nakon sušenja i kondicioniranja te tijekom samog procesa radi lakše kontrole i razumijevanja samog procesa.



Slika 10. Uzorci bukve za ispitivanje vatrootpornosti prije procesa impregnacije

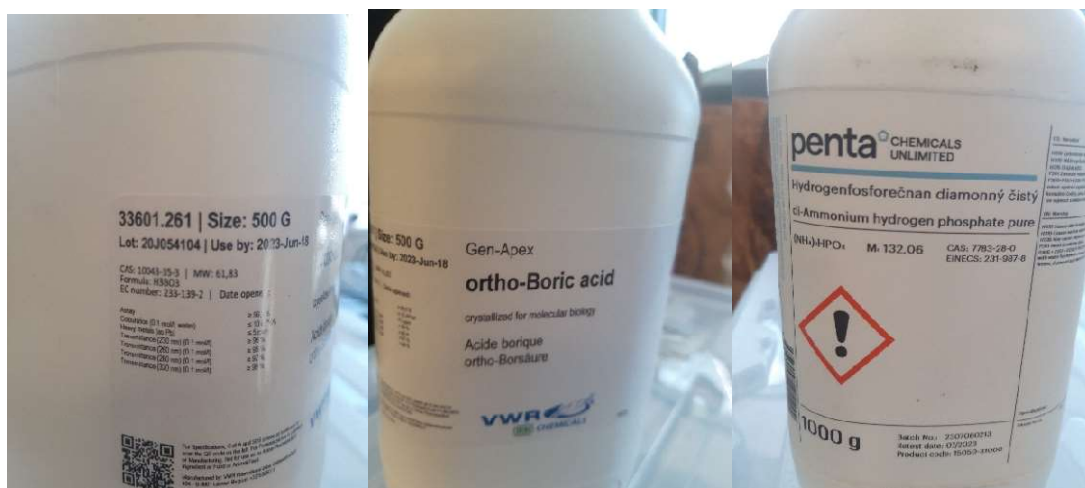


Slika 11. Uzorci bukve za ispitivanje vatrootpornosti nakon procesa impregnacije

Kemikalije za impregnaciju korištene u eksperimentu su borova kiselina -  $H_3BO_3$  (BA) koju proizvodi VWR Chemicals. Natrijev tetraborat dekahidrat, čisti (boraks) –  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  (BX) i di-amonijev hidrogen fosfat, čisti –  $(NH_4)_2HPO_4$  (D) proizvodi Chemicals Unlimited. Sve kemikalije su nabavljene od strane CZU, Czech University of Life Sciences u Pragu, Češka. Kemijske komponente su pripremljene u određenim koncentracijama impregnacijskih otopina.

## 2.2. Priprema vodenih otopina impregnacijskih sredstava

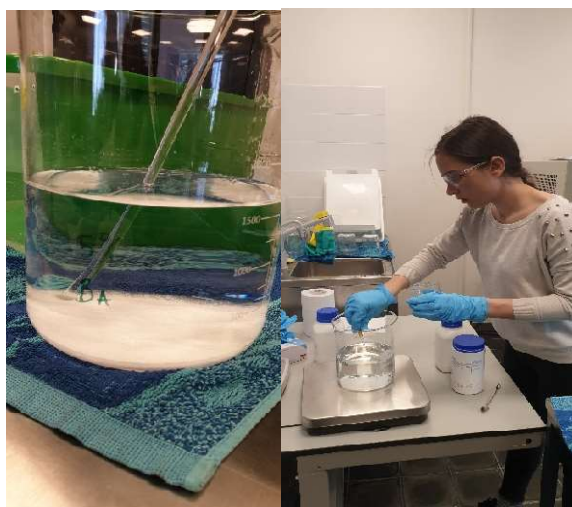
Proces započinje pripremanjem vodenih otopina za tri različite težinske koncentracije (1 %, 3 %, 5 %) pripremljenih u destiliranoj vodi: BA, BX, D i njihove međusobne kombinacije (težinski omjer):  $BA+BX=1:1$ ,  $BA+D=1:1$ ,  $BX+D=1:1$  i  $D+BA+BX = 2:1:1$ . Težinski omjeri su izmjereni na laboratorijskoj vagi s preciznošću  $\pm 0.0002$ . Ukupan broj kombinacija otopina je 7, u tri različite koncentracije s ukupnim brojem 21, sa po 3 ispitna uzorka za svaku pojedinu kombinaciju što rezultira ukupnim brojem 63 uzorka. Otopine su pripremljene u laboratorijskom staklenom posuđu maksimalnog volumena 5000 ml. U 1500 ml vodene otopine dodani su usporivači gorenja u odgovarajućim koncentracijama.



Slika 12. Kemijske komponente pripremljene kao vodene otopine za ispitivanje vatrootpornosti nakon procesa impregnacije

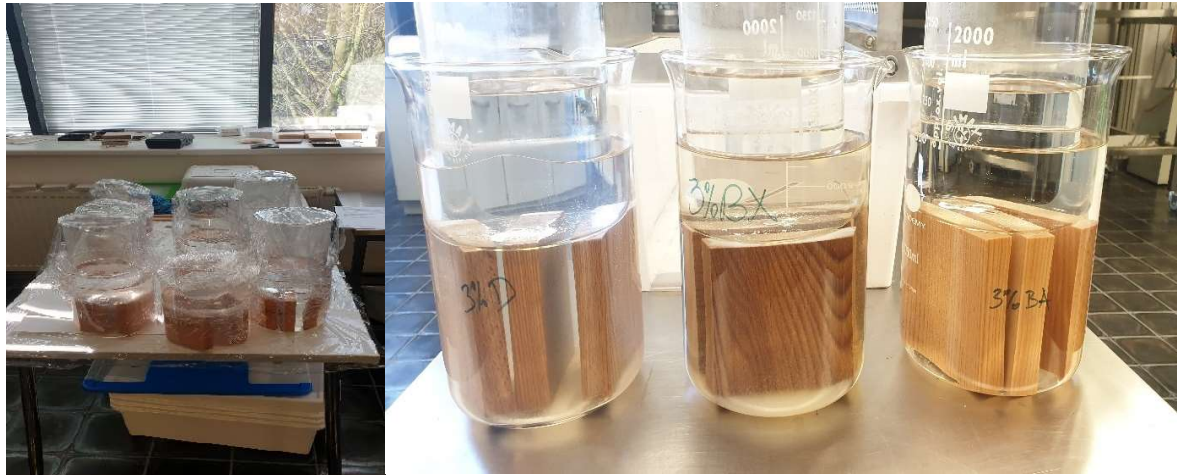
### 2.3. Impregnacijski proces obrade ispitnih uzoraka

Metoda impregnacije upotrijebljena u eksperimentu je metoda uranjanja ispitnih uzoraka prethodno pripremljenih dimenzija i određenog postotka vode (apsolutno suhi uzorci drva). Uzorci su uranjeni u vodene otopine pripremljenih koncentracija na 7 dana. Koncentracije impregnacijskih sredstava pripremljene su u laboratorijskom staklenom posuđu od 5000 ml u 1500 ml destilirane vode. Nakon impregnacijskog procesa uzorci su bili odloženi na metalnu rešetku u svrhu procesa okapavanja impregnacijskog sredstva, u jednakim vremenskim intervalima kapanja (10 min). Sličnu metodu opisali su Uner i sur. (2016) u toplinskoj analizi.



Slika 13. Priprema vodenih otopina impregnacijskog sredstva





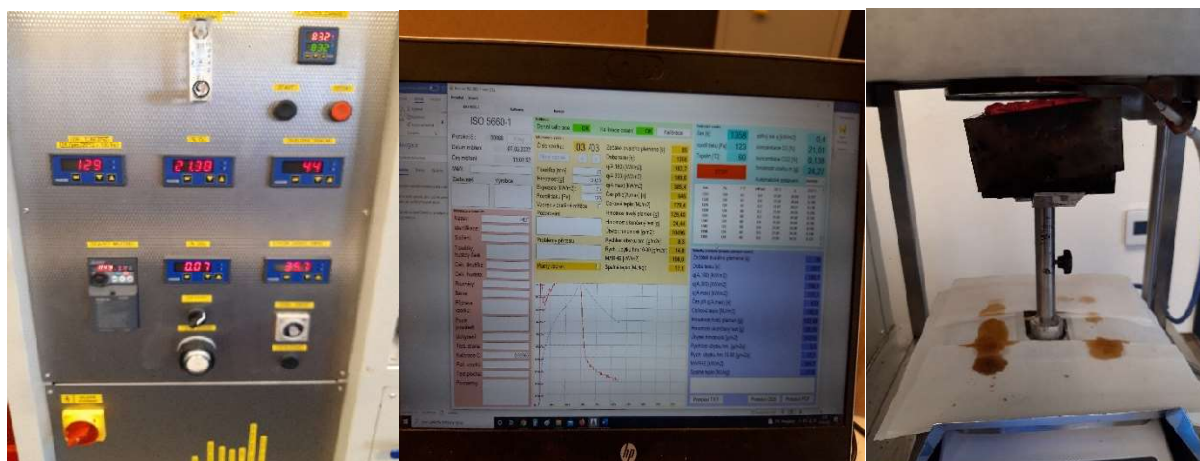
Slika 14. Kemijske komponente pripremljene kao vodene otopine u svrhu impregniranja ispitnih uzoraka za ispitivanje vatrootpornosti, tijekom i nakon procesa impregnacije



Slika 15. Kemijske komponente pripremljene kao vodene otopine u svrhu impregniranja ispitnih uzoraka za ispitivanje vatrootpornosti, tijekom i nakon procesa impregnacije i prikaz procesa kapanja

### 2.4. Metoda konusnog kalorimetra za ispitivanje vatrootpornosti

Uzorci ukupnog broja 63, zamotani su u aluminijsku foliju, stavljeni u konusni kalorimetar (stroj konusni kalorimetar- Clasic) i podvrgnuti testiranju vatrootpornosti. Stroj ima podešene parametre toplinskog toka na  $50 \text{ kW/m}^2$ , a mjerenje je prema ISO 5660-1.



Slika 16. Konusni kalorimetar korišten za potrebe ovog ispitivanja (Clasic-stroj za ispitivanje)

Rezultati konusnog kalorimetra su prosječne vrijednosti HRR- heat release rate (brzina oslobađanja topline), ARHE- average rate of heat emission (prosječna brzina emisije topline), MARHE- maximum average rate of heat emission (maksimalna prosječna stopa emisije topline), THR- total heat release rate (ukupna brzina oslobađanja topline), EHC- effective heat of combustion (efektivna toplina izgaranja), emisija  $\text{CO}_2$ , koncentracija  $\text{O}_2$  i vrijeme paljenja ili vrijeme kada započinje gorenje (Grexa i Lübke, 2001; Xu i sur., 2015). Statistički rezultati procijenjeni su analizom varijance (ANOVA). Tukey's HSD post hoc test je napravljen kako bi se utvrdila značajnost razlike između grupa na razini pouzdanosti od 95 % (Abdi i Williams, 2010). Svi podaci dobiveni konusnim kalorimetarskim ispitivanjem analizirani su u programu Excel. Statistička analiza je provedena korištenjem softvera IBM SPSS Ver.28.01.01. (IBM).

### 2.5. ANOVA i Tukeys post hoc testovi

ANOVA je metoda uspoređivanja aritmetičke sredine uzoraka te se na temelju F-testa donosi zaključak o (ne)postojanju značajnih razlika između prosjeka više populacija. Tako se analizira utjecaj jedne ili više kategorijalnih (nezavisnih) varijabli na jednu numeričku, kontinuiranu (zavisnu) varijablu. Kategorijalne (nezavisne varijable) su varijable nominalne skale mjerenja i često se nazivaju faktorima pa se govori o jednofaktorskoj, dvofaktorskoj ili višefaktorskoj

analizi varijance. Sukladno tome broj modaliteta kategorijalnih varijabli definira broj grupa između kojih se testiraju razlike. Stoga, radi se o usporedbi većeg broja prosječnih vrijednosti numeričke (zavisne) varijable Y istovremeno. Prema tome, pretpostavka nultom hipotezom je da su prosjeci svih populacija jednaki, a alternativnom hipotezom da nisu jednaki i da među njima postoji statistički značajna razlika. S obzirom na broj analiziranih faktora može se testirati više hipoteza, tj. skup hipoteza. Nakon što se definiraju statističke hipoteze (nulta i alternativna) provodi se postupak testiranja, tj. izračunava se odgovarajuća testna veličina (Arnerić i Protrka, 2019).



### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

#### 3.1. Prosječne dobivene vrijednosti THR-a, EHC-a i topline izgaranja

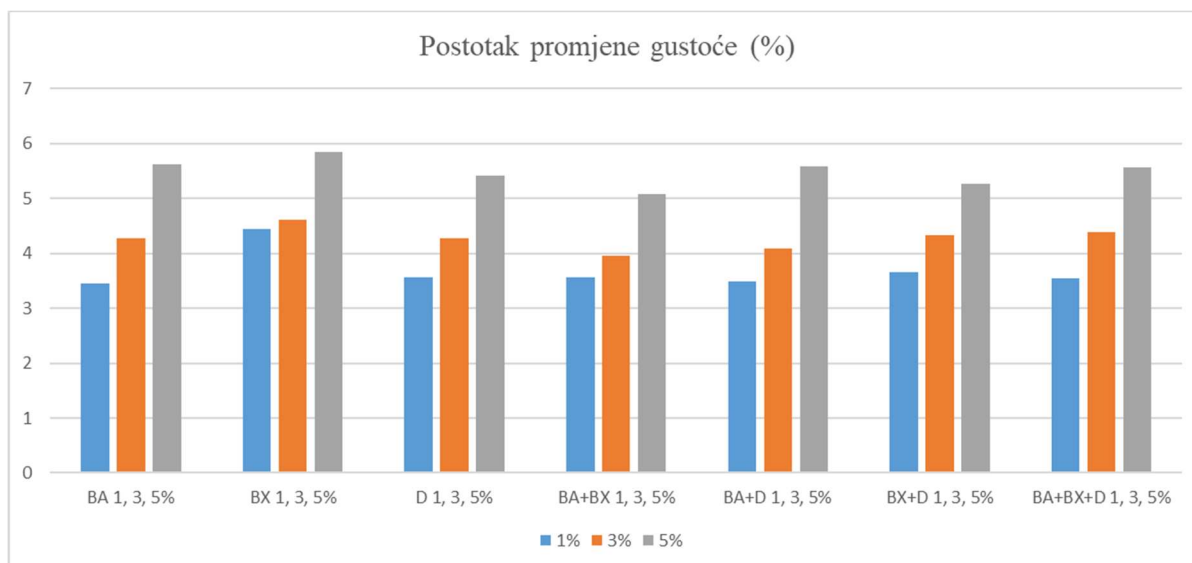
Rezultati provedenog ispitivanja konusnog kalorimetra sadrže prosječne vrijednosti HRR - heat release rate (brzina oslobađanja topline), ARHE- average rate of heat emission (prosječna brzina emisije topline), MARHE- maximum average rate of heat emission (maksimalna prosječna stopa emisije topline), THR- total heat release rate (ukupna brzina oslobađanja topline), EHC- effective heat of combustion (efektivna toplina izgaranja), emisija CO<sub>2</sub>, koncentracija O<sub>2</sub> i vrijeme paljenja ili vrijeme kada započinje gorenje. Kod ispitivanja parametara EHC, THR, topline izgaranja ispitnih uzoraka, ustanovljeno je da povećanjem koncentracija pripremljenih vodenih otopine povećavamo vatrootporna svojstva, što zaključujemo iz smanjivanja parametara topline izgaranja, ukupne brzine oslobađanja topline i efektivne topline izgaranja prilikom različitih tretmana impregnacije. Što se pak tiče impregnacijskih vodenih otopina i razlika između pojedinih grupa, pretpostavka je da u većini slučajeva povećanjem koncentracije impregnacijskog sredstva povećavamo vatrootporna svojstva, odnosno smanjujemo parametre oslobađanja topline. Pri ispitivanju prosječne brzine emisije topline ili ARHE, u svim situacijama je zaključno da povećanjem koncentracije impregnacijskog sredstva uistinu povećavamo vatrootporna svojstva, odnosno smanjujemo prosječnu brzinu emisije topline ili ARHE. Kod rezultata HRR većinski su impregnacijska sredstva se ponašala sukladno hipotezi da porastom koncentracija opadaju parametri oslobađanja topline. Međutim, u slučaju BX i BA+BX vodenih otopina koncentracija od 3 % rezultirala je povišenim podacima HRR-a u odnosu na prethodnu, manju koncentraciju istih otopina od 1 %. Rezultati uzoraka 5 % koncentracije ranije navedenih otopina imali su podatke u skladu sa hipotezom.

Prema istraživanjima provedenim od strane Grzeškowiak (2017), faza zagrijavanja kontrolnog uzorka i s udjelom otopine uzorka guanidin karbonata iznosi 12 sekundi. Uzorak koji sadrži 15% otopine uree kao aditiva, pokazuje povišeno otpuštanje topline nakon 2 sekunde. Nakon početnog zagrijavanja i isparavanja vode iz drva, brzina oslobađanja topline iz netretiranog drvenog uzorka je aproksimativno četverostruko veća u odnosu na tretirane drvene uzorke, te se nakon toga javlja i značajan gubitak mase. Nastali pougljeni sloj stvara zaštitni pokrov i tako usporava brzo sagorijevanje iako će na koncu popustiti nad toplinskom vodljivosti i toplinskim zračenjem. Uzorak s dodatkom uree pokazuje veći gubitak mase i veću toplinu. Netom poslije velikog prodiranja topline u unutrašnjost drva pougljeni sloj gubi svoju funkciju i slijedi potpuni

sлом, što se ne vidi kod uzorka sa 15 % udjelom uree kao aditiva. Zaključno na ovaj primjer možemo pretpostaviti kako netretirani uzorak i uzorak sa otopinom guanidin karbonata kao aditivom ne pružaju otpor vatri. Sukladno tome dolazi do bržeg zapaljenja i to za 24 sekunde u usporedbi s trećim uzorkom. Vrijeme zapaljenja uzorka sa ureom kao dodatkom iznosi približno 40 sekundi. Najveći iznos ukupne topline sagorijevanja također pripada netretiranom uzorku. U primjeru koji je bio proveden na uzorku drva borovine još jednom se uočava važnost probijanja zaštitnog sredstva u drvo, koja opet ovisi o vrsti drva. Svaka akcija ima reakciju pa će sukladno tome kvaliteta penetracija sredstva u drvo biti reflektirana kroz udio otpuštanja topline, udio gubitka mase, vrijeme oslobađanja hlapivih komponenata, stvaranje pougljenog sloja te mnoge druge uzročno-posljedične veze što će na kraju rezultirati bržom unutrašnjom destrukcijom te konačno potpunim slomom (Wen i dr., 2017). Pri istraživanju ponašanja polimernih materijala pri sagorijevanju primarno se koristi kalorimetar s praćenjem izgaranja na mikrorazini (engl. Micro scale combustion calorimeter). Slično kao i metoda konusnog kalorimetra, ona pruža uvid u pojedine dijelove otpuštanja topline, pougljenog sloja, ali za razliku od ranije spomenute metode ovdje je za provedbu ispitivanja potrebno svega cca. 5 mg uzorka. Jedna od prednosti je mogućnost prikazivanja rezultata u mikro ljestvici budući da se može kontrolirati potrošnja kisika.

Tablica 4. Mjerenje gustoće ispitnih uzoraka prije i nakon impregnacijskog procesa

MJERENJE ISPITNIH UZORAKA (PROSJEČNE VRIJEDNOSTI)			
Prosječna vrijednost	Gustoća - Prije impregnacije (Kg/m <sup>3</sup> )	Gustoća - Poslije impregnacije (Kg/m <sup>3</sup> )	Postotak promjene gustoće (%)
1%			
1%BA	752,8280176	778,8759383	3,460009471
1%BX	741,9318779	774,9515051	4,450493118
1%D	762,9594169	790,1405496	3,562592208
1%BA+BX	746,543198	773,1674462	3,566337257
1%BA+D	758,3717637	784,9044494	3,498638403
1%BX+D	731,921759	758,7187616	3,661184042
1%BA+BX+D	752,148517	778,8620108	3,551624873
3%			
3%BA	743,4310308	775,2119954	4,274904232
3%BX	710,8496002	743,6724613	4,617412889
3%D	712,6713962	743,1057166	4,27045628
3%BA+BX	719,7857685	748,3240792	3,964833971
3%BA+D	744,5034108	774,8925481	4,081799615
3%BX+D	737,7499186	769,7180227	4,333189789
3%BA+BX+D	737,920202	770,2870232	4,386222397
5%			
5%BA	633,8021032	669,5019666	5,632651456
5%BX	640,3727694	677,7954075	5,843883409
5%D	627,4156942	661,4099925	5,418145995
5%BA+BX	640,6757284	673,2816581	5,08930309
5%BA+D	623,6561756	658,5277991	5,591482107
5%BX+D	636,6483213	670,2038606	5,270655425
5%BA+BX+D	626,8330462	661,6777485	5,558848958

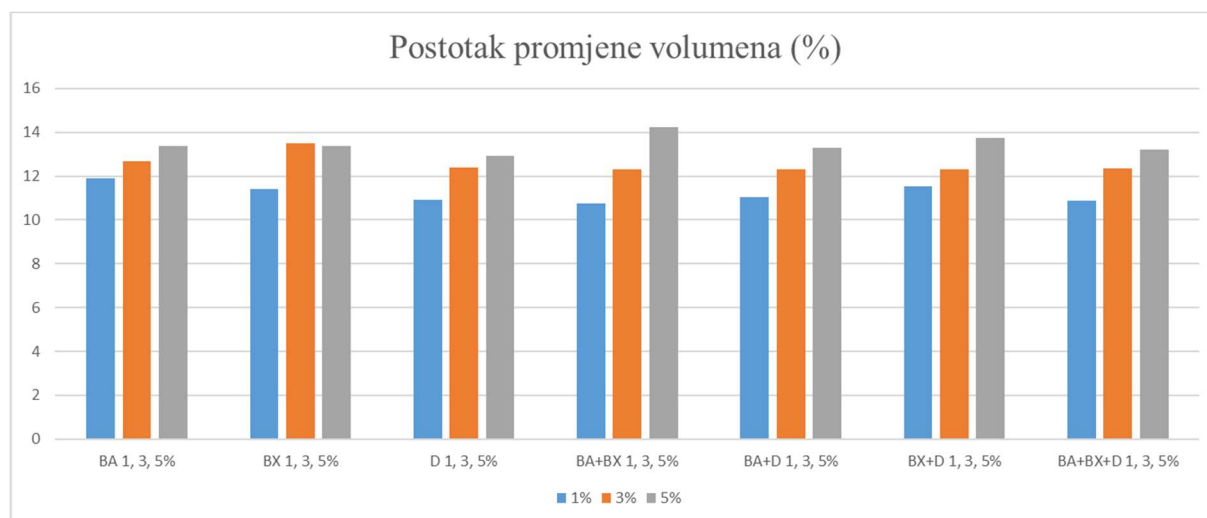


Slika 17. Grafički prikaz promjene gustoće ispitnih uzoraka u postocima

Postotno povećanje gustoće uzoraka s koncentracijama otopina 1 i 3 % za impregnaciju manje je od razlike u promjeni gustoće uzoraka s 3 i 5 %. Najveća razlika je između koncentracija sa 1 i 5 %. U prosjeku, za uzorke s 1% koncentracije impregnacijske otopine gustoća se promijenila 3,68 %, za uzorke 3 % 4,28 %, a za uzorke 5 % 5,48 %. Postotno povećanje gustoće između 1 i 3% koncentracija impregnacijskih otopina bila je 0,60 %, za 3 i 5 % bila je 1,21 %, a za 1 i 5 % bila 1,80 %.

Tablica 5. Mjerenje volumena ispitnih uzoraka prije i nakon impregnacijskog procesa

MJERENJE ISPITNIH UZORAKA (PROSJEČNE VRIJEDNOSTI)			
Prosječna vrijednost	Volumen - Prije impregnacije (m <sup>3</sup> )	Volumen - Poslije impregnacije (m <sup>3</sup> )	Postotak promjene volumena (%)
1%			
1%BA	0,000199956	0,000216278	8,16268773
1%BX	0,000199512	0,000212789	6,654608446
1%D	0,000199181	0,000213362	7,119862908
1%BA+BX	0,000198665	0,000212477	6,952726974
1%BA+D	0,000199212	0,000213768	7,306674687
1%BX+D	0,000200615	0,000215909	7,623696864
1%BA+BX+D	0,000199284	0,000213423	7,095038926
3%			
3%BA	0,000198413	0,000214419	8,067210795
3%BX	0,000195734	0,00021236	8,493861454
3%D	0,000197977	0,000213421	7,800906749
3%BA+BX	0,000196866	0,000212718	8,051771046
3%BA+D	0,000198414	0,000214132	7,921783014
3%BX+D	0,00019823	0,000213414	7,659905285
3%BA+BX+D	0,000198792	0,000213944	7,622295374
5%			
5%BA	0,000199141	0,000213751	7,336136989
5%BX	0,000198254	0,000212332	7,101123252
5%D	0,00019884	0,000213035	7,138860787
5%BA+BX	0,000197191	0,000214298	8,675380441
5%BA+D	0,000200185	0,000214802	7,301449248
5%BX+D	0,000197904	0,000213782	8,022995682
5%BA+BX+D	0,000199875	0,000214401	7,267573147



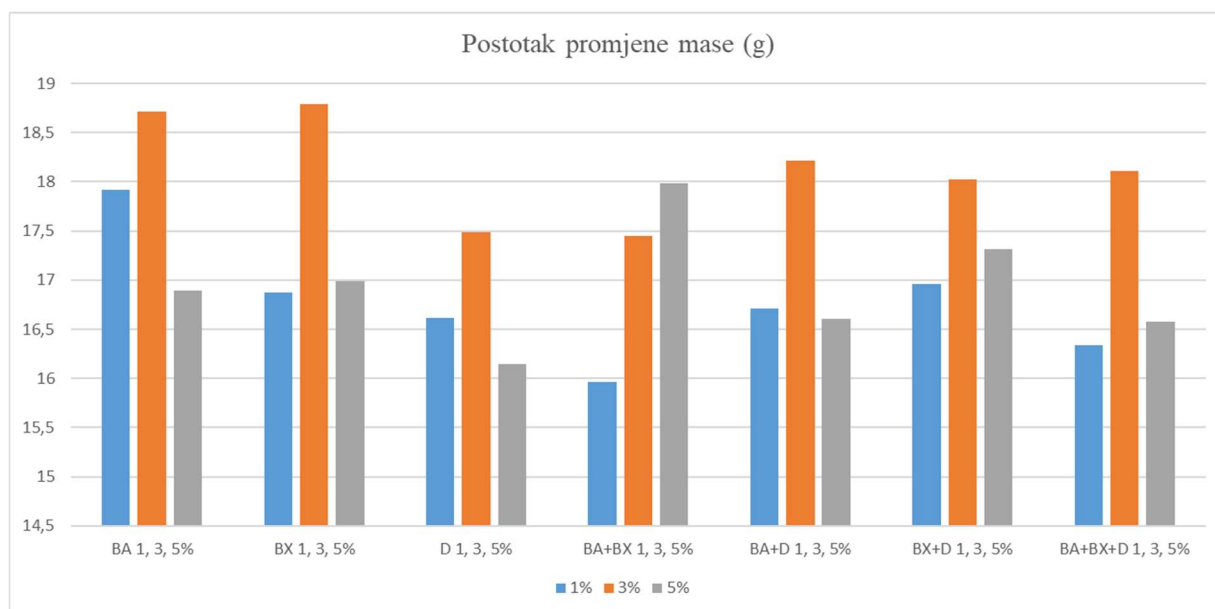
Slika 18. Grafički prikaz promjene volumena ispitnih uzoraka u postotcima

Postotno povećanje volumena uzoraka s koncentracijama otopina 1 i 3 % za impregniranje veće je od razlike u promjeni volumena uzoraka s 3 i 5 %. Najveća razlika je između koncentracija sa 1 i 3 %, najmanja razlika između 1 i 5 %. U prosjeku, za uzorke s 1 % koncentracije otopine za impregnaciju volumen se mijenjao 7,27 %, za uzorke 3% - 7,95 % i za uzorke 5 % - 7,55 %. Postotno povećanje volumena između 1 i 3 % koncentracija impregnacijskih otopina bila je

0,67 %, za 3 i 5 % 0,40 %, dok je za 1 i 5% iznosila 0,28 %.

Tablica 6. Mjerenje mase ispitnih uzoraka prije i nakon impregnacijskog procesa

MJERENJE ISPITNIH UZORAKA (PROSJEČNE VRIJEDNOSTI)			
Prosječna vrijednost	Masa - Prije impregnacije (g)	Masa - Poslije impregnacije (g)	Postotak promjene mase (g)
1%			
1%BA	150,53	168,45	17,92
1%BX	148,0216667	164,8966667	16,875
1%D	151,9716667	168,5833333	16,61166667
1%BA+BX	148,2933333	164,2566667	15,96333333
1%BA+D	151,08	167,79	16,71
1%BX+D	146,8283333	163,7866667	16,95833333
1%BA+BX+D	149,89	166,2233333	16,33333333
3%			
3%BA	147,49	166,2033333	18,71333333
3%BX	139,17	157,9566667	18,78666667
3%D	141,1233333	158,6066667	17,48333333
3%BA+BX	141,735	159,1866667	17,45166667
3%BA+D	147,72	165,93	18,21
3%BX+D	146,2316667	164,2533333	18,02166667
3%BA+BX+D	146,6866667	164,7966667	18,11
5%			
5%BA	126,2166667	143,1066667	16,89
5%BX	126,9266667	143,9166667	16,99
5%D	124,755	140,9033333	16,14833333
5%BA+BX	126,3066667	144,2866667	17,98
5%BA+D	124,8466667	141,45	16,60333333
5%BX+D	125,955	143,2666667	17,31166667
5%BA+BX+D	125,29	141,8633333	16,57333333



Slika 19. Grafički prikaz promjene mase ispitnih uzoraka u postotcima

Postotno povećanje mase uzoraka s koncentracijama otopina 1 i 3 % za impregniranje veće je od razlike u promjeni mase uzoraka s 3 i 5 %. Najveća razlika je između koncentracija sa 1 i

3 %, dok je najmanja razlika između 1 i 5 %. U prosjeku, za uzorke s 1 % koncentracije otopine za impregnaciju masa se mijenjala za 16,77 g, za uzorke 3 % - 18,11 g i za uzorke 5 % - 16,93 g. Postotno povećanje mase između 1 i 3 % koncentracija impregnacijskih otopina bilo je 1,34 g, za 3 i 5 % 1,18 g, dok je za 1 i 5 % iznosilo 0,16 g.

### 3.2. Obrada podataka nakon procesa impregnacije

Nakon procesa impregnacije uzorci su izvađeni i ostavljeni da se ravnomjerno osuše 10 minuta (proces kapanja) nakon čega je izmjerena retencija retardanata u kg/m<sup>3</sup>, odnosno, razliku u masi prije impregnacije i nakon kondicioniranja u odnosu na početni volumen prije procesa impregnacije, a sve kako bismo dobili podatke koliko je impregnacije drvo upilo, što je i prikazano je u tablici 7. Uzorci su kondicionirani u laboratorijskoj komori za kondicioniranje s konstantnim uvjetima na 20°C i 60 % vlažnosti u vremenskom periodu od 10 dana.

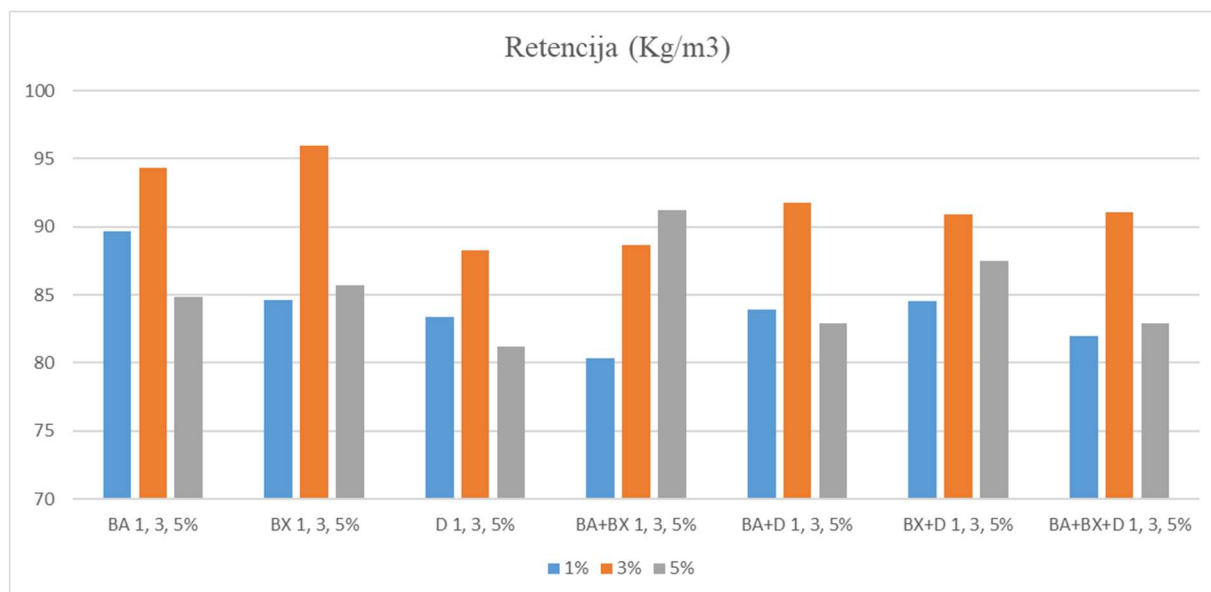
Formula za izračun upojnosti impregnacijskog sredstva pripremljenih vodenih otopina (retencija):

$$UI = \frac{\text{masa nakon impregnacije} - \text{masa prije impregnacije}}{\text{volumen prije impregnacije}} [\text{kg/m}^3]$$

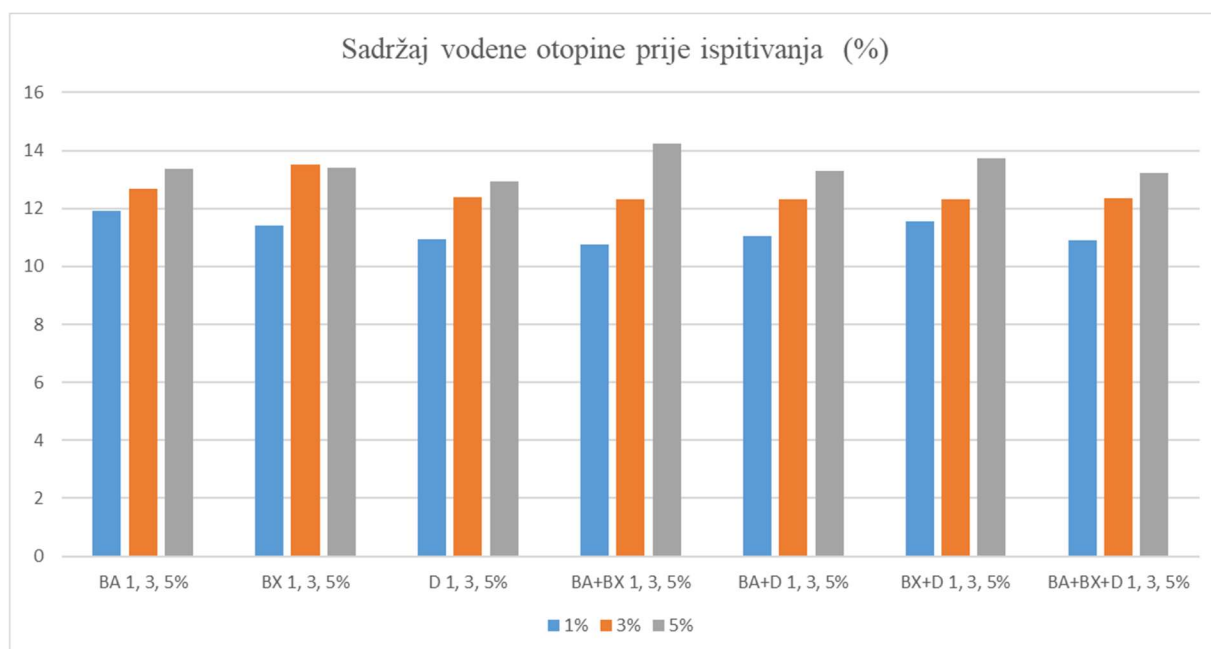
Tablica 7. Mjerenje retencije ispitnih uzoraka nakon impregnacijskog procesa i sadržaja vodene otopine prije ispitivanja vatrootpornosti

Prosječna vrijednost	Retencija (Kg/m <sup>3</sup> )	Sadržaj vodene otopine prije ispitivanja (%)*
1%BA	89,65385675	11,90625148
1%BX	84,58445568	11,40360666
1%D	83,40726701	10,93899306
1%BA+BX	80,35530821	10,77166881
1%BA+D	83,88488793	11,06132059
1%BX+D	84,52927583	11,55383468
1%BA+BX+D	81,96046789	10,89673193
3%BA	94,31127668	12,69344675
3%BX	95,98020527	13,50698111
3%D	88,30188518	12,39515848
3%BA+BX	88,62279441	12,31048893
3%BA+D	91,77814436	12,33094343
3%BX+D	90,90630095	12,32837829
3%BA+BX+D	91,09726107	12,34837001
5%BA	84,81411841	13,38163285
5%BX	85,71248397	13,39158898
5%D	81,21309562	12,94413144
5%BA+BX	91,25595591	14,22775878
5%BA+D	82,9404685	13,29884572
5%BX+D	87,51938919	13,74253942
5%BA+BX+D	82,92116853	13,22982603

\*- sadržaj vodene otopine prije ispitivanja vatrootpornosti je odnos razlike konačne mase (mase nakon procesa kondicioniranja i impregniranja i prije ispitivanja vatrootpornosti metodom konusnog kalorimetra) i početne mase (masa prije postupka impregniranja i kondicioniranja) izražen u postotcima

Slika 20. Grafički prikaz retencije ispitnih uzoraka u kg/m<sup>3</sup>

Razlika u retenciji uzoraka s koncentracijama otopina 1 i 3 % za impregniranje veća je od razlike u promjeni gustoće uzoraka s 3 i 5 %. Najmanja razlika je između koncentracija sa 1 i 5 %, najveća razlika između 1 i 3 %. U prosjeku, za uzorke s 1 % koncentracije otopine za impregnaciju masa se mijenjala 84,05 kg/m<sup>3</sup>, za uzorke 3 % - 91,57 kg/m<sup>3</sup> i za uzorke 5 % - 85,20 kg/m<sup>3</sup>. Razlika u prosjeku promjene mase između 1 i 3 % koncentracija impregnacijskih otopina bila je 7,52 kg/m<sup>3</sup>, za 3 i 5 kg/m<sup>3</sup> bila je 6,37 kg/m<sup>3</sup>, a za 1 i 5 % bila 1,14 kg/m<sup>3</sup>.



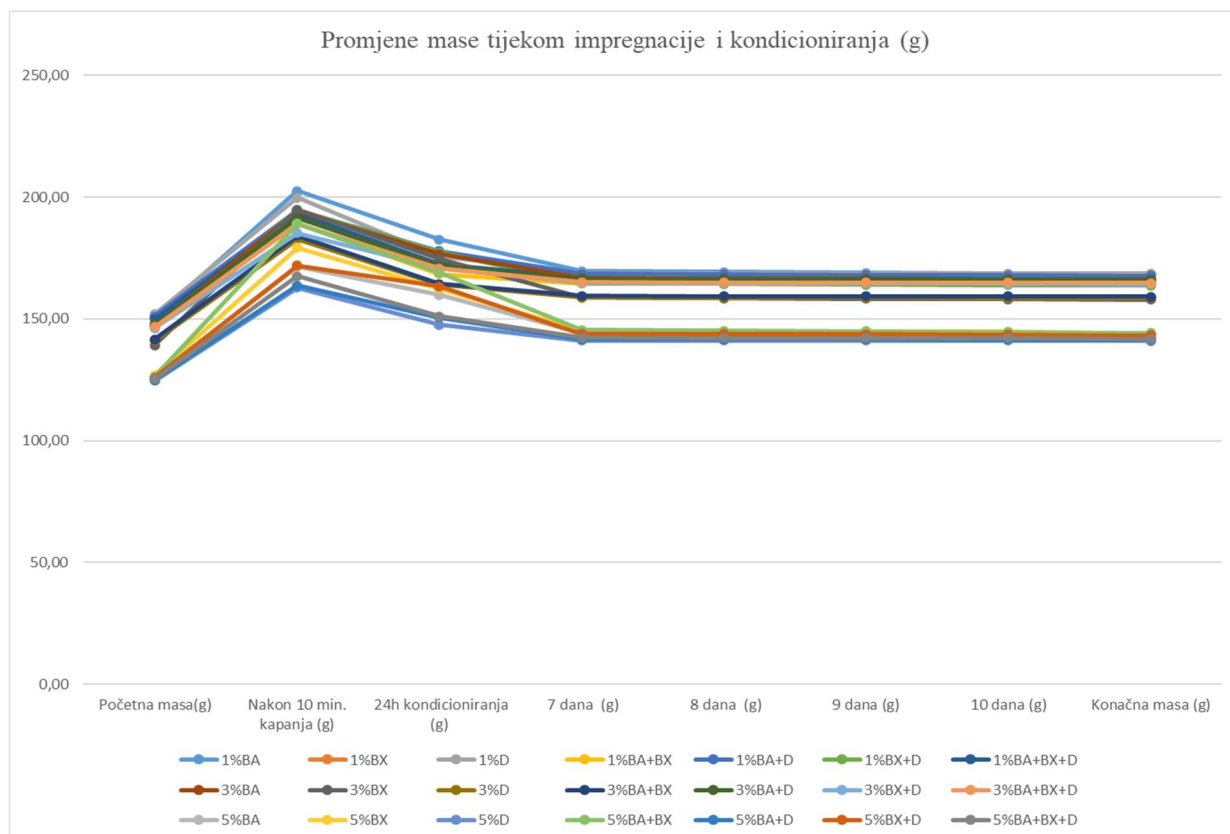
Slika 21. Grafički prikaz sadržaja vodene otopine ispitnih uzoraka u postocima

Razlika u konačnom sadržaju vodene otopine prije ispitivanja vatrootpornosti, koncentracije otopina 1 i 3 % impregnacijskog sredstva, veća je od razlike u konačnom sadržaju vodene otopine uzoraka s 3 i 5 %. Najveća razlika je između koncentracija sa 1 i 5 %, dok je najmanja razlika između 3 i 5 %. U prosjeku, za uzorke s 1 % koncentracije otopine za impregnaciju sadržaj vodene otopine iznosi 11,22 %, za uzorke 3 % - 12,56 % a za uzorke 5 % - 13,46 %. Razlika u prosjeku promjene mase između 1 i 3% koncentracija impregnacijskih otopina bila je 1,34 %, za 3 i 5 % bila je 0,90 %, a za 1 i 5 % bila 2,24 %.

Tablica 8. Mjerenje mase ispitnih uzoraka prije i nakon impregnacijskog procesa, tijekom kondicioniranja i prije ispitivanja vatrootpornosti

Prosječne vrijednosti	Početna masa(g)	Nakon 10 min. kapanja (g)	24h kondicioniranja (g)	7 dana (g)	8 dana (g)	9 dana (g)	10 dana (g)	Konačna masa (g)
1%BA	150,53	202,60	182,71	169,66	169,39	168,95	168,70	168,45
1%BX	148,02	192,87	171,66	165,33	165,17	165,07	165,00	164,90
1%D	151,97	199,77	175,55	169,02	168,79	168,68	168,61	168,58
1%BA+BX	148,29	189,23	168,47	164,59	164,39	164,32	164,30	164,26
1%BA+D	151,08	194,63	177,92	168,60	168,47	168,12	167,96	167,79
1%BX+D	146,83	194,70	177,34	164,64	164,43	164,14	163,98	163,79
1%BA+BX+D	149,89	193,40	172,70	166,83	166,65	166,50	166,12	166,22
3%BA	147,49	194,17	176,65	166,80	166,54	166,48	166,33	166,20
3%BX	139,17	194,97	174,70	158,91	158,49	158,38	158,16	157,96
3%D	141,12	182,80	164,15	158,84	158,71	158,74	158,64	158,61
3%BA+BX	141,74	184,17	164,45	159,51	159,38	159,37	159,28	159,19
3%BA+D	147,72	191,40	171,80	166,34	166,21	166,17	166,10	165,93
3%BX+D	146,23	185,20	170,73	164,69	164,56	164,53	164,42	164,25
3%BA+BX+D	146,69	189,03	170,71	165,16	165,00	165,00	164,91	164,80
5%BA	126,22	171,50	159,94	144,10	144,04	143,90	143,81	143,11
5%BX	126,93	179,37	162,53	145,24	145,07	144,94	144,80	143,92
5%D	124,76	162,87	147,56	141,21	141,19	141,15	141,12	140,90
5%BA+BX	126,31	189,20	168,90	145,56	145,22	144,94	144,65	144,29
5%BA+D	124,85	163,67	150,59	141,65	141,65	141,57	141,55	141,45
5%BX+D	125,96	172,03	163,38	144,00	143,88	143,71	143,59	143,27
5%BA+BX+D	125,29	167,57	151,14	142,33	142,26	142,22	142,13	141,86





Slika 22. Grafički prikaz promjene u masi tijekom procesa impregnacije i kondicioniranja ispitnih uzoraka izražen u gramima

Iz grafičkog prikaza vidljivo je da prosječna vrijednost sadržaja vodene otopine nakon 10 min iznosi za 1 %- 30,63 %, 3 %- 30,84 %, 5 %- 37,02 % povećanja sadržaja u odnosu na referentnu početnu masu uzoraka. Prosječna vrijednost gubitka vodene otopine nakon 24h kondicioniranja iznosila je za 1 %- 11,49 %, 3 %- 10,77 %, 5 %- 9,25 % u odnosu na stanje nakon 10 min kapanja. Nakon 7 dana kondicioniranja promjena mase je iznosila za 1 %- 4,93 %, 3 %- 4,64 %, 5 %- 9,96 %, nakon 8 dana 1 %- 0,12 %, 3 %- 0,12 %, 5 %- 0,08 %, nakon 9 dana 1 %- 0,13 %, 3 %- 0,02 %, 5 %- 0,09 %, nakon 10 dana 1 %- 0,10 %, 3 %- 0,07 %, 5 %- 0,08 %, za konačnu masu promjena u odnosu na prethodno mjerenje iznosila je 1 %- 0,06 %, 3 %- 0,08 %, 5 %- 0,29 % što označava zasićenost uzoraka česticama vode i završetak kondicioniranja.

Tablica 9. Mjerenje vatrootpornih svojstava ispitnih uzoraka 1 % koncentracije pomoću konusnog kalorimetra

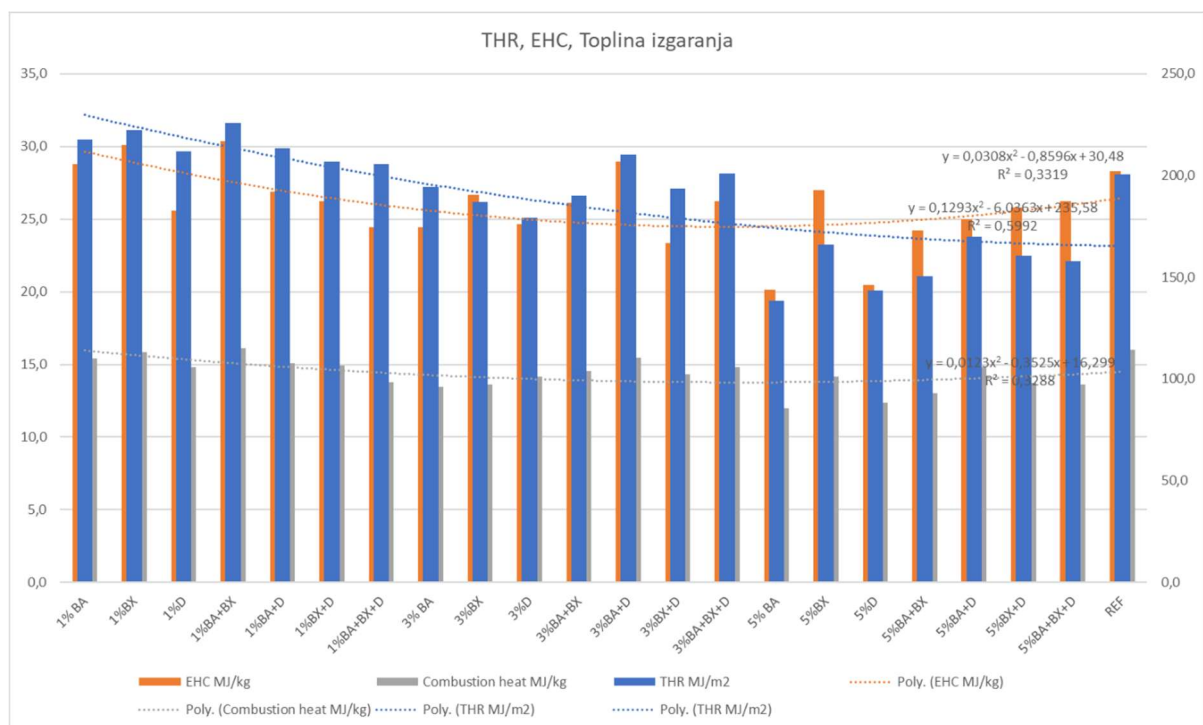
		1% BA	1%BX	1%D	1%BA+BX	1%BA+D	1%BX+D	1%BA+BX+D	REF
Debljina uzorka u mm:	mm	20,43	20,39	20,42	20,35	20,37	20,42	20,38	19,97
Težina uzorka u g:	g	168,45	166,53	168,55	164,26	167,32	163,79	166,22	146,40
Površina uzorka u cm <sup>2</sup> :	cm <sup>2</sup>	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Toplinsko zračenje u kW/m <sup>2</sup> :	kW/m <sup>2</sup>	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
Početak gorenja	s	82,33	80,67	79,33	81,00	84,00	82,33	92,33	86,00
Masa pri paljenju u g:	g	167,87	164,32	168,03	163,54	167,15	163,23	165,54	145,92
q(A,60)	kW/m <sup>2</sup>	180,67	191,97	183,53	202,70	185,00	174,83	166,33	172,03
q(A,180)	kW/m <sup>2</sup>	169,70	175,30	164,83	186,43	169,53	162,47	155,27	165,37
q(A,300)	kW/m <sup>2</sup>	164,17	172,23	162,50	185,53	165,07	158,83	153,43	167,27
q(A,max)	kW/m <sup>2</sup>	363,27	361,67	297,70	312,07	339,70	372,10	321,80	373,40
Vrijeme po q(A,max)	s	883,33	825,00	858,33	823,33	831,67	863,33	930,00	771,67
THR	MJ/m <sup>2</sup>	217,67	222,47	211,83	225,97	213,50	206,73	205,50	200,40
Težina trajnog plamena	g	167,92	164,32	168,09	163,63	167,26	163,32	165,60	146,01
Test težine završno	g	26,89	23,77	25,47	23,59	25,81	25,05	15,23	20,46
Stopa gubitka težine	g/m <sup>2</sup> s	8,17	7,80	7,70	7,90	8,20	8,00	8,73	7,27
Stopa gubitka težine 10-90%	g/m <sup>2</sup> s	14,53	15,07	14,43	14,80	14,67	14,60	13,87	15,33
THR (0-300)	MJ/m <sup>2</sup>	49,27	51,67	48,73	55,67	49,53	47,63	46,03	50,17
THR (0-600)	MJ/m <sup>2</sup>	97,20	104,20	98,00	112,00	101,80	94,80	92,80	109,80
THR (0-1200)	MJ/m <sup>2</sup>	192,50	193,87	186,77	199,87	193,10	184,63	184,63	180,63
EHC	MJ/kg	28,77	30,07	25,58	30,38	26,91	26,22	24,43	28,27
MARHE	kW/m <sup>2</sup>	177,27	184,47	173,00	189,90	182,63	174,13	165,70	187,33
Toplina izgaranja	MJ/kg	15,43	15,83	14,83	16,13	15,10	14,93	13,80	16,00

Tablica 10. Mjerenje vatrootpornih svojstava ispitnih uzoraka 3 % koncentracije pomoću konusnog kalorimetra

		3% BA	3%BX	3%D	3%BA+BX	3%BA+D	3%BX+D	3%BA+BX+D	REF
Debljina uzorka u mm:	mm	22,10	20,39	20,49	20,43	20,43	20,33	20,46	19,97
Težina uzorka u g:	g	166,20	157,96	155,53	159,19	166,05	164,25	164,80	146,40
Površina uzorka u cm <sup>2</sup> :	cm <sup>2</sup>	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Toplinsko zračenje u kW/m <sup>2</sup> :	kW/m <sup>2</sup>	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
Početak gorenja	s	87,67	88,33	77,33	86,67	81,00	83,00	87,67	86,00
Masa pri paljenju u g:	g	165,56	157,17	154,97	158,41	165,51	163,68	164,10	145,92
q(A,60)	kW/m <sup>2</sup>	157,83	145,13	128,57	153,23	145,40	158,90	162,47	172,03
q(A,180)	kW/m <sup>2</sup>	144,07	127,90	120,27	143,73	150,85	148,17	158,23	165,37
q(A,300)	kW/m <sup>2</sup>	140,63	124,77	121,27	139,00	151,20	145,07	156,03	167,27
q(A,max)	kW/m <sup>2</sup>	298,07	361,63	265,57	351,80	310,75	304,30	343,07	373,40
Vrijeme po q(A,max)	s	941,67	863,33	853,33	896,67	892,50	923,33	901,67	771,67
THR	MJ/m <sup>2</sup>	194,23	186,83	179,10	190,10	210,30	193,67	200,80	200,40
Težina trajnog plamena	g	165,56	157,17	155,08	158,46	165,51	163,78	164,10	146,01
Test težine završno	g	19,27	18,15	28,78	27,77	29,69	28,36	28,58	20,46
Stopa gubitka težine	g/m <sup>2</sup> s	8,53	8,07	6,97	7,57	7,85	7,83	7,87	7,27
Stopa gubitka težine 10-90%	g/m <sup>2</sup> s	12,13	11,97	13,10	13,47	13,10	13,67	14,03	15,33
THR (0-300)	MJ/m <sup>2</sup>	42,20	37,43	36,37	41,70	45,40	43,50	46,80	50,17
THR (0-600)	MJ/m <sup>2</sup>	83,87	77,53	77,63	83,40	91,90	89,17	92,13	109,80
THR (0-1200)	MJ/m <sup>2</sup>	173,00	163,27	155,37	167,30	186,40	174,13	181,07	180,63
EHC	MJ/kg	24,41	26,68	24,66	26,11	28,93	23,37	26,21	28,27
MARHE	kW/m <sup>2</sup>	152,20	148,30	143,93	153,23	168,35	158,93	166,90	187,33
Toplina izgaranja	MJ/kg	13,43	13,60	14,17	14,53	15,45	14,30	14,83	16,00

Tablica 11. Mjerenje vatrootpornih svojstava ispitnih uzoraka 5 % koncentracije pomoću konusnog kalorimetra

		5% BA	5%BX	5%D	5%BA+BX	5%BA+D	5%BX+D	5%BA+BX+D	REF
Debljina uzorka u mm:	mm	20,29	20,32	20,33	20,49	20,41	20,42	20,43	19,97
Težina uzorka u g:	g	143,11	143,92	140,90	144,29	141,45	143,27	141,86	146,40
Površina uzorka u cm <sup>2</sup> :	cm <sup>2</sup>	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Toplinsko zračenje u kW/m <sup>2</sup> :	kW/m <sup>2</sup>	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
Početak gorenja	s	82,67	81,67	73,67	85,00	79,67	80,67	81,67	86,00
Masa pri paljenju u g:	g	142,68	143,44	140,52	143,63	140,99	142,70	141,26	145,92
q(A,60)	kW/m <sup>2</sup>	132,00	142,53	114,70	127,83	122,83	127,77	130,70	172,03
q(A,180)	kW/m <sup>2</sup>	116,13	132,10	110,37	115,07	122,20	121,23	122,43	165,37
q(A,300)	kW/m <sup>2</sup>	113,83	129,83	111,53	112,23	123,60	120,47	120,43	167,27
q(A,max)	kW/m <sup>2</sup>	186,73	276,80	228,20	235,10	262,07	306,17	245,87	373,40
Vrijeme po q(A,max)	s	580,00	795,00	843,33	883,33	798,33	846,67	796,67	771,67
THR	MJ/m <sup>2</sup>	138,27	166,07	143,53	150,60	169,87	160,70	157,93	200,40
Težina trajnog plamena	g	142,78	143,53	140,62	143,70	141,02	142,73	141,33	146,01
Test težine završno	g	27,11	25,80	24,72	27,88	26,21	26,02	25,50	20,46
Stopa gubitka težine	g/m <sup>2</sup> s	6,67	6,77	6,67	6,70	6,63	6,73	6,70	7,27
Stopa gubitka težine 10-90%	g/m <sup>2</sup> s	11,27	13,00	12,43	12,13	12,23	12,57	12,87	15,33
THR (0-300)	MJ/m <sup>2</sup>	34,13	38,93	33,47	33,63	37,07	36,17	36,13	50,17
THR (0-600)	MJ/m <sup>2</sup>	68,07	79,27	69,27	68,77	78,70	72,93	75,30	109,80
THR (0-1200)	MJ/m <sup>2</sup>	124,70	144,07	128,07	130,80	150,47	141,83	139,63	180,63
EHC	MJ/kg	20,12	26,99	20,48	24,23	24,97	25,80	26,21	28,27
MARHE	kW/m <sup>2</sup>	113,37	137,97	122,93	121,37	142,33	133,83	134,87	187,33
Toplina izgaranja	MJ/kg	11,97	14,13	12,37	13,03	14,80	13,73	13,63	16,00



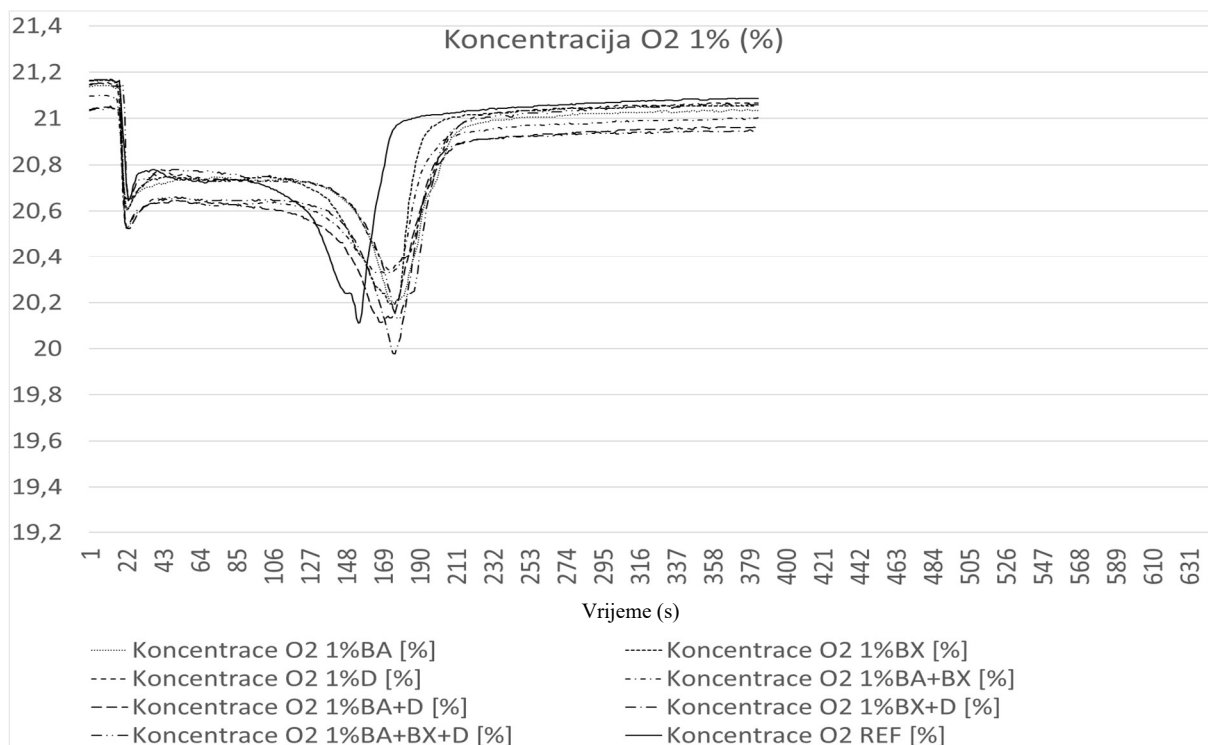
Slika 23. Grafički prikaz trend grafikona vrijednosti EHC-a, THR-a i topline izgaranja

Iz grafičkog prikaza trendova parametara (EHC, THR, Toplina izgaranja, slika 23) možemo uočiti da su prosječne vrijednosti u iznosu od 214,8 MJ/m<sup>2</sup> za THR kod uzoraka sa 1 % koncentracije vodene otopine. Za 3 % koncentracije iznos je 193,6 MJ/m<sup>2</sup>, dok je za 5 % 155,3 MJ/m<sup>2</sup>. Što se tiče vrijednosti za EHC one su pak u prosjeku rezultirale 27,5 MJ/kg za 1 %, 25,8 MJ/kg za 3 % i 24,1 MJ/kg za 5 %. Prosječne vrijednosti topline izgaranja bile su 15,2 MJ/kg za 1 %, 14,3 MJ/kg za 3 % i za 5 % 13,4 MJ/kg. Povećavanjem koncentracija pripremljenih vodenih otopine povećavamo vatrootporna svojstva što zaključujemo iz smanjivanja parametara topline izgaranja, ukupne brzine oslobađanja topline te efektivne topline izgaranja.

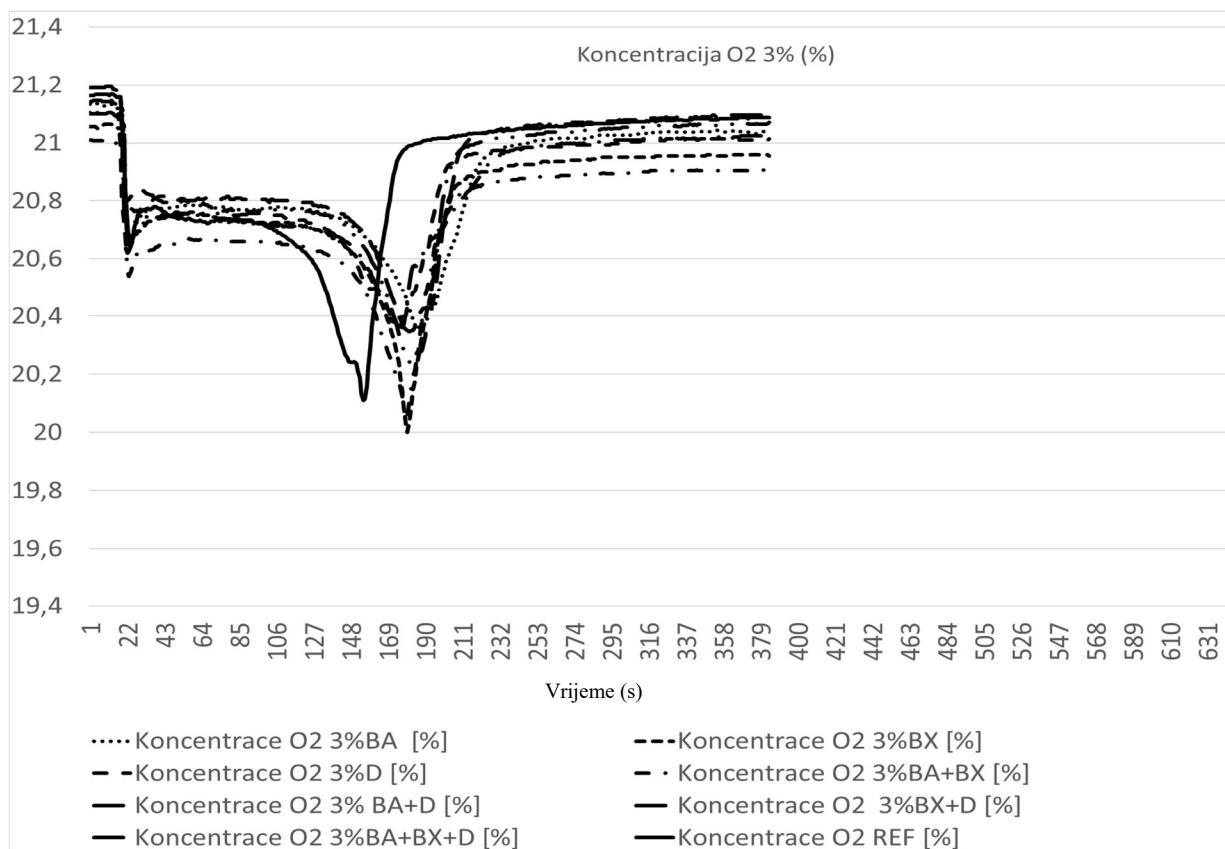
Vrijeme za postizanje prvotnog zapaljenja i daljnje širenje plamena mogu se pronaći u normi ISO 5658. Uzorci drva su pod kutem od 30° vertikalno usmjereni ka izvoru zračenja topline. Dobiveni rezultati su u direktnoj pozitivnoj korelaciji sa podacima o vremenu širenja plamena, brzini otpuštanja topline te prosječne topline koju uzorak za ispitivanje otpušta. EN 13823 opisuje karakteristike ponašanja u požaru svih građevnih proizvoda osim podnih obloga. Karakterizira je simultano ispitivanje uzoraka koje se provodi plamenikom te trokutastom nosaču konstrukcijskog materijala. Maksimalna izložena toplina odgovara iznosu od 40 kW m<sup>-2</sup> na površini od 300 cm<sup>2</sup> (Lowden i dr., 2013). Norma EN ISO 9239-1:2010 bavi se isključivo ispitivanjem ponašanja podnih obloga za vrijeme požara. Horizontalno postavljeni uzorci su nakošeni pod kutem od 30° i izloženi izvoru topline približno 11 kW m<sup>-2</sup> na jednom kraju te 1 kW m<sup>-2</sup> na drugom. Ako nakon 30 minuta izlaganja uzorak i dalje gori, trenutna količina topline se bilježi kao kritična (Lowden i dr., 2013).

### **3.3. Prosječne dobivene vrijednosti koncentracije O<sub>2</sub>**

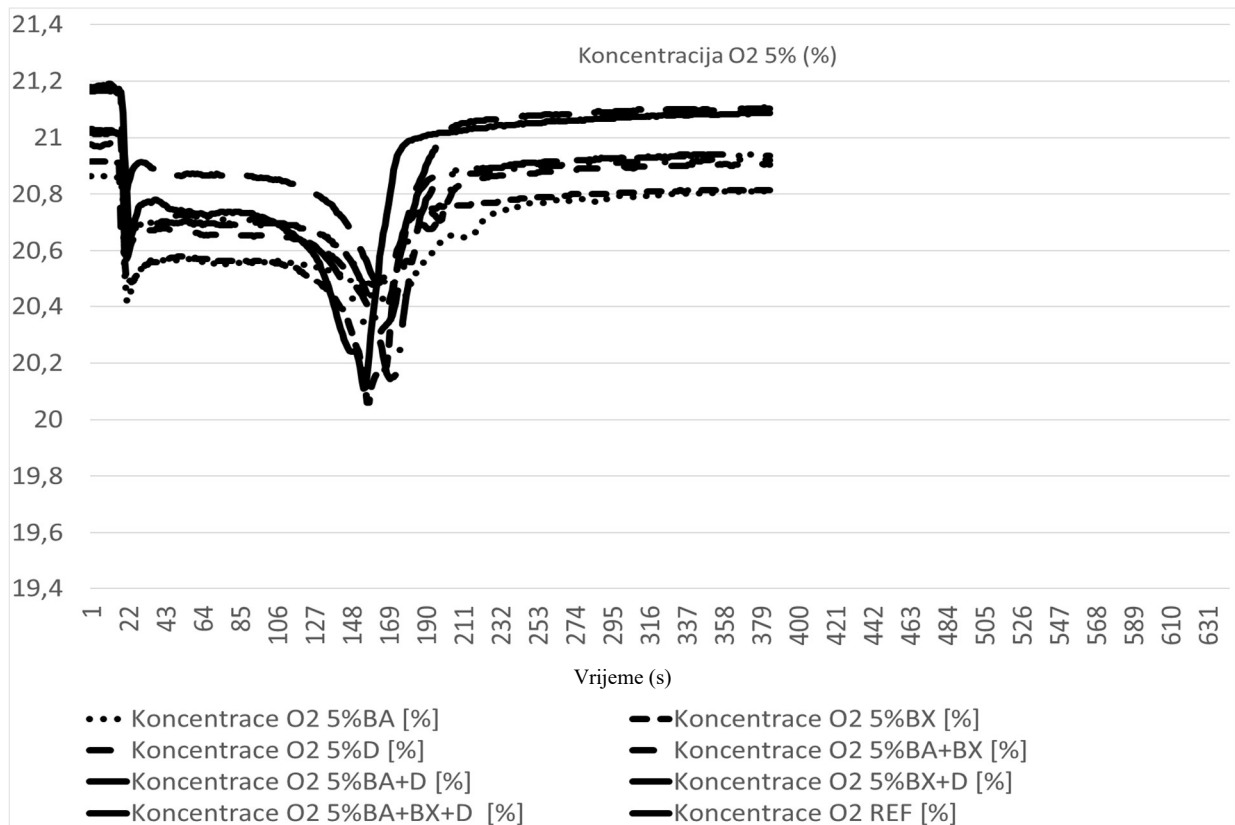
Grafički prikazi koncentracije kisika u procesu ispitivanja vatrootpornosti metodom konusnog kalorimetra (slika 24 – 27) prikazuju normalnu distribuciju koncentracije kisika tijekom cijelog procesa. Parametar koncentracije kisika predstavlja kontrolni parametar procesa ispitivanja.



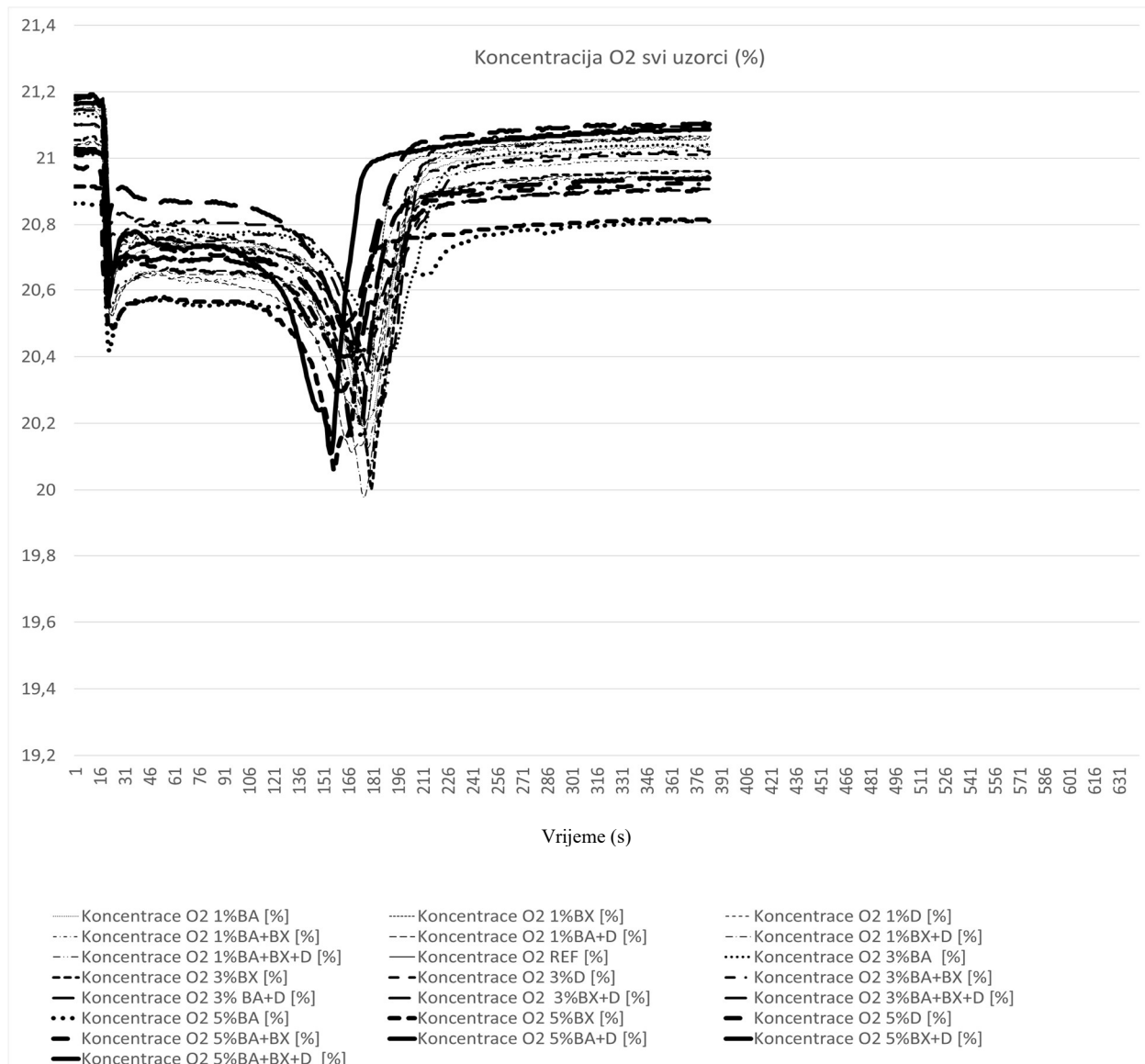
Slika 24. Grafički prikaz koncentracije kisika za vrijeme ispitivanja uzoraka sa 1 % koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom



Slika 25. Grafički prikaz koncentracije kisika za vrijeme ispitivanja uzoraka sa 3 % koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom



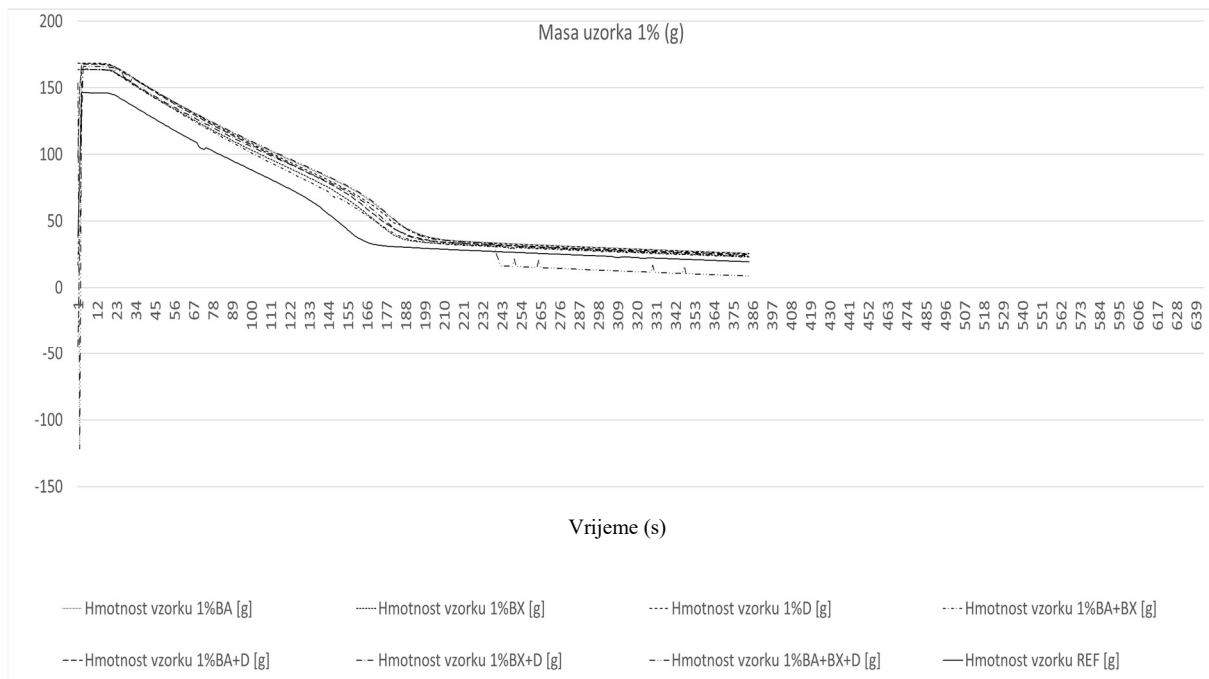
Slika 26. Grafički prikaz koncentracije kisika za vrijeme ispitivanja uzoraka sa 5 % koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom



Slika 27. Grafički prikaz koncentracije kisika za vrijeme ispitivanja svih uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

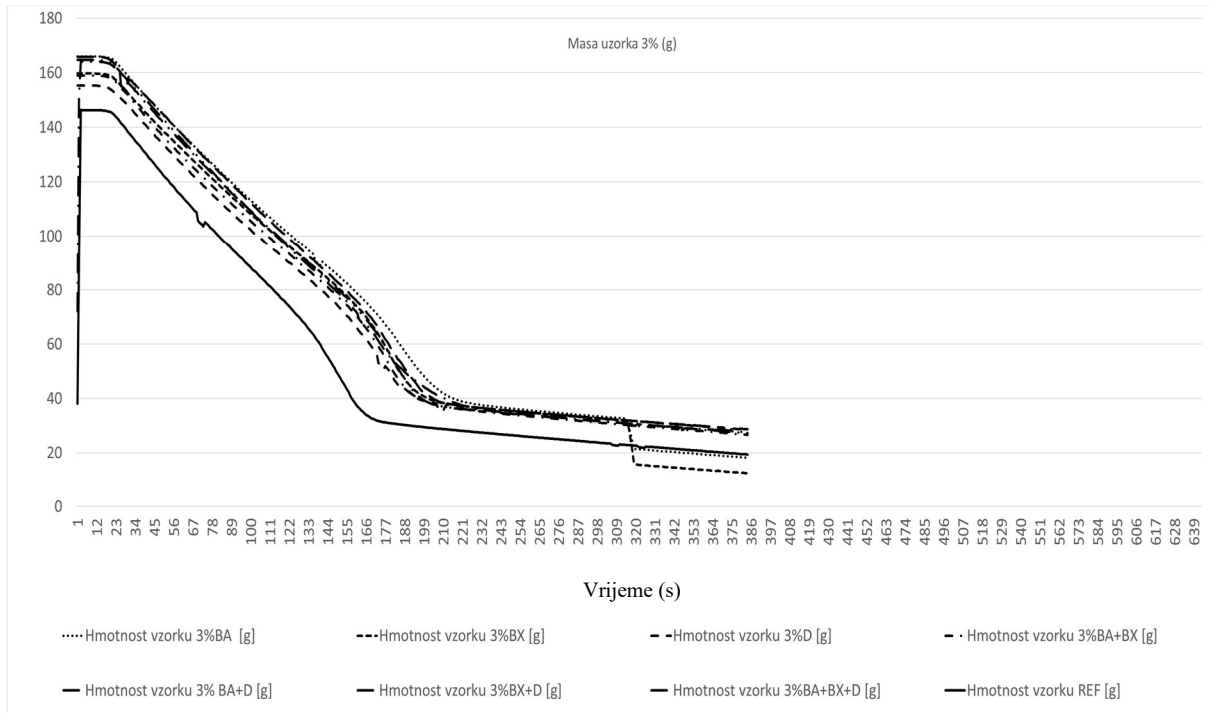
### 3.4. Prosječne dobivene vrijednosti gubitka mase

Grafički prikazi gubitka mase tokom procesa ispitivanja vatrootpornosti metodom konusnog kalorimetra (slika 28 – 31) prikazuju normalnu distribuciju gubitka mase tijekom cijelog procesa. Parametar gubitka mase predstavlja kontrolni parametar procesa ispitivanja i pripreme materijala.

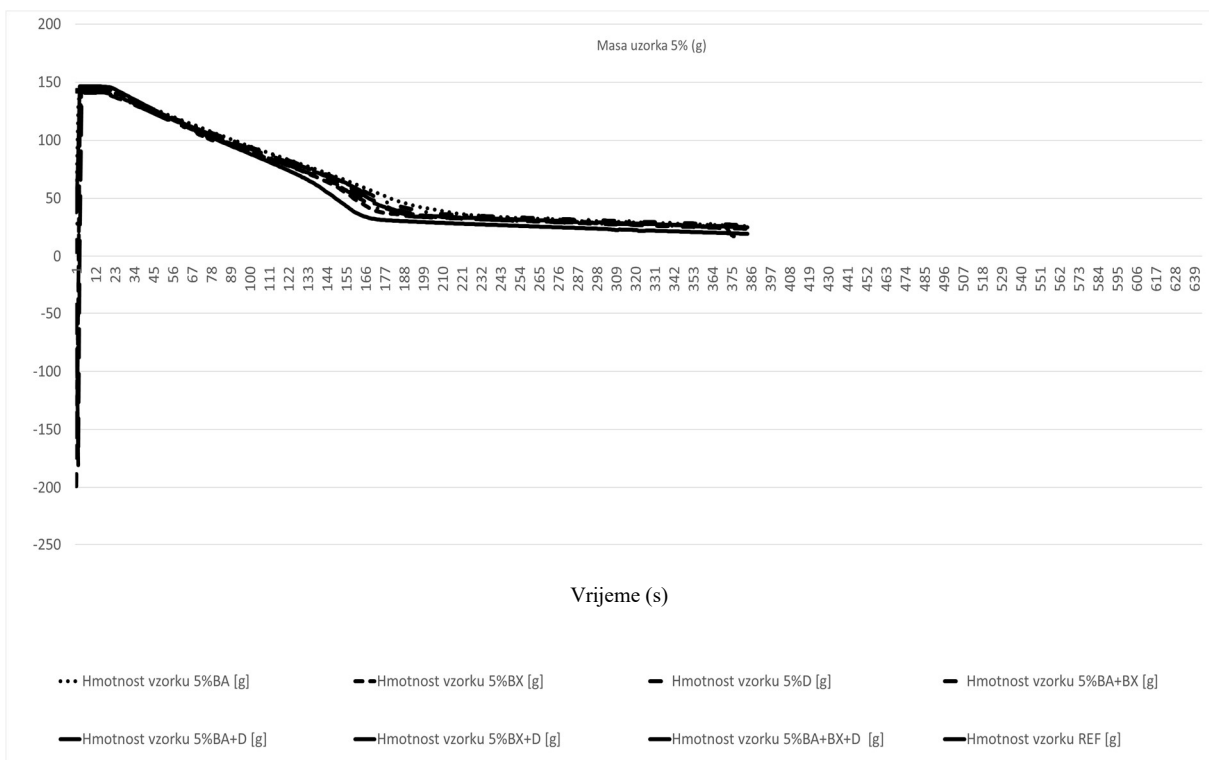


Slika 28. Grafički prikaz gubitka mase za vrijeme ispitivanja uzoraka s 1 % koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom

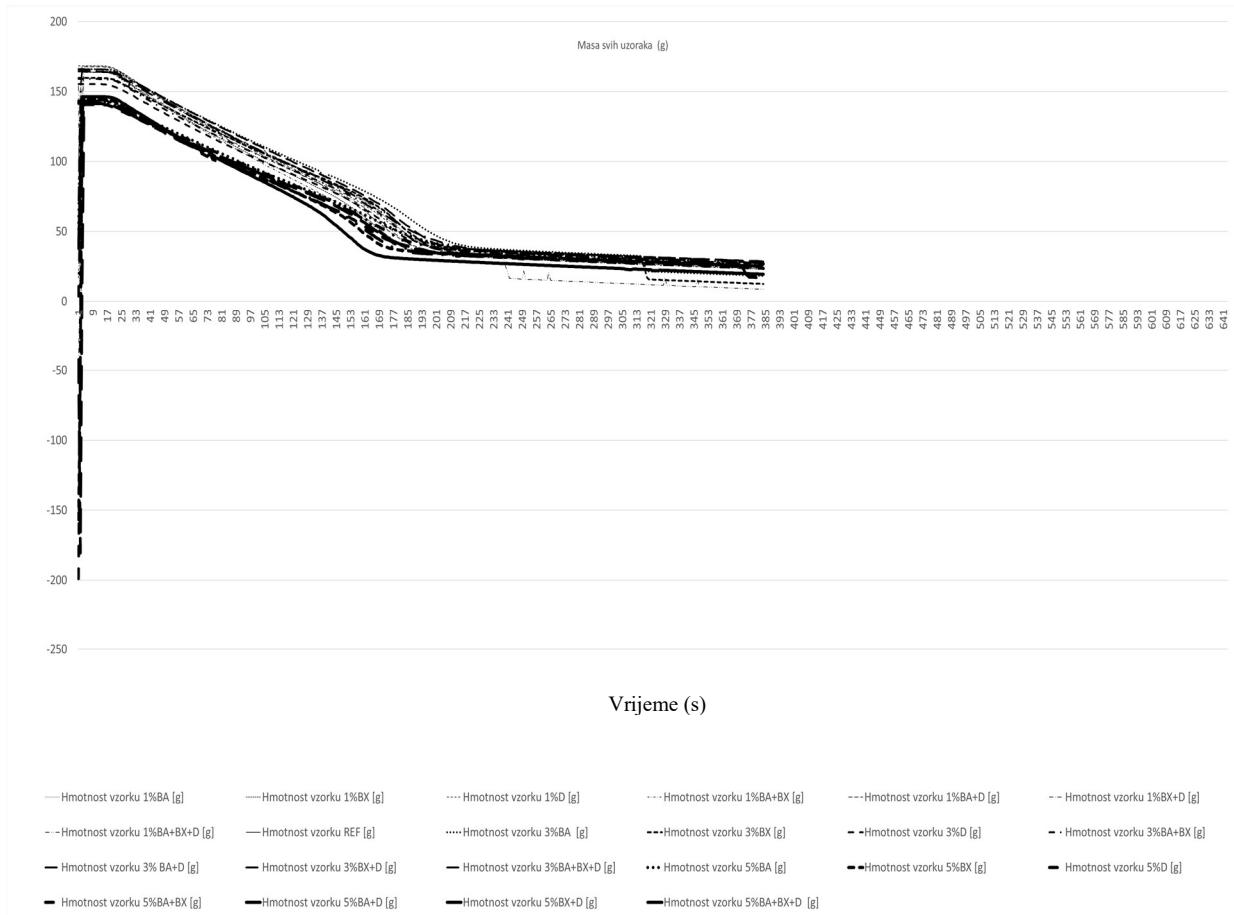




Slika 29. Grafički prikaz gubitka mase za vrijeme ispitivanja uzoraka s 3 % koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom



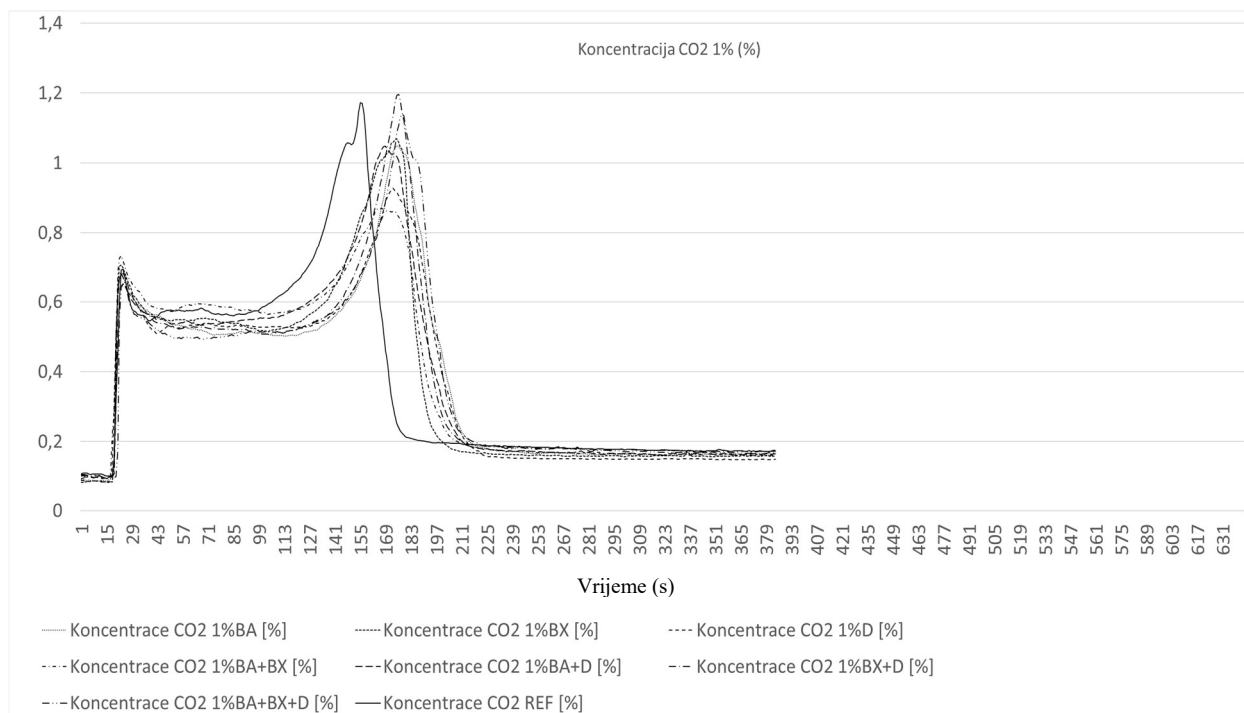
Slika 30. Grafički prikaz gubitka mase za vrijeme ispitivanja uzoraka s 5 % koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom



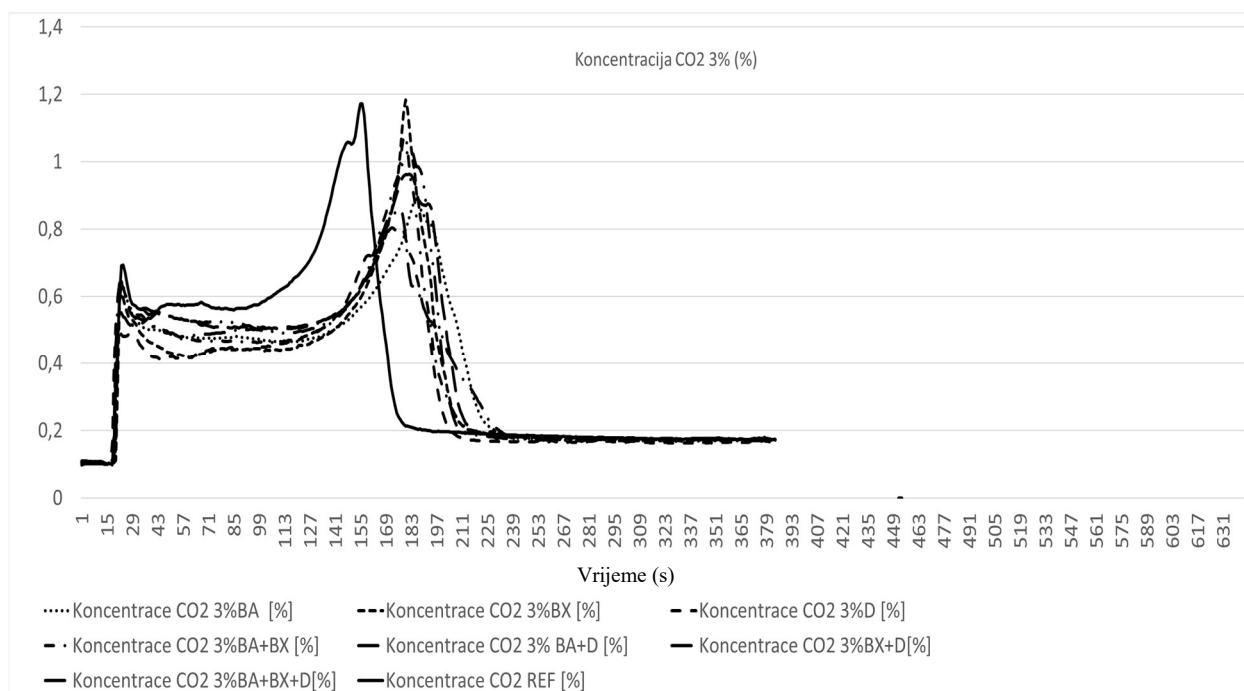
Slika 31. Grafički prikaz gubitka mase za vrijeme ispitivanja uzoraka s 5 % koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom

### 3.5. Prosječne dobivene vrijednosti koncentracije CO<sup>2</sup>

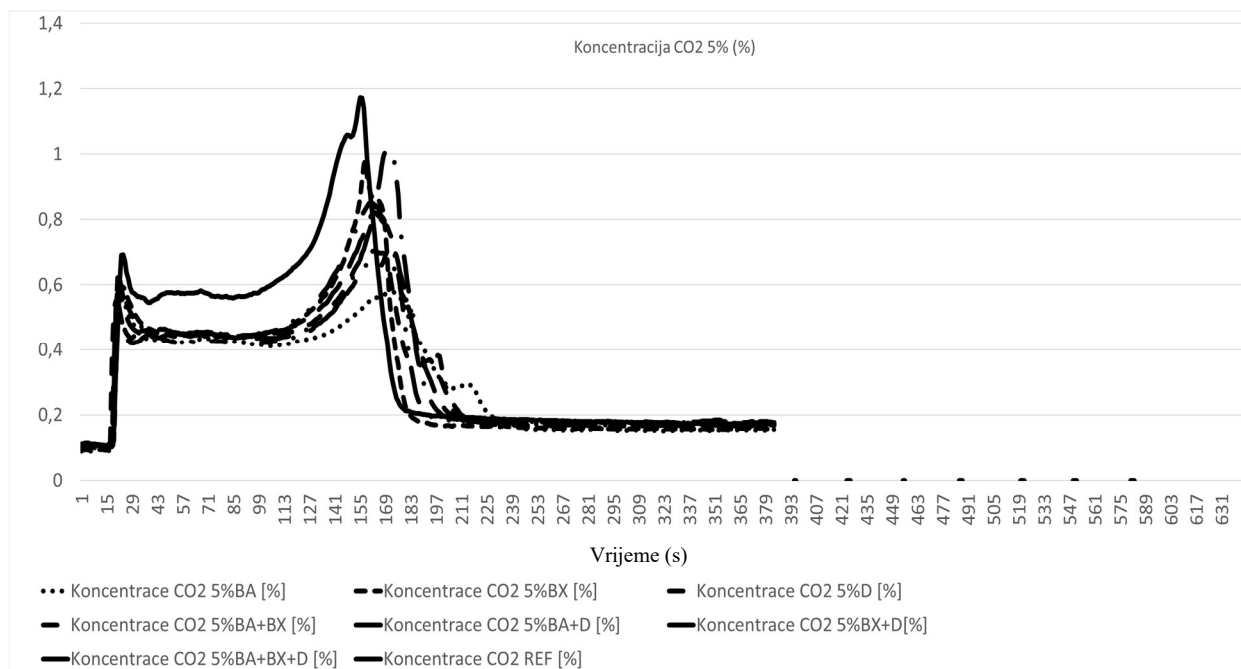
Grafički prikazi koncentracije CO<sub>2</sub> u procesu ispitivanja vatrootpornosti metodom konusnog kalorimetra (slika 32 – 35) prikazuju normalnu distribuciju koncentracije CO<sub>2</sub> tijekom cijelog procesa. Parametar koncentracije CO<sub>2</sub> predstavlja kontrolni parametar procesa ispitivanja.



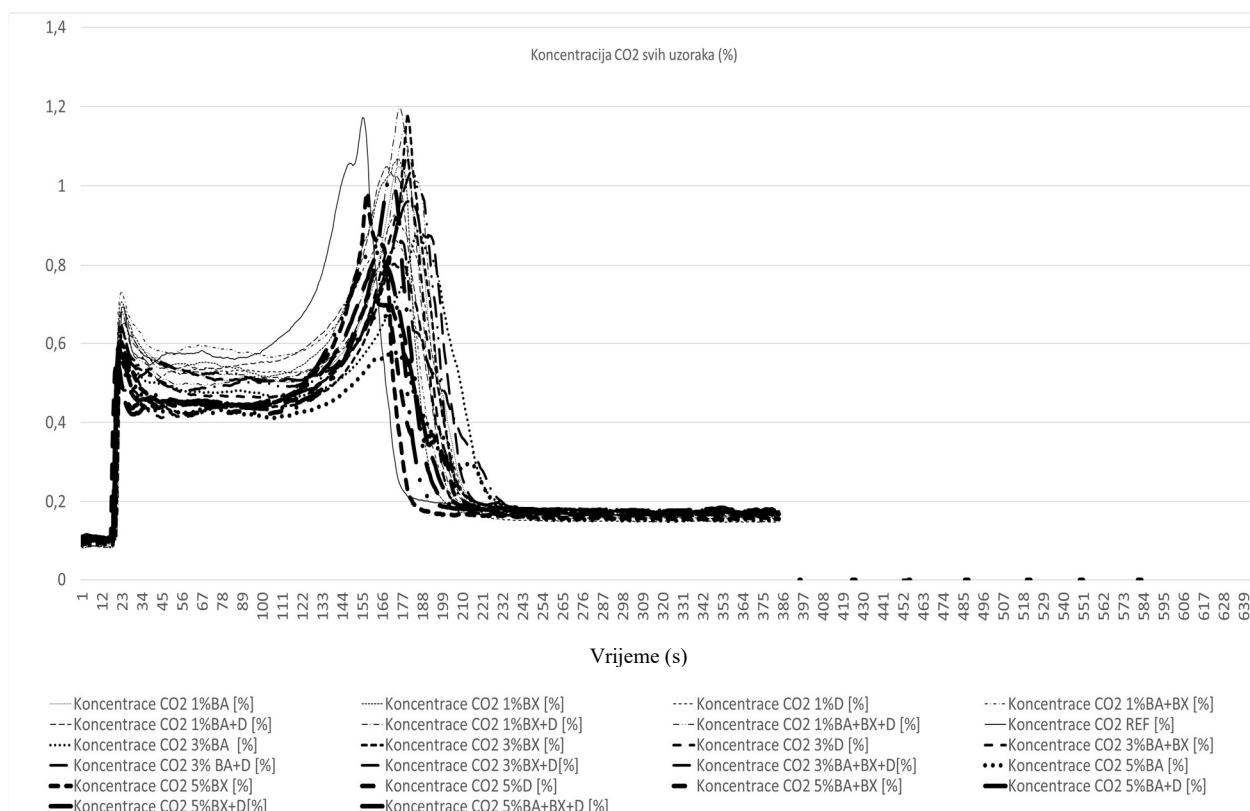
Slika 32. Grafički prikaz koncentracije CO<sub>2</sub> za vrijeme ispitivanja uzoraka s 1 % koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom



Slika 33. Grafički prikaz koncentracije CO<sub>2</sub> za vrijeme ispitivanja uzoraka s 3 % koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom

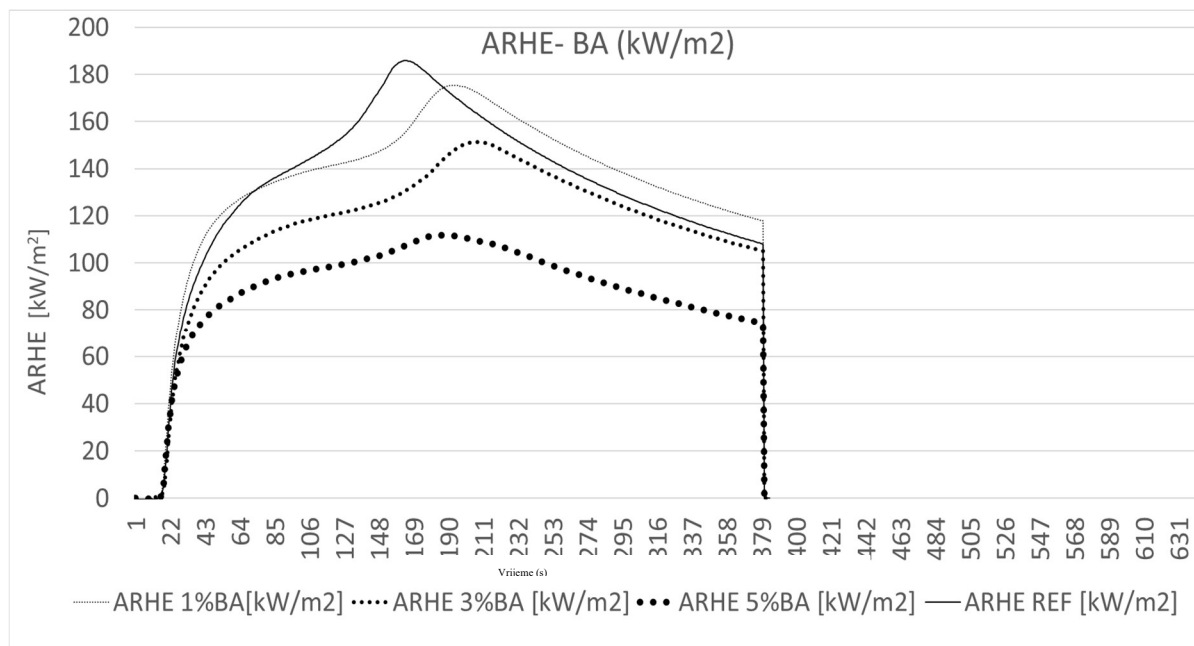


Slika 34. Grafički prikaz koncentracije CO<sub>2</sub> za vrijeme ispitivanja uzoraka s 5 % koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom



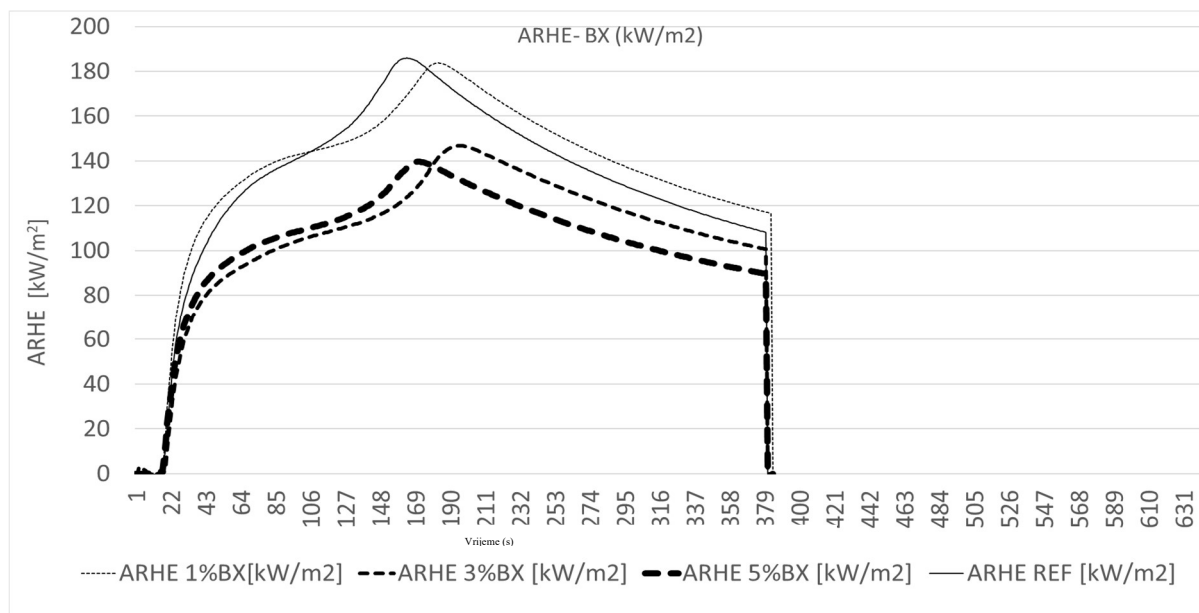
Slika 35. Grafički prikaz koncentracije CO<sub>2</sub> za vrijeme ispitivanja svih uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

### 3.6. Prosječne dobivene vrijednosti ARHE



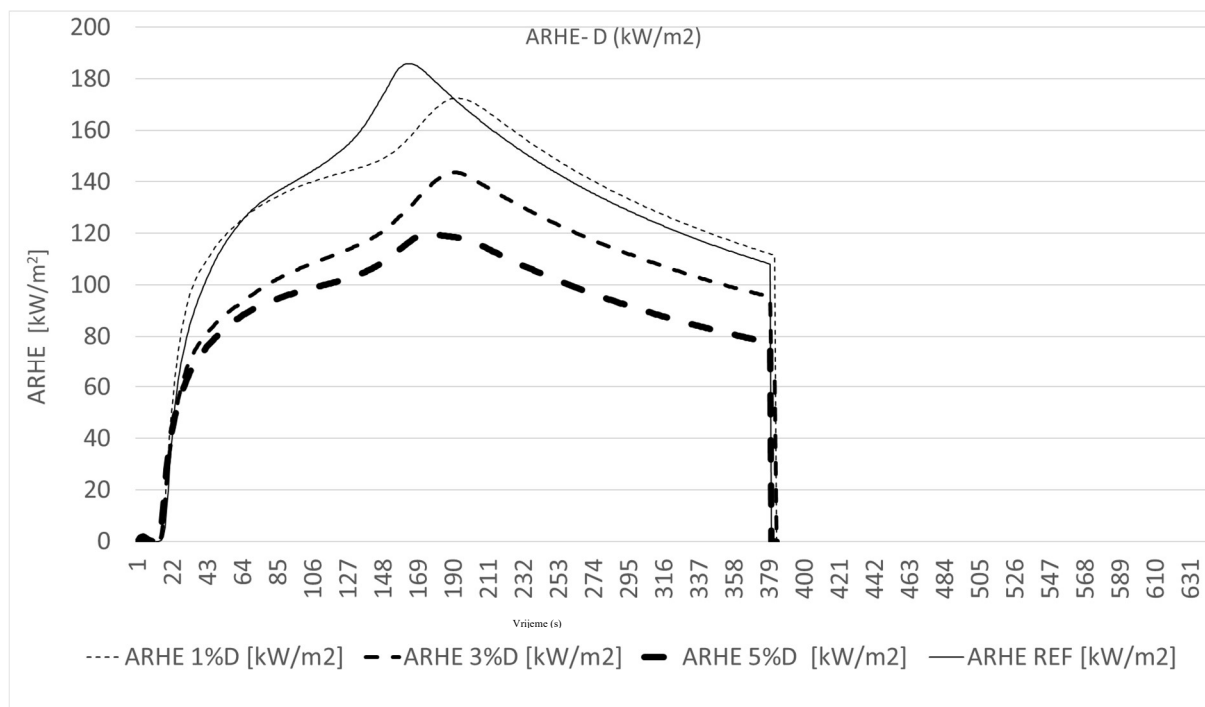
Slika 36. Grafički prikaz iznosa ARHE (prosječna brzina emisije topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja BA uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

Iz grafičkog prikaza možemo uočiti da su vrijednosti prosječne brzine emitiranja topline najveća za netretirane uzorke bukovine, a najmanja za uzorke impregnirane sa 5 % koncentracijom BA (borna kiselina) otopine. Za 1 % najveća vrijednost ARHE je bila 175,36 kW/m<sup>2</sup> u trenutku 960s, za 3 % 151,34 kW/m<sup>2</sup> u trenutku 1030s, 5 % u trenutku 925s 111,89 kW/m<sup>2</sup> u odnosu na referentni uzorak koji je netretiran u trenutku 815s bila 185,85 kW/m<sup>2</sup>. Sukladno tome možemo zaključiti da povećanjem koncentracije impregnacijskog sredstva smanjujemo vrijednost ARHE.



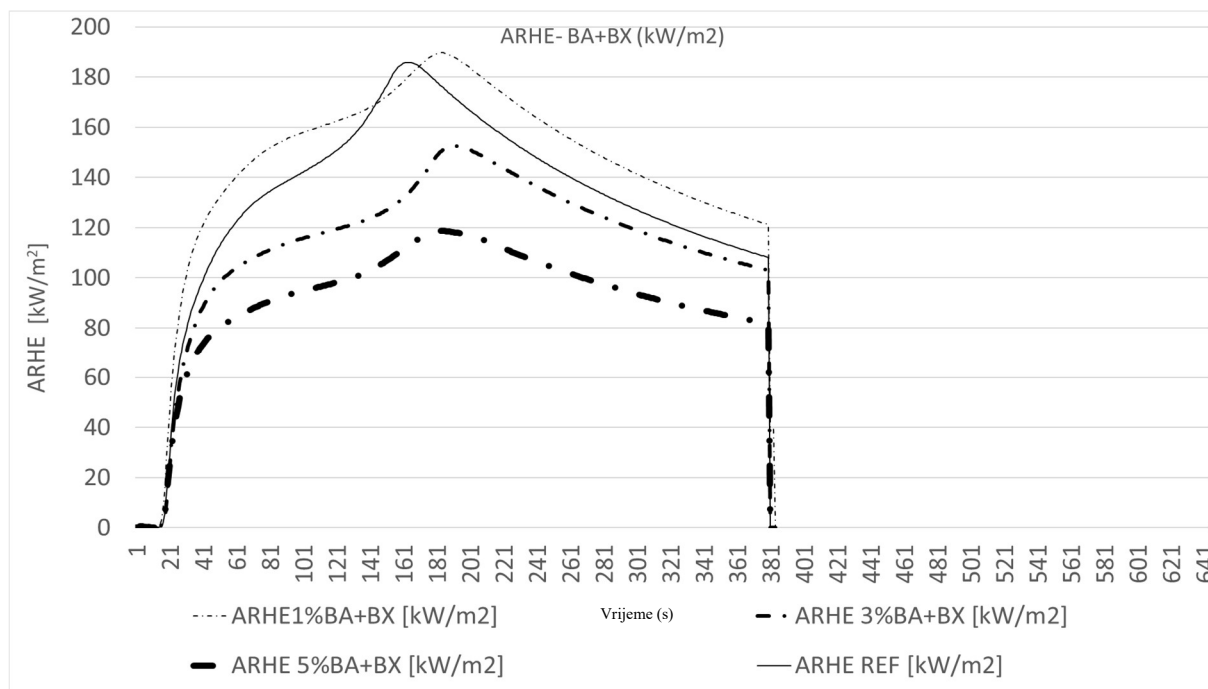
Slika 37. Grafički prikaz iznosa ARHE (prosječna brzina emisije topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja BX uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

Iz grafičkog prikaza možemo utvrditi da su vrijednosti prosječne brzine emitiranja topline najveća za netretirane uzorke bukovine, a najmanja za uzorke impregnirane sa 5 % koncentracijom BX (boraks) otopine. Za 1 % najveća vrijednost ARHE je bila 183,68 kW/m<sup>2</sup> u trenutku 910s, za 3 % 146,79 kW/m<sup>2</sup> u trenutku 970s, za 5 % u trenutku 850s bila je 139,61 kW/m<sup>2</sup> u odnosu na referentni uzorak koji je netretiran a u trenutku 815s vrijednost je iznosila 185,85 kW/m<sup>2</sup>. Povećanjem koncentracije impregnacijskog sredstva smanjujemo vrijednost ARHE.



Slika 38. Grafički prikaz iznosa ARHE (prosječna brzina emisije topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja D uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

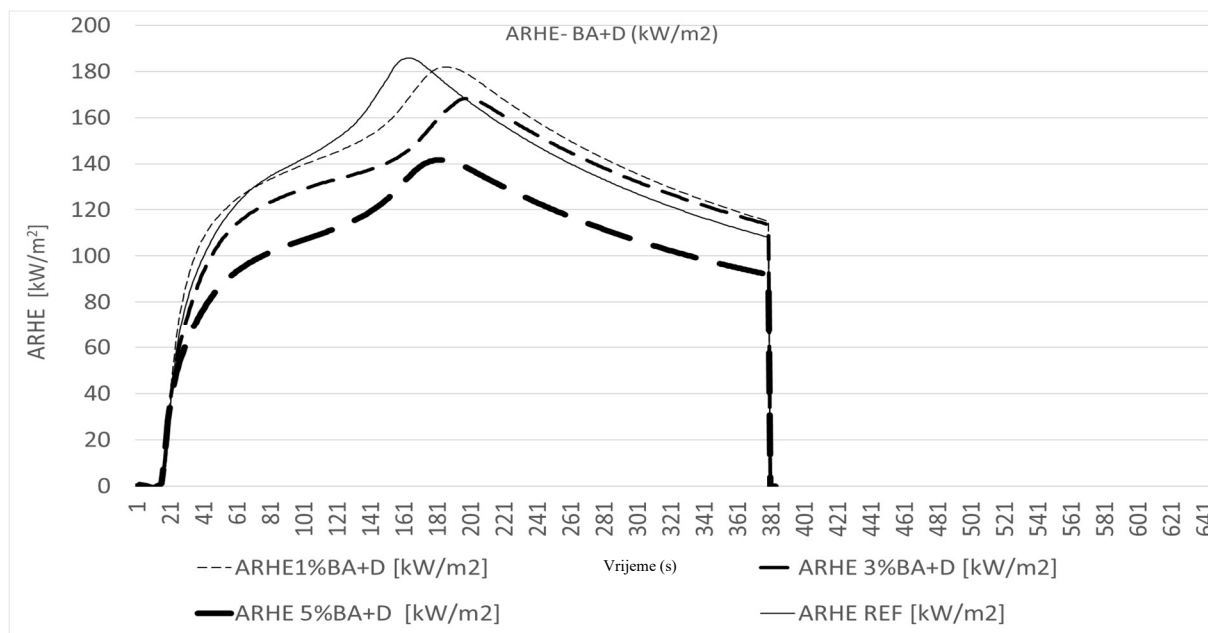
Iz grafičkog prikaza iščitavamo da su vrijednosti prosječne brzine emitiranja topline najveća za netretirane uzorke bukovine, a najmanja za uzorke impregnirane sa 5 % koncentracijom D (di-amonijev hidrogen fosfat) otopine. Za 1 % najveća vrijednost ARHE je bila 172,45 kW/m<sup>2</sup> u trenutku 960s, za 3 % 143,61 kW/m<sup>2</sup> u trenutku 955s, za 5 % u trenutku 875s iznosila je 119,86 kW/m<sup>2</sup> u odnosu na referetni uzorak koji je netretiran u trenutku 815s vrijednost ARHE je 185,85 kW/m<sup>2</sup>. Ponovno uočavamo da povećanjem koncentracije impregnacijskog sredstva smanjujemo vrijednost ARHE.



Slika 39. Grafički prikaz iznosa ARHE (prosječna brzina emisije topline) u  $\text{kW/m}^2$  za vrijeme ispitivanja BA+BX uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

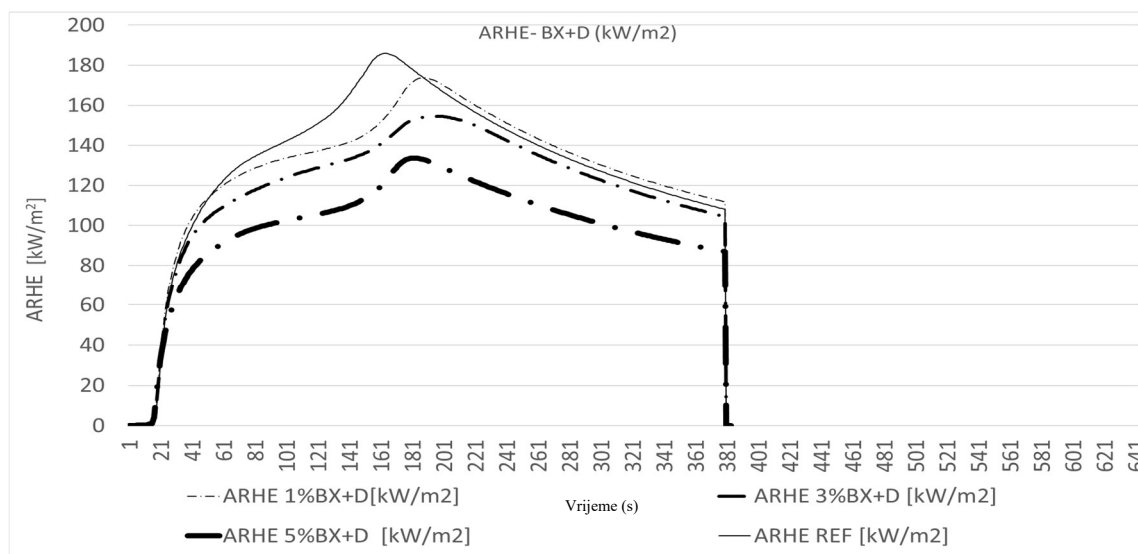
Iz grafičkog prikaza jasno je vidljivo da su vrijednosti prosječne brzine emitiranja topline najveća za netretirane uzorke bukovine, a najmanja za uzorke impregnirane sa 5 % koncentracijom BA+BX otopine. Za 1 % najveća vrijednost ARHE bila je  $189,65 \text{ kW/m}^2$  u trenutku 915s, za 3 % je  $152,63 \text{ kW/m}^2$  u trenutku 955s, za 5 % u trenutku 915s  $118,81 \text{ kW/m}^2$  u odnosu na referentni uzorak koji je netretiran u trenutku 815s imao vrijednost ARHE  $185,85 \text{ kW/m}^2$ . Povećanjem koncentracije impregnacijskog sredstva smanjujemo vrijednost ARHE.





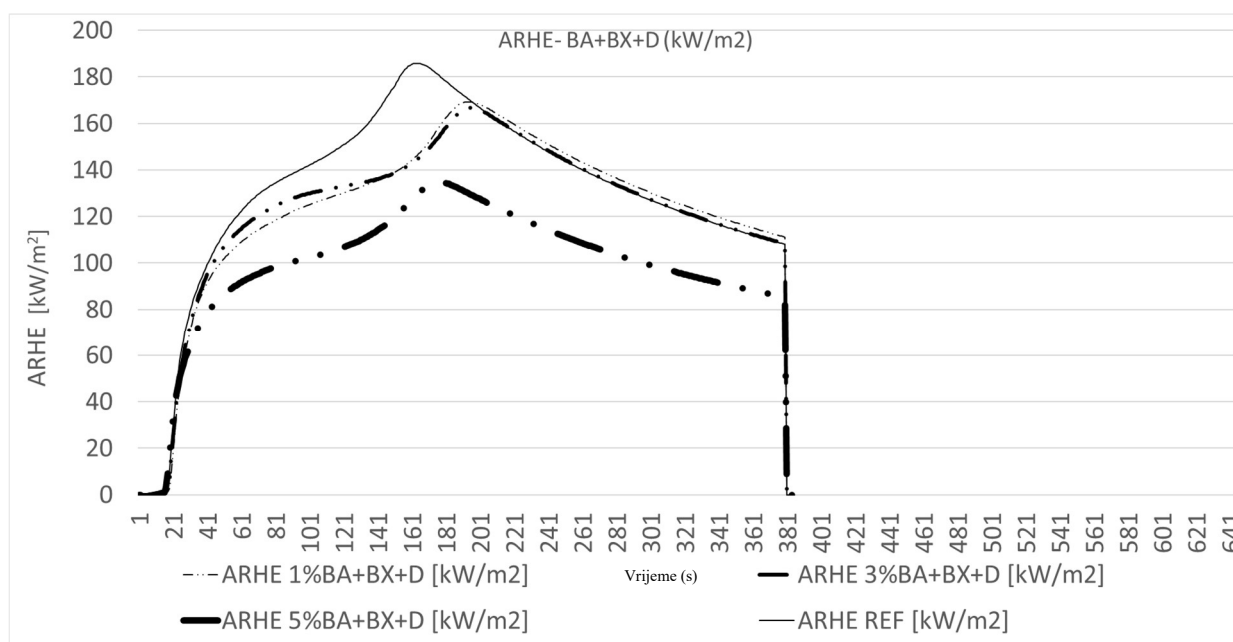
Slika 40. Grafički prikaz iznosa ARHE (prosječna brzina emisije topline) u  $\text{kW/m}^2$  za vrijeme ispitivanja BA+D uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

Iz grafičkog prikaza vidimo da je vrijednost prosječne brzine emitiranja topline najveća za netretirane uzorke bukovine, a najmanja za uzorke impregnirane sa 5 % koncentracijom BA+D otopine. Za 1 % najveća vrijednost ARHE je bila  $182,02 \text{ kW/m}^2$  u trenutku 930s, za 3 %  $168,33 \text{ kW/m}^2$  u trenutku 990s, dok je za 5 % u trenutku 990s iznosila  $141,7 \text{ kW/m}^2$  u odnosu na referentni uzorak koji je netretiran u trenutku 815s iznosio  $185,85 \text{ kW/m}^2$ . Kao i u prethodnom slučaju povećanjem koncentracije impregnacijskog sredstva smanjujemo vrijednost ARHE.



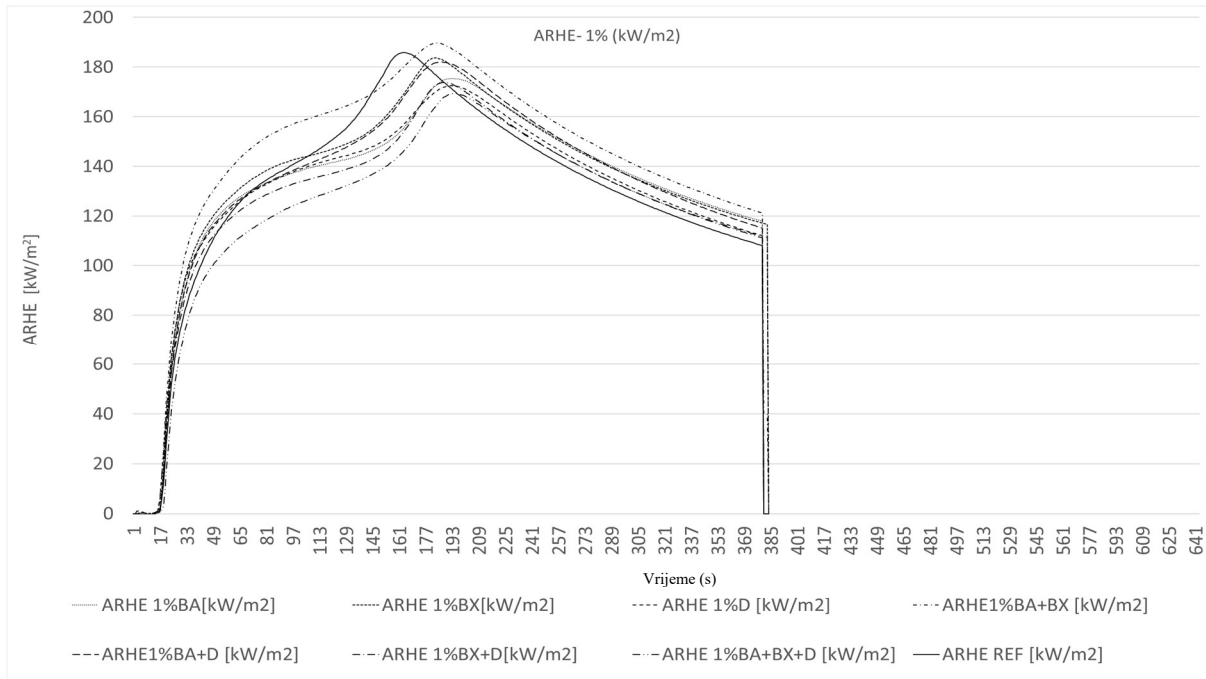
Slika 41. Grafički prikaz iznosa ARHE (prosječna brzina emisije topline) u  $\text{kW/m}^2$  za vrijeme ispitivanja BX+D uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

Iz grafičkog prikaza možemo uočiti da su vrijednosti prosječne brzine emitiranja topline najveća za netretirane uzorke bukovine, a najmanja za uzorke impregnirane sa 5 % koncentracijom BX+D otopine. Za 1 % najveća vrijednost ARHE je bila 173,82 kW/m<sup>2</sup> u trenutku 935s, za 3 % 154,50 kW/m<sup>2</sup> u trenutku 980s, a za 5 % u trenutku 905s ARHE je bila 133,71 kW/m<sup>2</sup> u odnosu na referetni uzorak koji je netretiran u trenutku 815s imao vrijednost 185,85 kW/m<sup>2</sup>. Ponovno povećanjem koncentracije impregnacijskog sredstva smanjujemo vrijednost ARHE.

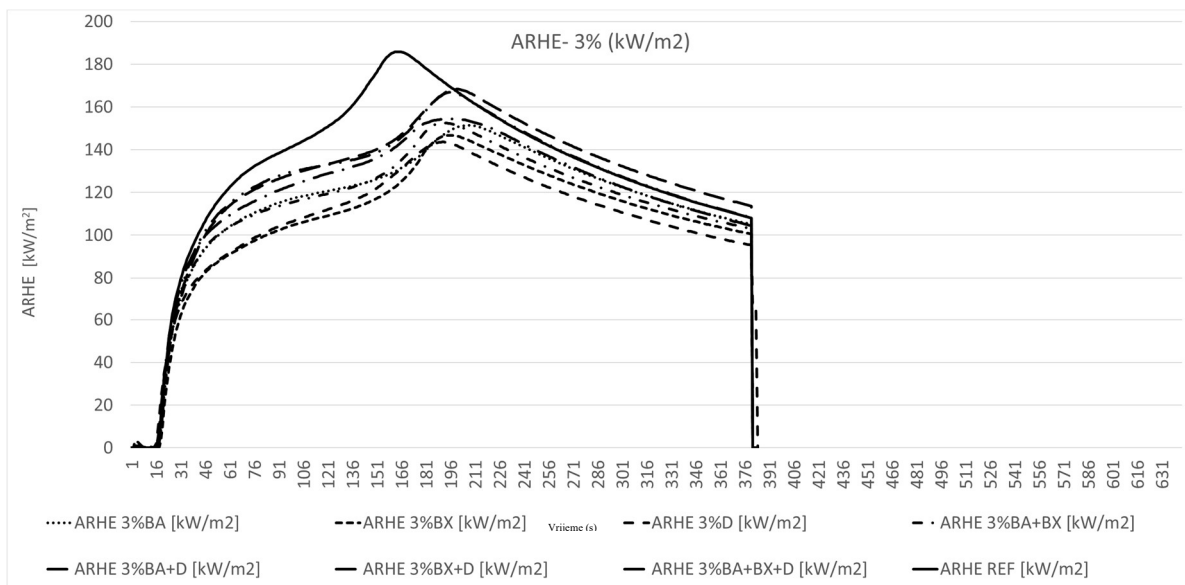


Slika 42. Grafički prikaz iznosa ARHE (prosječna brzina emisije topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja BA+BX+D uzoraka izmjenjenih konusnim kalorimetrom

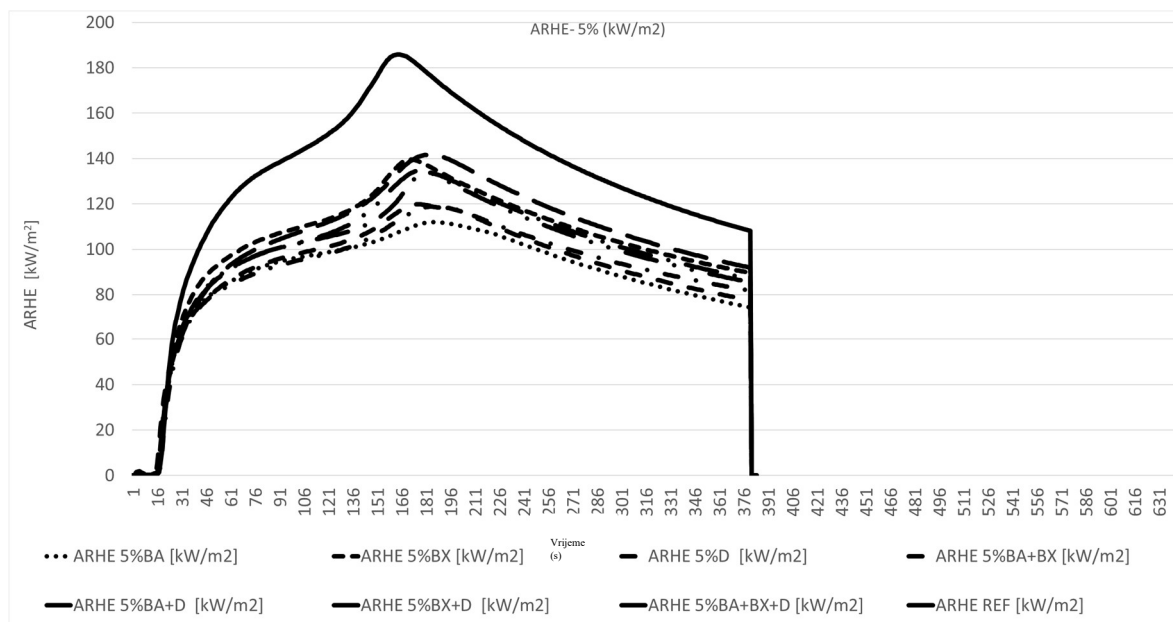
Iz grafičkog prikaza uočavamo da su vrijednosti prosječne brzine emitiranja topline najveća za netretirane uzorke bukovine, a najmanja za uzorke impregnirane sa 5 % koncentracijom BA+BX+D otopine. Za 1 % najveća vrijednost ARHE je bila 169,29 kW/m<sup>2</sup> u trenutku 965s, za 3 % 166,84 kW/m<sup>2</sup> u trenutku 975s, za 5 % u trenutku 885s 134,79 kW/m<sup>2</sup> u odnosu na referetni uzorak koji je netretiran u trenutku 815s iznosila 185,85 kW/m<sup>2</sup>. Povećanjem koncentracije impregnacijskog sredstva smanjujemo vrijednost ARHE.



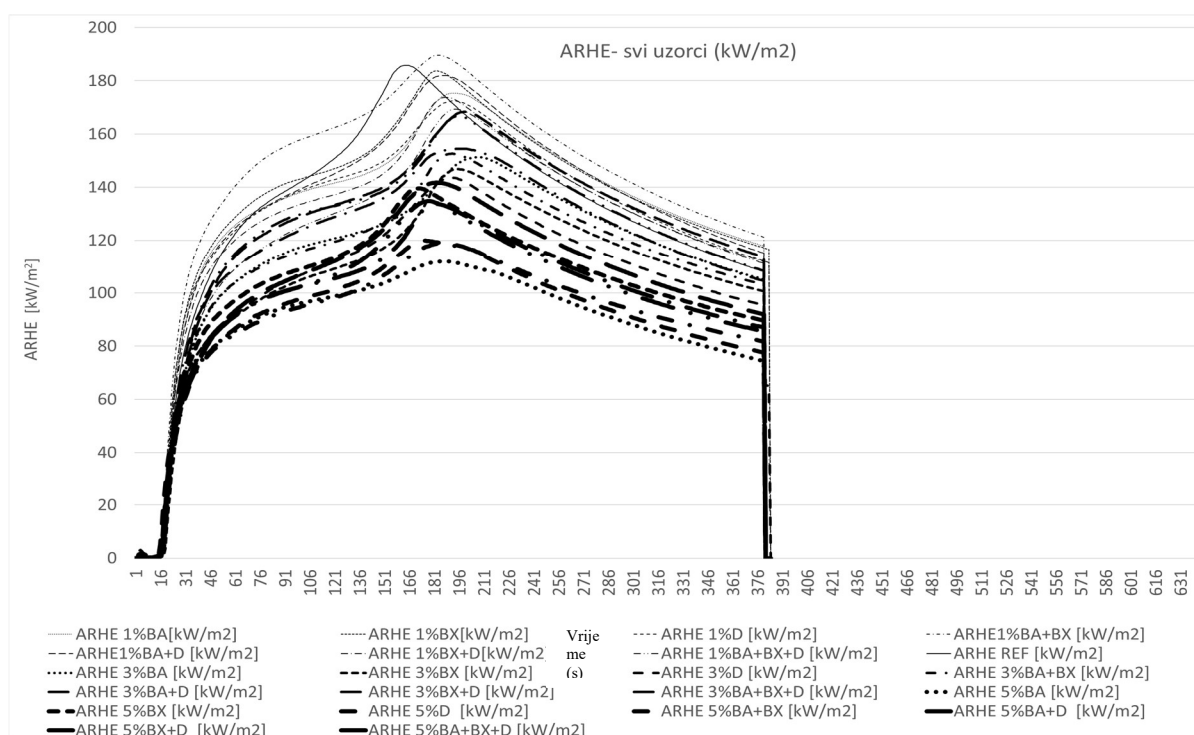
Slika 43. Grafički prikaz iznosa ARHE (prosječna brzina emisije topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja uzoraka s 1 % koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom



Slika 44. Grafički prikaz iznosa ARHE (prosječna brzina emisije topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja uzoraka s 3 % koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom

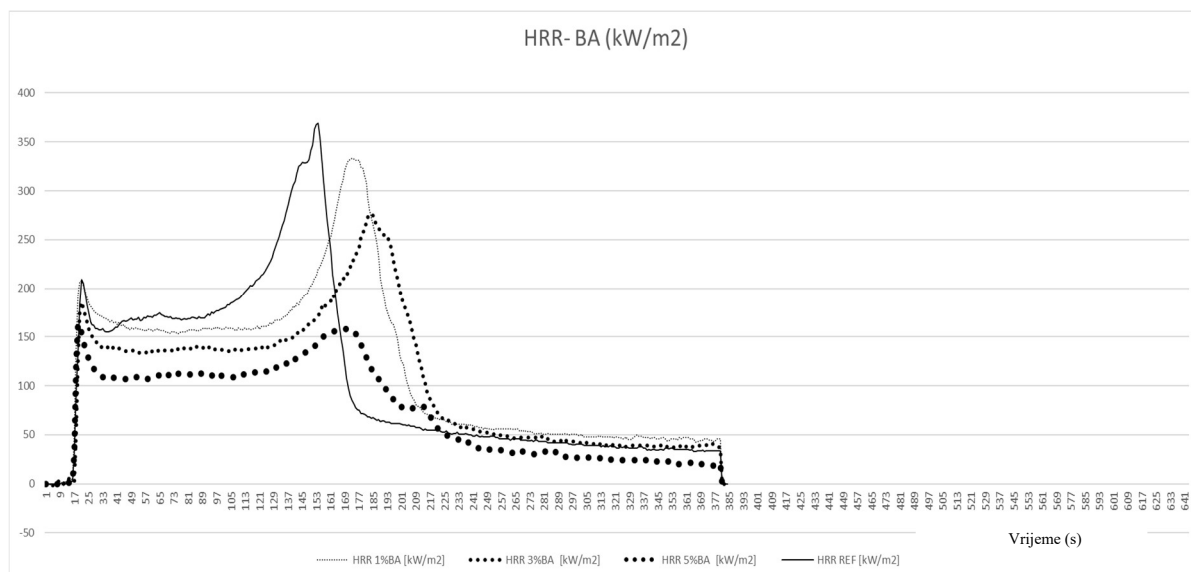


Slika 45. Grafički prikaz iznosa ARHE (prosječna brzina emisije topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja uzoraka s 5 % koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom



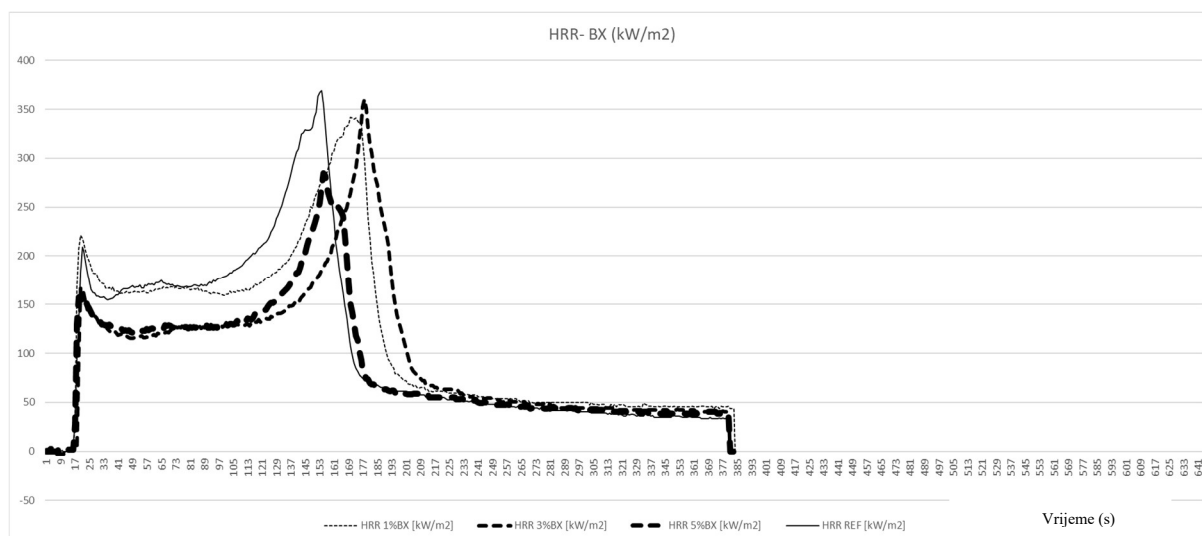
Slika 46. Grafički prikaz svih uzoraka iznosa ARHE (prosječna brzina emisije topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja izmjerenih konusnim kalorimetrom

## 3.7. Prosječne dobivene vrijednosti HRR



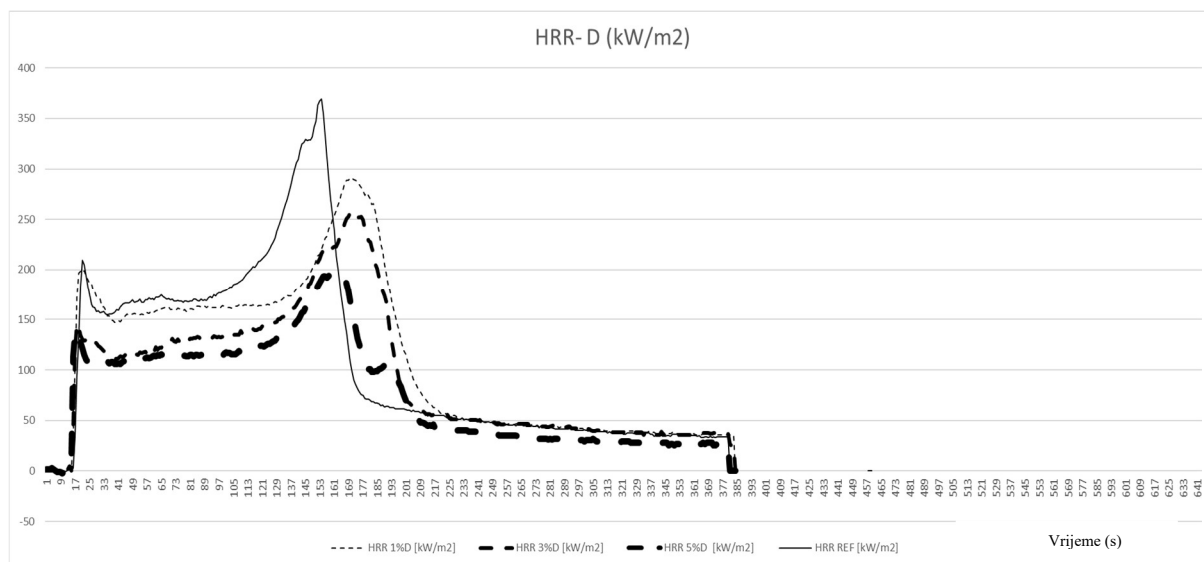
Slika 47. Grafički prikaz iznosa HRR (brzina oslobađanja topline) u  $\text{kW/m}^2$  za vrijeme ispitivanja BA uzoraka izmjenjenih konusnim kalorimetrom

Iz grafičkog prikaza možemo utvrditi da su vrijednosti brzina oslobađanja topline najveća za netretirane uzorke bukovine, a najmanja za uzorke impregnirane sa 5 % koncentracijom BA otopine. Za 1 % najveća vrijednost HRR je bila  $333,25 \text{ kW/m}^2$  u trenutku 860s, za 3 %  $275,36 \text{ kW/m}^2$  u trenutku 910s, 5 % u trenutku 845s  $158,21 \text{ kW/m}^2$  u odnosu na referetni uzorak koji je netretiran u trenutku 765s imao vrijednost  $369,38 \text{ kW/m}^2$ . Povećanjem koncentracije impregnacijskog sredstva smanjujemo vrijednost HRR.



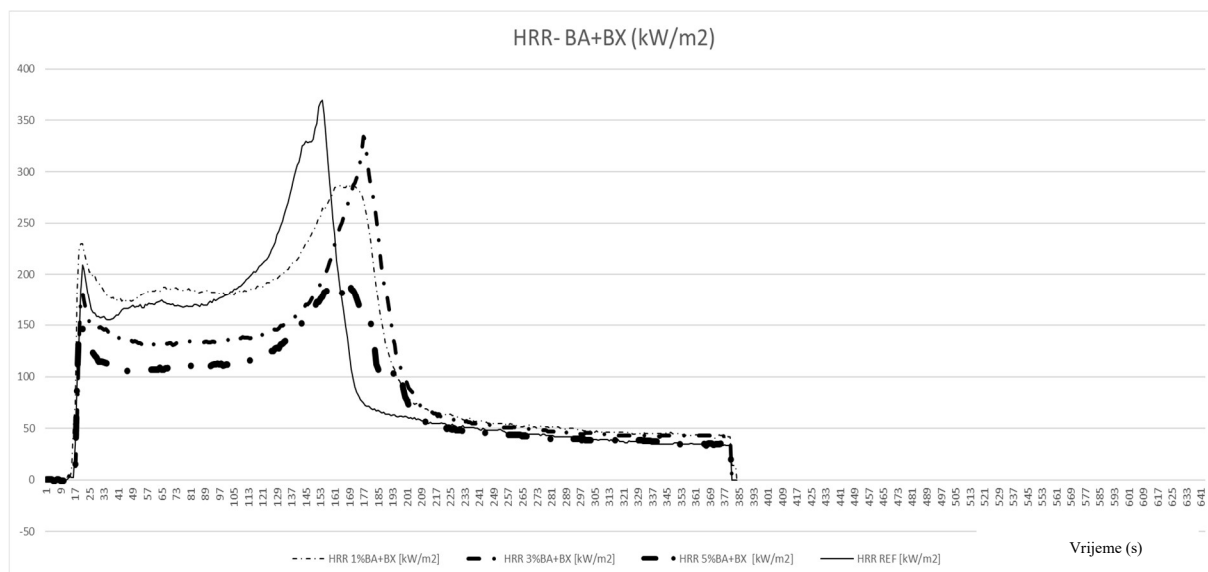
Slika 48. Grafički prikaz iznosa HRR (brzina oslobađanja topline) u  $\text{kW/m}^2$  za vrijeme ispitivanja BX uzoraka izmjenjenih konusnim kalorimetrom

Iz grafičkog prikaza primjećujemo da su vrijednosti brzina oslobađanja topline najveća za netretirane uzorke bukovine, a najmanja za uzorke impregnirane sa 5 % koncentracijom BX otopine. Za 1 % najveća vrijednost HRR je bila 341,42 kW/m<sup>2</sup> u trenutku 860s, za 3 % 360,15 kW/m<sup>2</sup> u trenutku 885s, dok je za 5 % u trenutku 770s bila je 284,76 kW/m<sup>2</sup> u odnosu na referentni uzorak koji je netretiran u trenutku 765s iznosila 369,38 kW/m<sup>2</sup>.



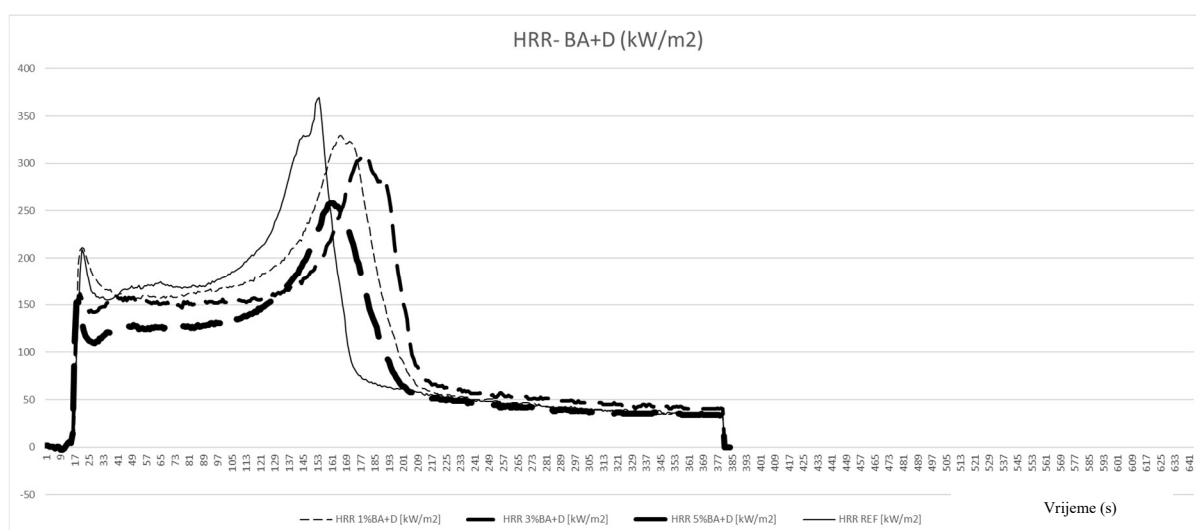
Slika 49. Grafički prikaz iznosa HRR (brzina oslobađanja topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja D uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

Iz grafičkog prikaza vidljivo je da su vrijednosti brzina oslobađanja topline najveća za netretirane uzorke bukovine, a najmanja za uzorke impregnirane sa 5 % koncentracijom D otopine. Za 1 % najveća vrijednost HRR je bila 291,64 kW/m<sup>2</sup> u trenutku 845s, za 3 % 256,51 kW/m<sup>2</sup> u trenutku 845s, za 5 % u trenutku 805s je 195,89 kW/m<sup>2</sup> u odnosu na referentni uzorak koji je netretiran u trenutku 765s imao vrijednost HRR 369,38 kW/m<sup>2</sup>. Ponovno povećanjem koncentracije impregnacijskog sredstva smanjujemo vrijednost HRR.



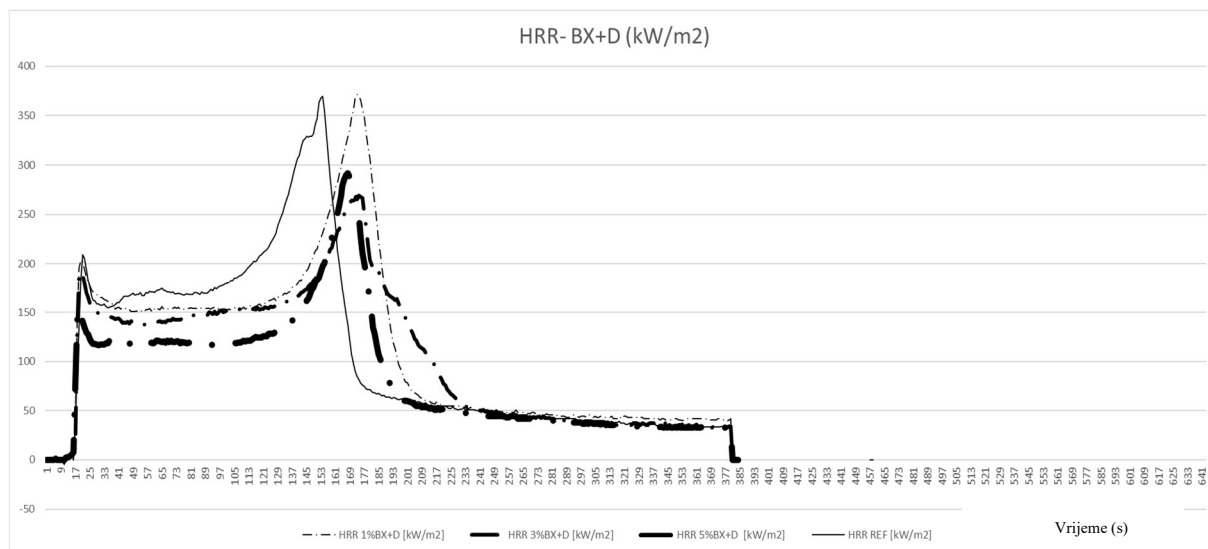
Slika 50. Grafički prikaz iznosa HRR (brzina oslobađanja topline) u  $\text{kW/m}^2$  za vrijeme ispitivanja BA+BX uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

Iz grafičkog prikaza možemo utvrditi da su vrijednosti brzina oslobađanja topline najveća za netretirane uzorke bukovine, a najmanja za uzorke impregnirane sa 5 % koncentracijom BA+BX otopine. Za 1 % najveća vrijednost HRR je bila  $287,71 \text{ kW/m}^2$  u trenutku 835s, za 3 %  $333,85 \text{ kW/m}^2$  u trenutku 880s, za 5 % u trenutku 835s iznosila  $195,60 \text{ kW/m}^2$  u odnosu na referentni uzorak koji je netretiran u trenutku 765s bila je  $369,38 \text{ kW/m}^2$ .



Slika 51. Grafički prikaz iznosa HRR (brzina oslobađanja topline) u  $\text{kW/m}^2$  za vrijeme ispitivanja BA+D uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

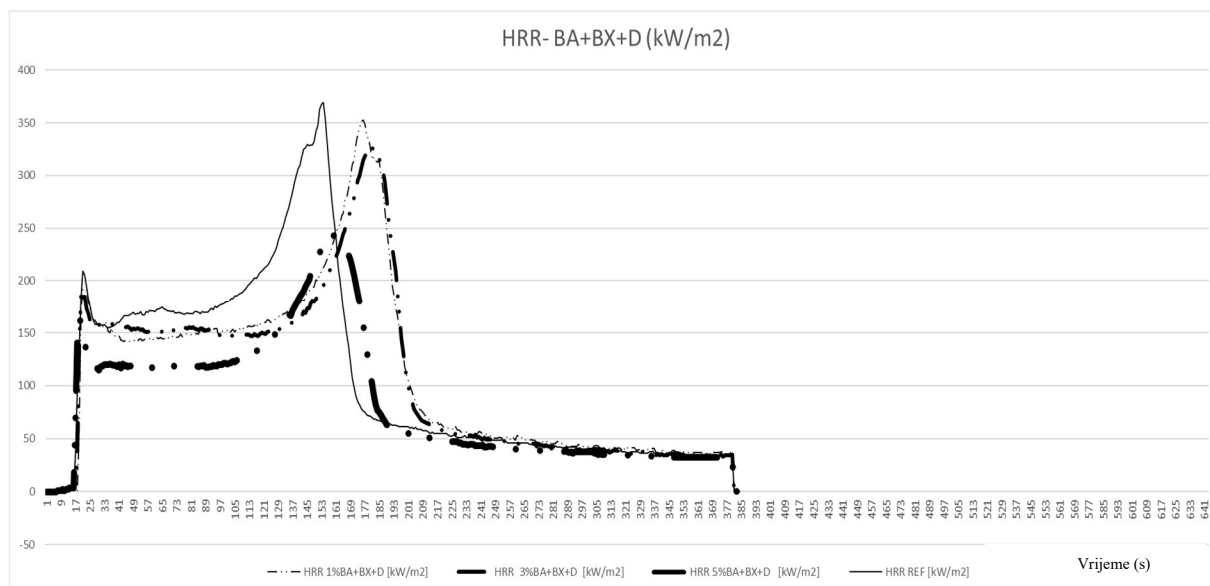
Iz grafičkog prikaz jasno je vidljivo da su vrijednosti brzina oslobađanja topline najveća za netretirane uzorke bukovine, a najmanja za uzorke impregnirane sa 5 % koncentracijom BA+D otopine. Za 1 % najveća vrijednost HRR je bila 329,64 kW/m<sup>2</sup> u trenutku 825s, za 3 % 309,44 kW/m<sup>2</sup> u trenutku 890s, koncentracija od 5 % u trenutku 795s imala je vrijednost HRR 258,30 kW/m<sup>2</sup> u odnosu na referetni uzorak koji je netretiran u trenutku 765s je 369,38 kW/m<sup>2</sup>. Povećanjem koncentracije impregnacijskog sredstva smanjujemo vrijednost HRR.



Slika 52. Grafički prikaz iznosa HRR (brzina oslobađanja topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja BX+D uzoraka izmjenjenih konusnim kalorimetrom

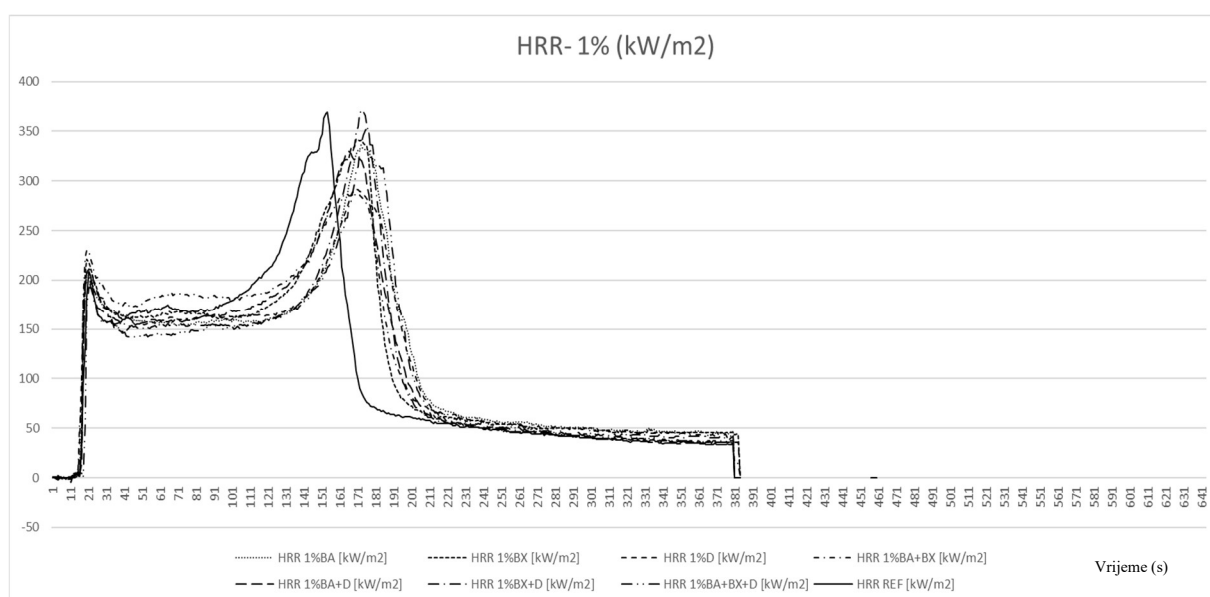
Iz grafičkog prikaza možemo vidjeti da je vrijednost brzine oslobađanja topline najveća za netretirane uzorke bukovine, a najmanja za uzorke impregnirane sa 5 % koncentracijom BX+D otopine. Za 1 % najveća vrijednost HRR je bila 371,19 kW/m<sup>2</sup> u trenutku 860s, za 3 % 268,98 kW/m<sup>2</sup> u trenutku 865s, dok za 5 % otopinu u trenutku 835s je 291,40 kW/m<sup>2</sup> u odnosu na referetni uzorak koji je netretiran u trenutku 765s je 369,38 kW/m<sup>2</sup>. I u ovom slučaju povećanjem koncentracije impregnacijskog sredstva smanjujemo vrijednost HRR.



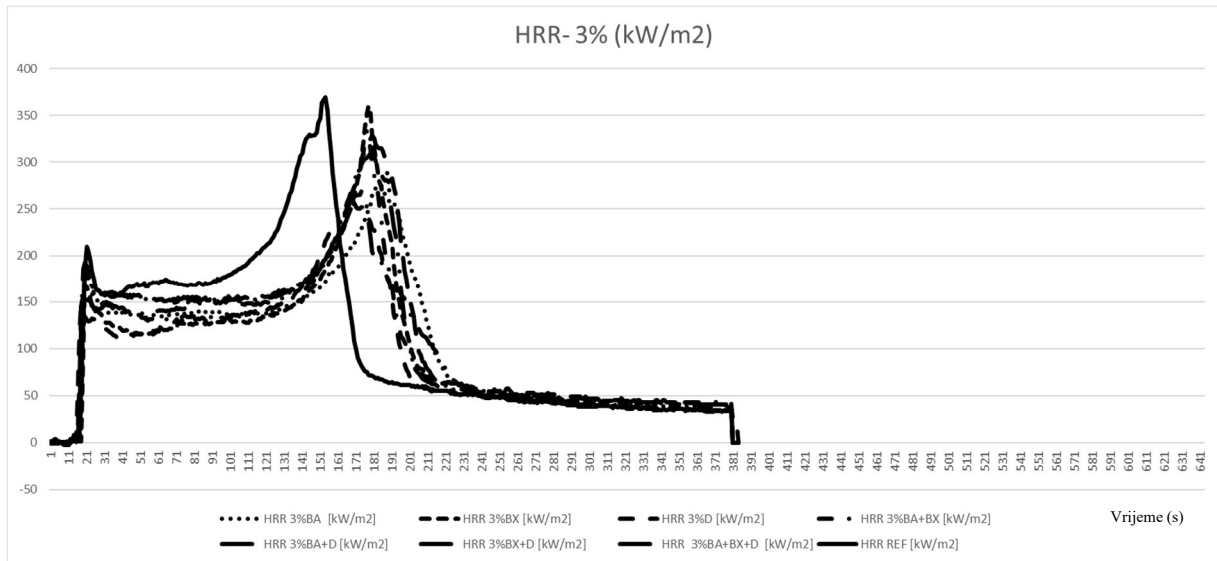


Slika 53. Grafički prikaz iznosa HRR (brzina oslobađanja topline) u  $\text{kW/m}^2$  za vrijeme ispitivanja BA+BX+D uzoraka izmjenjenih konusnim kalorimetrom

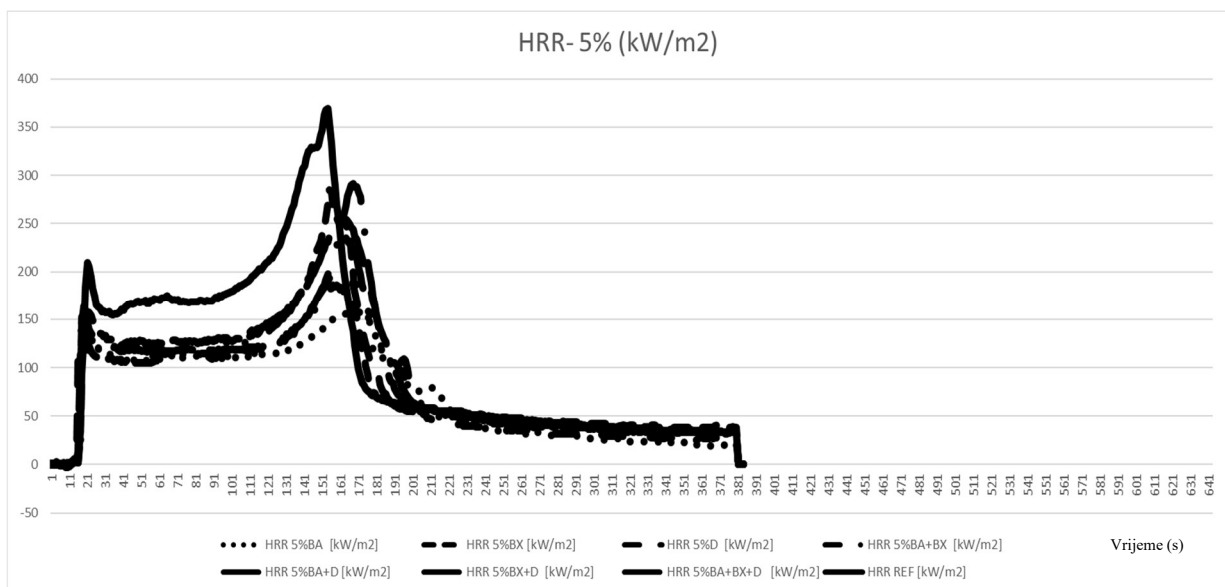
Iz grafičkog prikaza uočavamo da su vrijednosti brzina oslobađanja topline najveća za netretirane uzorke bukovine, a najmanja za uzorke impregnirane sa 5 % koncentracijom BA+BX+D otopine. Za 1 % najveća vrijednost HRR je bila  $352,48 \text{ kW/m}^2$  u trenutku 875s, za 3 %  $328,98 \text{ kW/m}^2$  u trenutku 895s, za 5 % u trenutku 835s bila je  $291,40 \text{ kW/m}^2$  u odnosu na referentni uzorak koji je netretiran u trenutku 780s bila je  $243,46 \text{ kW/m}^2$ . Povećanjem koncentracije impregnacijskog sredstva smanjujemo vrijednost HRR.



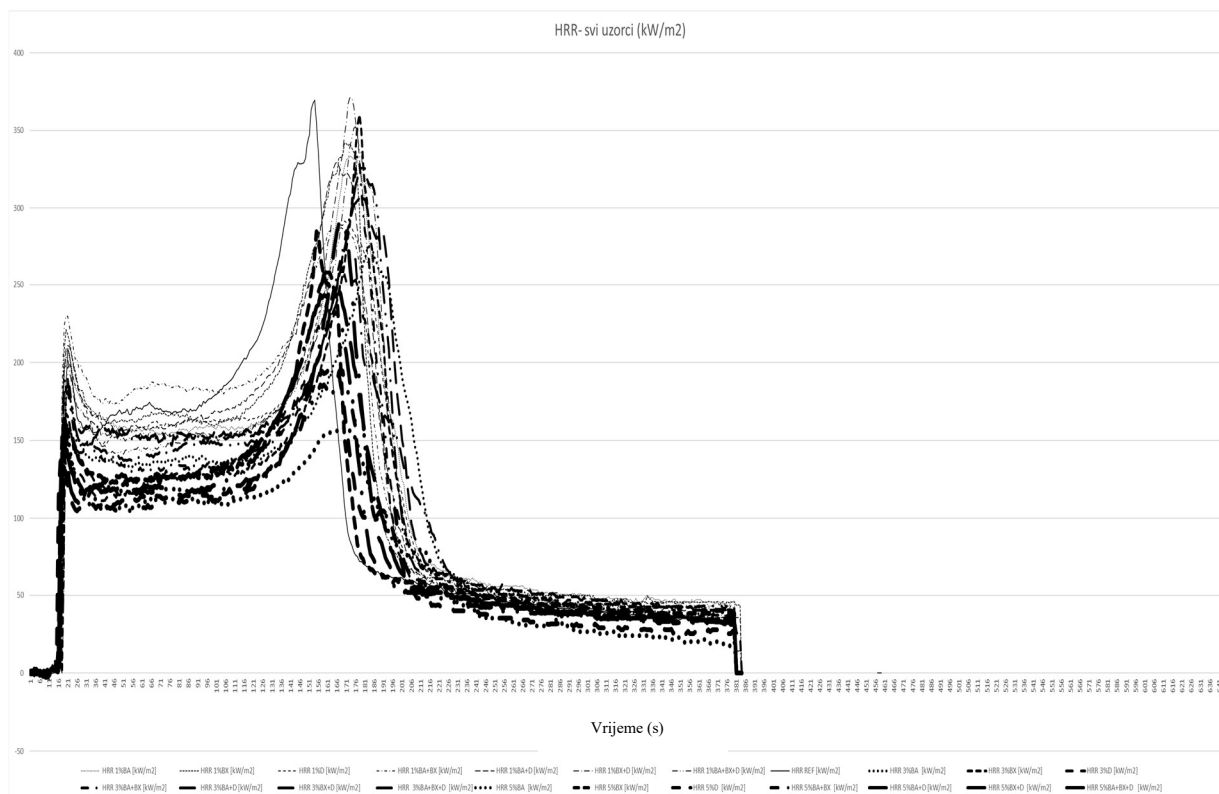
Slika 54. Grafički prikaz iznosa HRR (brzina oslobađanja topline) u  $\text{kW/m}^2$  za vrijeme ispitivanja uzoraka s 1 % koncentracijom izmjenjenih konusnim kalorimetrom



Slika 55. Grafički prikaz iznosa HRR (brzina oslobađanja topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja uzoraka s 3 % koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom



Slika 56. Grafički prikaz iznosa HRR (brzina oslobađanja topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja uzoraka s 5 % koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom



Slika 57. Grafički prikaz iznosa HRR (brzina oslobađanja topline) svih uzoraka u  $\text{kW/m}^2$  za vrijeme ispitivanja izmjerenih konusnim kalorimetrom

### 3.8. ANOVA analiza i Tukeys post hoc testovi za prosječne vrijednosti THR-a za ispitane uzorke

Tablica 12-14 prikazuje rezultate jednosmjerne ANOVA analize podataka i njihove razlike između pojedinih grupa uzoraka različitih impregnacijskih sredstava. Kada je "Sig." vrijednost (razina značajnosti) u tablici 12-14 manja od 0,05, postoji značajna razlika između skupina vodenih otopina s razinom pouzdanosti od 95 %. Prema ovom pravilu, BA, BX, D, BA+BX, BA+D, BX+D, BA+BX+D skupine su bile značajno različite jedne od drugih. Rezultati ANOVA procjene razine značajnosti iznosio je 0,993, standardne pogreške, iznos prosječnih vrijednosti ukupno je iznosio 5,87 za 21 uzorak, aritmetičke sredine su bile u rasponu 178,14 – 197,90 svih uzoraka za vrijednost THR-a.

Tablica 12. Izračun deskriptivnih vrijednosti THR-a određenih vodenih otopina ispitanih uzoraka

Oneway

		Descriptives								
THR		N	Mean	Std. Deviation	Std. Error	95% Confidence Interval for Mean		Minimum	Maximum	Between-Component Variance
						Lower Bound	Upper Bound			
BA		3	183,4000	40,78689	23,54832	82,0798	284,7202	138,30	217,70	
BX		3	191,7889	28,52469	16,46874	120,9296	262,6482	166,07	222,47	
D		3	178,1444	34,14336	19,71268	93,3276	262,9613	143,53	211,80	
BA+BX		3	188,9000	37,71432	21,77437	95,2124	282,5876	150,60	226,00	
BA+D		3	197,9000	24,30144	14,03044	137,5319	258,2681	169,90	213,50	
BX+D		3	187,0333	23,71357	13,69104	128,1256	245,9411	160,70	206,70	
BA+BX+D		3	188,0778	26,21141	15,13317	122,9650	253,1905	157,93	205,50	
Total		21	187,8921	26,93286	5,87723	175,6324	200,1518	138,30	226,00	
Model	Fixed Effects			31,40814	6,85382	173,1921	202,5920			
	Random Effects				6,85382 <sup>a</sup>	171,1214 <sup>a</sup>	204,6628 <sup>a</sup>			-290,10266

a. Warning: Between-component variance is negative. It was replaced by 0.0 in computing this random effects measure.

Tablica 13. Test homogenosti varijanci vrijednosti THR-a određenih vodenih otopina ispitanih uzoraka

## Tests of Homogeneity of Variances

		Levene Statistic	df1	df2	Sig.
THR	Based on Mean	,260	6	14	,947
	Based on Median	,154	6	14	,985
	Based on Median and with adjusted df	,154	6	12,589	,985
	Based on trimmed mean	,251	6	14	,951

Tablica 14. Statistički podatci ANOVA analize THR-a određenih vodenih otopina ispitanih uzoraka

ANOVA					
THR					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	696,980	6	116,163	,118	,993
Within Groups	13810,598	14	986,471		
Total	14507,578	20			

Tablica 15. Statistički podatci Tukeys HSD ANOVA analize THR-a, međusobna korelacija i usporedba određenih vodenih otopina ispitanih uzoraka

**Multiple Comparisons**

Dependent Variable: THR  
Tukey HSD

(I) OTOPINE	(J) OTOPINE	Mean		Sig.	95% Confidence Interval	
		Difference (I-J)	Std. Error		Lower Bound	Upper Bound
BA	BX	-8,38889	25,64464	1,000	-95,9547	79,1769
	D	5,25556	25,64464	1,000	-82,3103	92,8214
	BA+BX	-5,50000	25,64464	1,000	-93,0658	82,0658
	BA+D	-14,50000	25,64464	,997	-102,0658	73,0658
	BX+D	-3,63333	25,64464	1,000	-91,1992	83,9325
	BA+BX+D	-4,67778	25,64464	1,000	-92,2436	82,8881
BX	BA	8,38889	25,64464	1,000	-79,1769	95,9547
	D	13,64444	25,64464	,998	-73,9214	101,2103
	BA+BX	2,88889	25,64464	1,000	-84,6769	90,4547
	BA+D	-6,11111	25,64464	1,000	-93,6769	81,4547
	BX+D	4,75556	25,64464	1,000	-82,8103	92,3214
	BA+BX+D	3,71111	25,64464	1,000	-83,8547	91,2769
D	BA	-5,25556	25,64464	1,000	-92,8214	82,3103
	BX	-13,64444	25,64464	,998	-101,2103	73,9214
	BA+BX	-10,75556	25,64464	,999	-98,3214	76,8103
	BA+D	-19,75556	25,64464	,984	-107,3214	67,8103
	BX+D	-8,88889	25,64464	1,000	-96,4547	78,6769
	BA+BX+D	-9,93333	25,64464	1,000	-97,4992	77,6325
BA+BX	BA	5,50000	25,64464	1,000	-82,0658	93,0658
	BX	-2,88889	25,64464	1,000	-90,4547	84,6769
	D	10,75556	25,64464	,999	-76,8103	98,3214
	BA+D	-9,00000	25,64464	1,000	-96,5658	78,5658
	BX+D	1,86667	25,64464	1,000	-85,6992	89,4325
	BA+BX+D	,82222	25,64464	1,000	-86,7436	88,3881
BA+D	BA	14,50000	25,64464	,997	-73,0658	102,0658
	BX	6,11111	25,64464	1,000	-81,4547	93,6769
	D	19,75556	25,64464	,984	-67,8103	107,3214
	BA+BX	9,00000	25,64464	1,000	-78,5658	96,5658
	BX+D	10,86667	25,64464	,999	-76,6992	98,4325
	BA+BX+D	9,82222	25,64464	1,000	-77,7436	97,3881
BX+D	BA	3,63333	25,64464	1,000	-83,9325	91,1992
	BX	-4,75556	25,64464	1,000	-92,3214	82,8103
	D	8,88889	25,64464	1,000	-78,6769	96,4547
	BA+BX	-1,86667	25,64464	1,000	-89,4325	85,6992
	BA+D	-10,86667	25,64464	,999	-98,4325	76,6992
	BA+BX+D	-1,04444	25,64464	1,000	-88,6103	86,5214
BA+BX+D	BA	4,67778	25,64464	1,000	-82,8881	92,2436
	BX	-3,71111	25,64464	1,000	-91,2769	83,8547
	D	9,93333	25,64464	1,000	-77,6325	97,4992
	BA+BX	-,82222	25,64464	1,000	-88,3881	86,7436
	BA+D	-9,82222	25,64464	1,000	-97,3881	77,7436
	BX+D	1,04444	25,64464	1,000	-86,5214	88,6103

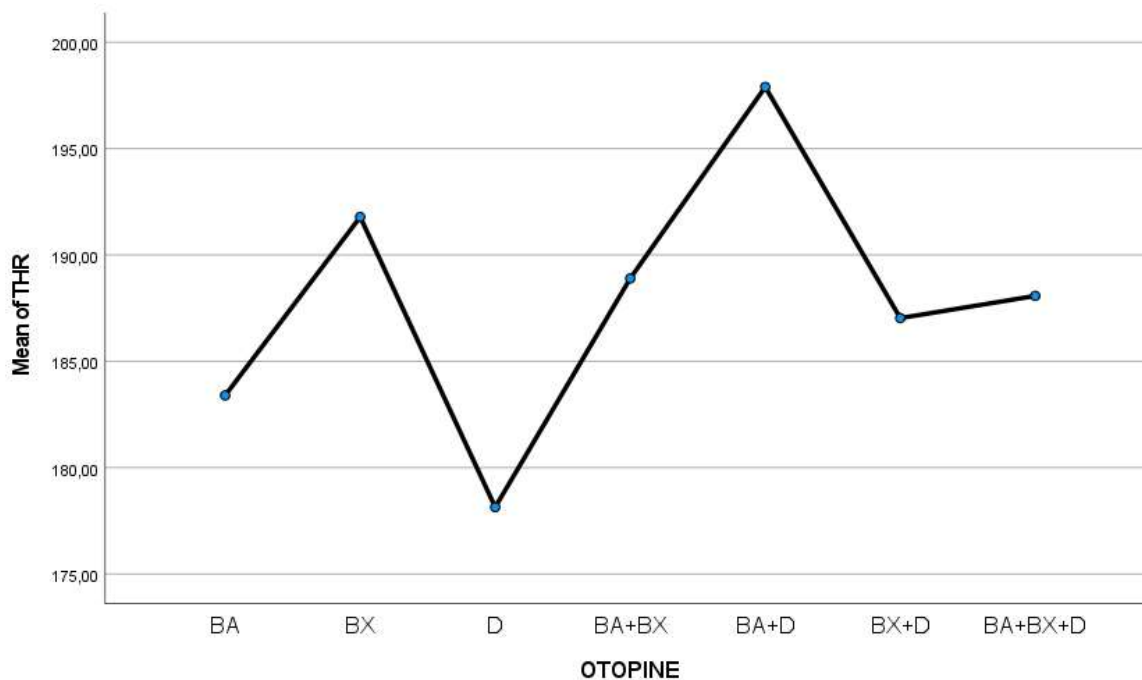
Tablica 15 prikazuje rezultate višestruke usporedbe podataka i analize post hoc Tukeyevim testom te njihove razlike između pojedinih grupa uzoraka različitih vodenih otopina. Rezultati variraju od 0,984 – 1,000 razine značajnosti, standardne pogreške (odstupanje svakog pojedinačnog rezultata od njihove aritmetičke sredine) su iznosile 25,64 za sve uzorke, razlika aritmetičkih sredina je bila u rasponu -19,75 – 19,75 za vrijednost THR-a. Prema dobivenim rezultatima višestruke usporedbe parova, parametri THR-a se statistički značajno međusobno razlikuju na razini pouzdanosti od 95 %. Provedenom analizom dobiveno je da između vodenih otopina postoji razlika u smanjivanju ili povećavanju ukupne brzine oslobađanja topline ili THR-a. Vodene otopine D i BA dali su najmanje ukupne brzine emisije topline, dok su BX i kombinacije sa BX imale veću vrijednost THR-a. Zaključno možemo dati pretpostavku da su vodene otopine sa D i BA bolja vatrozaštitna sredstva za impregnaciju drva.

Tablica 16. Statistički podatci homogenih podskupina Tukeys HSD ANOVA analize THR-a

<b>THR</b>		
Tukey HSD <sup>a</sup>		
OTOPINE	N	Subset for alpha = 0.05 1
D	3	178,1444
BA	3	183,4000
BX+D	3	187,0333
BA+BX+D	3	188,0778
BA+BX	3	188,9000
BX	3	191,7889
BA+D	3	197,9000
Sig.		,984

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.



Slika 58. Grafički prikaz prosječnih vrijednosti THR-a svih uzoraka u MJ/m<sup>2</sup> izmjerenih konusnim kalorimetrom

Tablica 17-19 prikazuje rezultate jednosmjerne ANOVA analize podataka i njihove razlike između pojedinih grupa uzoraka različitih koncentracija vodenih otopina. Kada je "Sig." vrijednost (razina značajnosti) u tablici 17-19 manja od 0,05, postoji značajna razlika između skupina vodenih otopina s razinom pouzdanosti od 95 %. Prema ovim nalazima, koncentracijske skupine 1, 3, 5 % bile su značajno različite jedne od drugih. Rezultati ANOVA procjene razine značajnosti iznosili su više od 0,001 (s naznakom značajnosti tek iznad 0.05) standardne pogreške prosječnih vrijednosti, aritmetička sredina ukupno je iznosila 191,02 za 28 uzoraka, aritmetičke sredine su bile u rasponu 155,29 – 214,81 uzoraka svih koncentracija za vrijednost THR-a.

Tablica 17. Izračun deskriptivnih vrijednosti THR-a pripremljenih koncentracija vodenih otopina ispitanih uzoraka

Descriptives										
THR										
		N	Mean	Std. Deviation	Std. Error	95% Confidence Interval for Mean		Minimum	Maximum	Between-Component Variance
						Lower Bound	Upper Bound			
1%		7	214,8095	7,69651	2,90901	207,6914	221,9276	205,50	226,00	
3%		7	193,5762	9,99486	3,77770	184,3325	202,8199	179,10	210,30	
5%		7	155,2905	11,65275	4,40433	144,5135	166,0675	138,30	169,90	
REF		7	200,4000	,00000	,00000	200,4000	200,4000	200,40	200,40	
Total		28	191,0190	23,82726	4,50293	181,7798	200,2583	138,30	226,00	
Model	Fixed Effects			8,58662	1,62272	187,6699	194,3682			
	Random Effects				12,70518	150,5855	231,4526			635,15341



Tablica 18. Test homogenosti varijanci vrijednosti THR-a pripremljenih koncentracija vodenih otopina ispitanih uzoraka

		Levene Statistic	df1	df2	Sig.
THR	Based on Mean	5,407	3	24	,005
	Based on Median	4,057	3	24	,018
	Based on Median and with adjusted df	4,057	3	16,194	,025
	Based on trimmed mean	5,370	3	24	,006

Tablica 19. Statistički podatci ANOVA analize THR-a pripremljenih koncentracija vodenih otopina ispitanih uzoraka

THR					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	13559,412	3	4519,804	61,302	<,001
Within Groups	1769,520	24	73,730		
Total	15328,932	27			

Tablica 20. Statistički podatci Tukeys HSD ANOVA analize THR-a, međusobna korelacija i usporedba pripremljenih koncentracija vodenih otopina ispitanih uzoraka

(I) KONCENTRACIJE	(J) KONCENTRACIJE	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
					Lower Bound	Upper Bound
1%	3%	21,23333*	4,58974	<,001	8,5720	33,8946
	5%	59,51905*	4,58974	<,001	46,8577	72,1803
	REF	14,40952*	4,58974	,022	1,7482	27,0708
3%	1%	-21,23333*	4,58974	<,001	-33,8946	-8,5720
	5%	38,28571*	4,58974	<,001	25,6244	50,9470
	REF	-6,82381	4,58974	,461	-19,4851	5,8375
5%	1%	-59,51905*	4,58974	<,001	-72,1803	-46,8577
	3%	-38,28571*	4,58974	<,001	-50,9470	-25,6244
	REF	-45,10952*	4,58974	<,001	-57,7708	-32,4482
REF	1%	-14,40952*	4,58974	,022	-27,0708	-1,7482
	3%	6,82381	4,58974	,461	-5,8375	19,4851
	5%	45,10952*	4,58974	<,001	32,4482	57,7708

\*. The mean difference is significant at the 0.05 level.



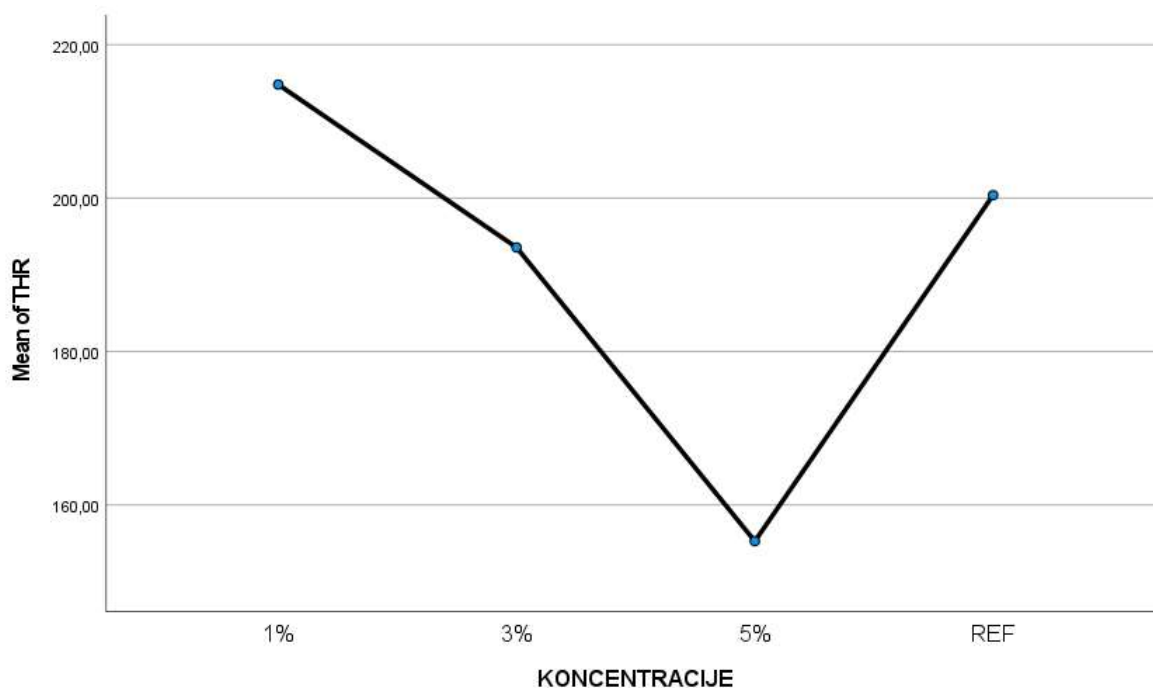
Tablica 20 prikazuje rezultate višestruke usporedbe podataka i analiza post hoc Tukeyevim testom i njihove razlike između pojedinih grupa uzoraka različitih pripremljenih koncentracija vodenih otopina. Rezultati variraju u rasponu 0,001 – 0,461 razine značajnosti, standardne pogreške (odstupanje svakog pojedinačnog rezultata od njihove aritmetičke sredine) su iznosile 4,59 za sve uzorke, razlika aritmetičkih sredina je bila u rasponu -59,52 – 59,52 za vrijednost THR-a. Nakon provedene analize dobivenih rezultata višestruke usporedbe parova, parametri THR-a se statistički međusobno razlikuju na razini pouzdanosti od 95 %. Analiza ukazuje na postojanost razlike između vodenih otopina u smanjivanju ili povećavanju ukupne brzine oslobađanja topline ili THR-a, ovisno o povećavanju koncentracije same otopine. Uzorci tretirani sa 1 % otopinom su dali rezultate lošije od netretiranog uzorka, dok je 5 % koncentracija dala najbolje rezultate ukupne brzine oslobađanja topline ili THR-a. Zaključno možemo dati pretpostavku da povećanjem koncentracije vodene otopine generalno povećavamo vatrootporna svojstva drva, odnosno smanjujemo vrijednost THR-a zavisno o impregnacijskom sredstvu i kombinaciji toga sredstva sa vrstom drva.

Tablica 21. Statistički podatci homogenih podskupina Tukeys HSD ANOVA analize THR-a

THR				
Tukey HSD <sup>a</sup>				
KONCENTRACIJE	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
5%	7	155,2905		
3%	7		193,5762	
REF	7		200,4000	
1%	7			214,8095
Sig.		1,000	,461	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 7,000.



Slika 59. Grafički prikaz prosječnih vrijednosti THR-a pripremljenih koncentracija vodenih otopina svih uzoraka u MJ/m<sup>2</sup> izmjerenih konusnim kalorimetrom

### 3.9. ANOVA analiza i Tukeys post hoc testovi za prosječne vrijednosti EHC-a za ispitane uzorke

Tablica 22-24 prikazuje rezultate jednosmjerne ANOVA analize podataka i njihove razlike između pojedinih grupa uzoraka različitih koncentracija vodenih otopina. Kada je "Sig." vrijednost (razina značajnosti) u tablici 22-24 manja od 0,05, postoji značajna razlika između skupina vodenih otopina s razinom pouzdanosti od 95 %. Prema ovim nalazima, koncentracijske skupine 1, 3, 5 % bile su značajno različite jedne od drugih. Rezultati ANOVA procjene razine značajnosti iznosili su 0,003 (s naznakom značajnosti tek iznad 0.05) standardne pogreške prosječnih vrijednosti, aritmetička sredina ukupno je iznosila 26,41 za 28 uzoraka, aritmetičke sredine su bile u rasponu 24,11 – 28,27 uzoraka svih koncentracija za vrijednost EHC-a.

Tablica 22. Izračun deskriptivnih vrijednosti EHC-a pripremljenih koncentracija vodenih otopina ispitanih uzoraka

Descriptives									
EHC									
	N	Mean	Std. Deviation	Std. Error	95% Confidence Interval for Mean		Minimum	Maximum	Between-Component Variance
					Lower Bound	Upper Bound			
1%	7	27,4847	2,30202	,87008	25,3557	29,6137	24,43	30,40	
3%	7	25,7662	1,81077	,68441	24,0915	27,4408	23,40	28,90	
5%	7	24,1119	2,75812	1,04247	21,5611	26,6628	20,10	26,99	
REF	7	28,2721	,00000	,00000	28,2721	28,2721	28,27	28,27	
Total	28	26,4087	2,50436	,47328	25,4376	27,3798	20,10	30,40	
Model	Fixed Effects		2,01156	,38015	25,6241	27,1933			
	Random Effects			,92728	23,4577	29,3597			2,86132

Tablica 23. Test homogenosti varijanci vrijednosti EHC-a pripremljenih koncentracija vodenih otopina ispitanih uzoraka

Tests of Homogeneity of Variances					
		Levene Statistic	df1	df2	Sig.
EHC	Based on Mean	6,756	3	24	,002
	Based on Median	3,544	3	24	,030
	Based on Median and with adjusted df	3,544	3	14,734	,041
	Based on trimmed mean	6,466	3	24	,002

Tablica 24. Statistički podatci ANOVA analize EHC-a pripremljenih koncentracija vodenih otopina ispitanih uzoraka

ANOVA					
EHC					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	72,227	3	24,076	5,950	,003
Within Groups	97,113	24	4,046		
Total	169,339	27			

Tablica 25. Statistički podatci Tukeys HSD ANOVA analize EHC-a, međusobna korelacija i usporedba pripremljenih koncentracija vodenih otopina ispitanih uzoraka

**Multiple Comparisons**

Dependent Variable: EHC  
Tukey HSD

(I) KONCENTRACIJE	(J) KONCENTRACIJE	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
					Lower Bound	Upper Bound
1%	3%	1,71853	1,07522	,398	-1,2476	4,6847
	5%	3,37277*	1,07522	,022	,4067	6,3389
	REF	-,78742	1,07522	,883	-3,7535	2,1787
3%	1%	-1,71853	1,07522	,398	-4,6847	1,2476
	5%	1,65424	1,07522	,431	-1,3119	4,6204
	REF	-2,50595	1,07522	,119	-5,4721	,4602
5%	1%	-3,37277*	1,07522	,022	-6,3389	-,4067
	3%	-1,65424	1,07522	,431	-4,6204	1,3119
	REF	-4,16019*	1,07522	,004	-7,1263	-1,1941
REF	1%	,78742	1,07522	,883	-2,1787	3,7535
	3%	2,50595	1,07522	,119	-,4602	5,4721
	5%	4,16019*	1,07522	,004	1,1941	7,1263

\*. The mean difference is significant at the 0.05 level.

Tablica 25 prikazuje rezultate višestruke usporedbe podataka i analize post hoc Tukeyevim testom i njihove razlike između pojedinih grupa uzoraka različitih pripremljenih koncentracija vodenih otopina. Rezultati variraju u rasponu 0,004 – 0,883 razine značajnosti, standardne pogreške (odstupanje svakog pojedinačnog rezultata od njihove aritmetičke sredine) su iznosile 1,08 za sve uzorke, razlika aritmetičkih sredina je bila u rasponu -4,16 – 4,16 za vrijednost EHC-a. Nakon provedene analize dobivenih rezultata višestruke usporedbe parova, parametri EHC-a se uglavnom statistički međusobno ne razlikuju na razini pouzdanosti od 95 %, osim rezultata dobivenih za 5 % otopinu i to jedino u odnosu na referentni netretirani uzorak. Dobivena analiza u vidu efektivne topline izgaranja ili EHC je da između određenih koncentracija vodenih otopina ne postoji razlika u smanjivanju ili efektivne topline izgaranja, ovisno o povećavanju koncentracije same otopine. Uzorci netretirani otopinom su dali najlošije rezultate, dok je 5 % koncentracija dala najbolje rezultate efektivne topline izgaranja ili EHC-a. Zaključno možemo pretpostaviti da se povećanjem koncentracije vodene otopine generalno ne mijenjamo vatrootporna svojstva drva, odnosno smanjujemo vrijednost EHC-a ovisno o impregnacijskom sredstvu i kombinaciji tog sredstva sa vrstom drva, u ovom slučaju promjena je vidljiva samo kod 5% koncentracije impregnacijskog sredstva.

Tablica 26. Statistički podatci homogenih podskupina Tukeys HSD ANOVA analize EHC-a

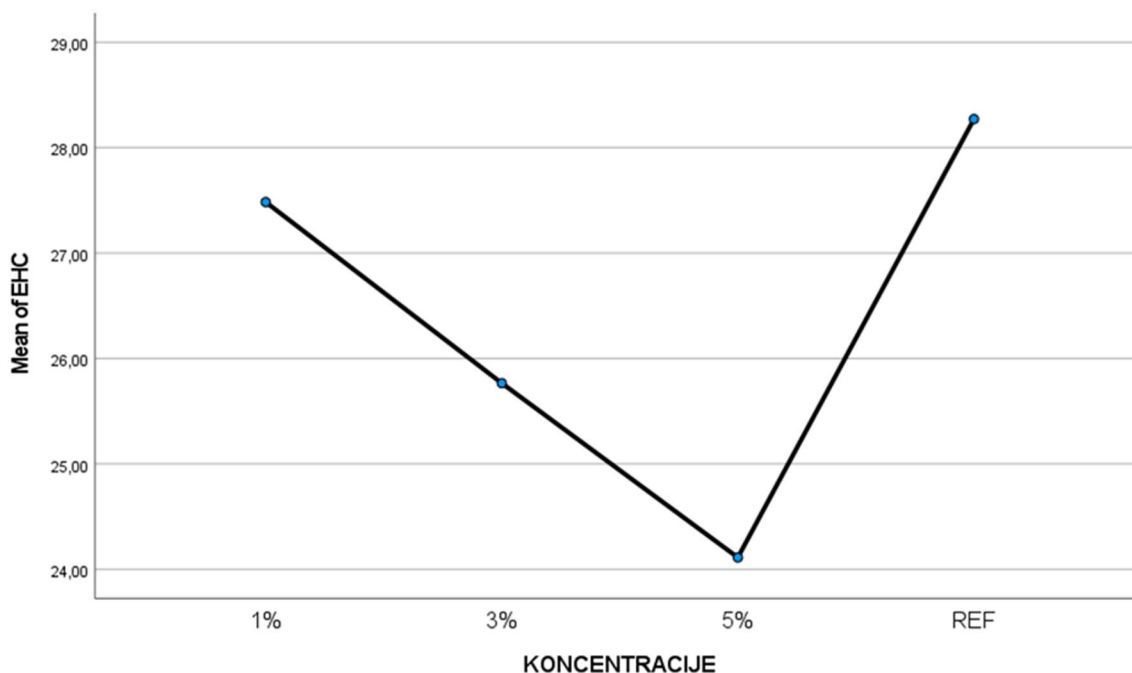
**EHC**

Tukey HSD<sup>a</sup>

KONCENTRACIJE	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
5%	7	24,1119	
3%	7	25,7662	25,7662
1%	7		27,4847
REF	7		28,2721
Sig.		,431	,119

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 7,000.



Slika 60. Grafički prikaz prosječnih vrijednosti EHC-a pripremljenih koncentracija vodenih otopina svih uzoraka u MJ/kg izmjerenih konusnim kalorimetrom

Tablica 27-29 prikazuje rezultate jednosmjerne ANOVA analize podataka i njihove razlike između pojedinih grupa uzoraka različitih impregnacijskih sredstava. Kada je "Sig." vrijednost (razina značajnosti) u tablici 27-29 manja od 0,05, postoji značajna razlika između skupina vodenih otopina s razinom pouzdanosti od 95 %. Prema tome, BA, BX, D, BA+BX, BA+D, BX+D, BA+BX+D skupine nisu bile značajno različite jedne od drugih i odbacujemo

nultu hipotezu. Rezultati ANOVA procjene razine značajnosti iznosila je 0,431, standardne pogreške prosječnih vrijednosti ukupno su iznosile 0,57 za 21 uzorak, aritmetičke sredine su bile u rasponu 23,58– 27,91 svih uzoraka za vrijednost EHC-a.

Tablica 27. Izračun deskriptivnih vrijednosti EHC-a određenih vodenih otopina ispitanih uzoraka

Descriptives									
EHC									
	N	Mean	Std. Deviation	Std. Error	95% Confidence Interval for Mean		Minimum	Maximum	Between-Component Variance
					Lower Bound	Upper Bound			
BA	3	24,4333	4,35010	2,51153	13,6271	35,2396	20,10	28,80	
BX	3	27,9136	1,87102	1,08024	23,2658	32,5615	26,68	30,07	
D	3	23,5789	2,72547	1,57355	16,8084	30,3493	20,48	25,60	
BA+BX	3	26,9034	3,17518	1,83319	19,0159	34,7910	24,20	30,40	
BA+D	3	26,9333	1,95021	1,12596	22,0887	31,7779	25,00	28,90	
BX+D	3	25,1333	1,51438	,87433	21,3714	28,8953	23,40	26,20	
BA+BX+D	3	25,6172	1,03153	,59555	23,0547	28,1796	24,43	26,21	
Total	21	25,7876	2,61660	,57099	24,5965	26,9787	20,10	30,40	
Model	Fixed Effects		2,59380	,56601	24,5736	27,0016			
	Random Effects			,58243	24,3624	27,2127			,13198

Tablica 28. Test homogenosti varijanci vrijednosti EHC-a određenih vodenih otopina ispitanih uzoraka

Tests of Homogeneity of Variances						
		Levene Statistic	df1	df2	Sig.	
EHC	Based on Mean	1,042	6	14	,440	
	Based on Median	,564	6	14	,752	
	Based on Median and with adjusted df	,564	6	10,420	,751	
	Based on trimmed mean	1,010	6	14	,457	

Tablica 29. Statistički podatci ANOVA analize EHC-a određenih vodenih otopina ispitanih uzoraka

ANOVA					
EHC					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	42,743	6	7,124	1,059	,431
Within Groups	94,189	14	6,728		
Total	136,932	20			



Tablica 30. Statistički podatci Tukeys HSD ANOVA analize EHC-a, međusobna korelacija i usporedba određenih vodenih otopina ispitanih uzoraka

**Multiple Comparisons**

Dependent Variable: EHC  
Tukey HSD

(I) OTOPINE	(J) OTOPINE	Mean		Sig.	95% Confidence Interval	
		Difference (I-J)	Std. Error		Lower Bound	Upper Bound
BA	BX	-3,48031	2,11783	,660	-10,7118	3,7512
	D	,85446	2,11783	1,000	-6,3771	8,0860
	BA+BX	-2,47011	2,11783	,896	-9,7016	4,7614
	BA+D	-2,50000	2,11783	,890	-9,7315	4,7315
	BX+D	-,70000	2,11783	1,000	-7,9315	6,5315
	BA+BX+D	-1,18383	2,11783	,997	-8,4153	6,0477
BX	BA	3,48031	2,11783	,660	-3,7512	10,7118
	D	4,33477	2,11783	,430	-2,8967	11,5663
	BA+BX	1,01020	2,11783	,999	-6,2213	8,2417
	BA+D	,98031	2,11783	,999	-6,2512	8,2118
	BX+D	2,78031	2,11783	,835	-4,4512	10,0118
	BA+BX+D	2,29648	2,11783	,923	-4,9350	9,5280
D	BA	-,85446	2,11783	1,000	-8,0860	6,3771
	BX	-4,33477	2,11783	,430	-11,5663	2,8967
	BA+BX	-3,32457	2,11783	,702	-10,5561	3,9070
	BA+D	-3,35446	2,11783	,694	-10,5860	3,8771
	BX+D	-1,55446	2,11783	,988	-8,7860	5,6771
	BA+BX+D	-2,03829	2,11783	,954	-9,2698	5,1932
BA+BX	BA	2,47011	2,11783	,896	-4,7614	9,7016
	BX	-1,01020	2,11783	,999	-8,2417	6,2213
	D	3,32457	2,11783	,702	-3,9070	10,5561
	BA+D	-,02989	2,11783	1,000	-7,2614	7,2016
	BX+D	1,77011	2,11783	,977	-5,4614	9,0016
	BA+BX+D	1,28628	2,11783	,995	-5,9452	8,5178
BA+D	BA	2,50000	2,11783	,890	-4,7315	9,7315
	BX	-,98031	2,11783	,999	-8,2118	6,2512
	D	3,35446	2,11783	,694	-3,8771	10,5860
	BA+BX	,02989	2,11783	1,000	-7,2016	7,2614
	BX+D	1,80000	2,11783	,975	-5,4315	9,0315
	BA+BX+D	1,31617	2,11783	,995	-5,9153	8,5477
BX+D	BA	,70000	2,11783	1,000	-6,5315	7,9315
	BX	-2,78031	2,11783	,835	-10,0118	4,4512
	D	1,55446	2,11783	,988	-5,6771	8,7860
	BA+BX	-1,77011	2,11783	,977	-9,0016	5,4614
	BA+D	-1,80000	2,11783	,975	-9,0315	5,4315
	BA+BX+D	-,48383	2,11783	1,000	-7,7153	6,7477
BA+BX+D	BA	1,18383	2,11783	,997	-6,0477	8,4153
	BX	-2,29648	2,11783	,923	-9,5280	4,9350
	D	2,03829	2,11783	,954	-5,1932	9,2698
	BA+BX	-1,28628	2,11783	,995	-8,5178	5,9452
	BA+D	-1,31617	2,11783	,995	-8,5477	5,9153
	BX+D	,48383	2,11783	1,000	-6,7477	7,7153

Tablica 30 prikazuje rezultate višestruke usporedbe podataka i analize post hoc Tukeyevim testom i njihove razlike između pojedinih grupa uzoraka različitih vodenih otopina. Rezultati variraju 0,430 – 1,000 razine značajnosti, standardne pogreške (odstupanje svakog pojedinačnog rezultata od njihove aritmetičke sredine) su iznosile 2,12 za sve uzorke, razlika aritmetičkih sredina je bila u rasponu -4,33 – 4,33 za vrijednost EHC-a. Prema dobivenim rezultatima višestruke usporedbe parova, parametri EHC-a se statistički međusobno razlikuju na razini pouzdanosti od 95 %. Dobiveni nalazi efektivne topline izgaranja ili EHC ukazuju da između vodenih otopina uglavnom ne postoji razlika u smanjivanju ili povećavanju efektivne topline izgaranje. Vodene otopine D i BA dali su najmanje ukupne brzine emisije topline, dok su BX i kombinacije sa BX imale veću vrijednost EHC-a. Zaključno možemo ustanoviti da su vodene otopine sa D i BA bolja vatrozaštitna sredstva za impregnaciju drva.

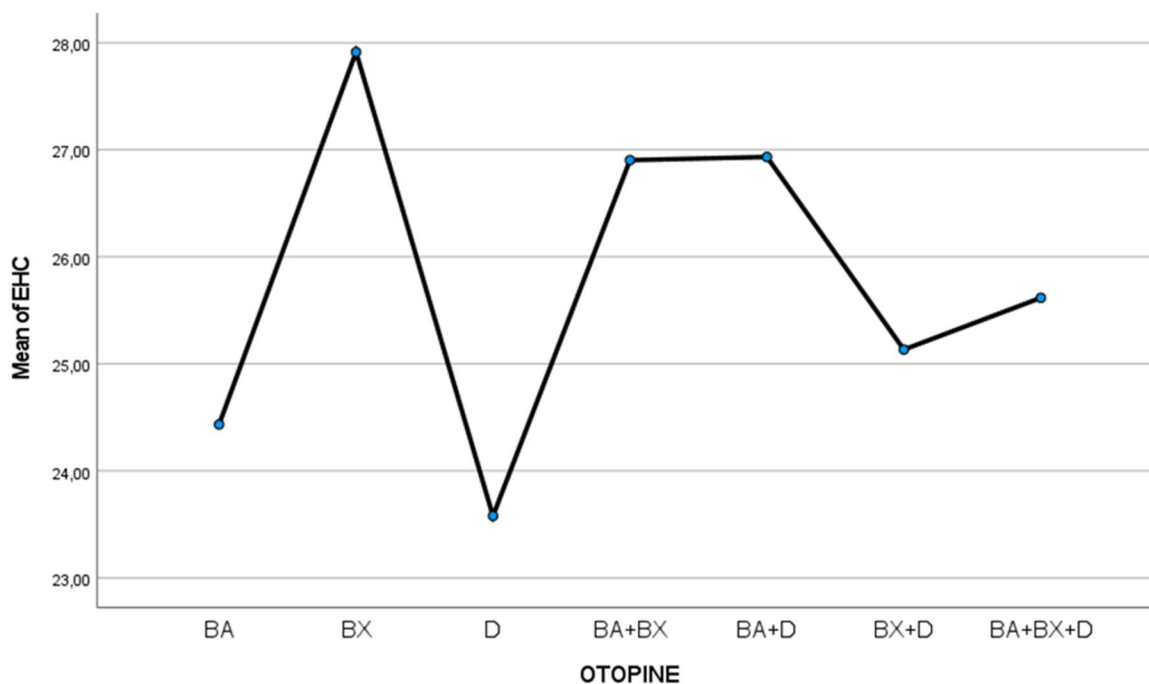
Tablica 31. Statistički podatci homogenih podskupina Tukeys HSD ANOVA analize EHC-a

<b>EHC</b>		
Tukey HSD <sup>a</sup>		
OTOPINE	N	Subset for alpha = 0.05 1
D	3	23,5789
BA	3	24,4333
BX+D	3	25,1333
BA+BX+D	3	25,6172
BA+BX	3	26,9034
BA+D	3	26,9333
BX	3	27,9136
Sig.		,430

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.





Slika 61. Grafički prikaz prosječnih vrijednosti EHC-a određenih vodenih otopina svih uzoraka u MJ/kg izmjerenih konusnim kalorimetrom

### 3.10. ANOVA analiza i Tukeys post hoc testovi za prosječne vrijednosti topline izgaranja za ispitane uzorke

Tablica 32-34 prikazuje rezultate jednosmjerne ANOVA analize podataka i njihove razlike između pojedinih grupa uzoraka različitih impregnacijskih sredstava. Kada je "Sig." vrijednost (razina značajnosti) u tablici 32-34 manja od 0,05, postoji značajna razlika između skupina vodenih otopina s razinom pouzdanosti od 95 %. Prema tome, BA, BX, D, BA+BX, BA+D, BX+D, BA+BX+D skupine nisu bile značajno različite jedne od drugih prema rezultatima topline izgaranja. Rezultati ANOVA procjene razine značajnosti iznosila je 0,734 u prosjeku između pojedinih grupa, iznos standardne pogreške prosječnih vrijednosti ukupno je iznosio 1,08 za 21 uzorak, aritmetičke sredine su bile u rasponu 13,61 – 15,12 svih uzoraka za vrijednost topline izgaranja.

Tablica 32. Izračun deskriptivnih vrijednosti topline izgaranja određenih vodenih otopina ispitanih uzoraka

Descriptives									
TOP.IZGARANJA									
	N	Mean	Std. Deviation	Std. Error	95% Confidence Interval for Mean		Minimum	Maximum	Between-Component Variance
					Lower Bound	Upper Bound			
BA	3	13,6111	1,74016	1,00468	9,2883	17,9339	11,97	15,43	
BX	3	14,5222	1,16635	,67339	11,6249	17,4196	13,60	15,83	
D	3	13,7889	1,27599	,73669	10,6192	16,9586	12,37	14,83	
BA+BX	3	14,5667	1,55027	,89505	10,7156	18,4177	13,03	16,13	
BA+D	3	15,1167	,32532	,18782	14,3085	15,9248	14,80	15,45	
BX+D	3	14,3222	,60031	,34659	12,8310	15,8135	13,73	14,93	
BA+BX+D	3	14,0889	,65007	,37532	12,4740	15,7038	13,63	14,83	
Total	21	14,2881	1,07980	,23563	13,7966	14,7796	11,97	16,13	
Model	Fixed Effects		1,15318	,25164	13,7484	14,8278			
	Random Effects			,25164 <sup>a</sup>	13,6723 <sup>a</sup>	14,9038 <sup>a</sup>			-,18206

a. Warning: Between-component variance is negative. It was replaced by 0.0 in computing this random effects measure.

Tablica 33. Test homogenosti varijanci vrijednosti topline izgaranja određenih vodenih otopina ispitanih uzoraka

Tests of Homogeneity of Variances					
		Levene Statistic	df1	df2	Sig.
TOP.IZGARANJA	Based on Mean	1,259	6	14	,336
	Based on Median	,666	6	14	,679
	Based on Median and with adjusted df	,666	6	9,738	,680
	Based on trimmed mean	1,218	6	14	,354

Tablica 34. Statistički podatci ANOVA analize topline izgaranja određenih vodenih otopina ispitanih uzoraka

ANOVA					
TOP.IZGARANJA					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	4,702	6	,784	,589	,734
Within Groups	18,618	14	1,330		
Total	23,320	20			

Tablica 35. Statistički podatci Tukeys HSD ANOVA analize topline izgaranja, međusobna korelacija i usporedba određenih vodenih otopina ispitanih uzoraka

**Multiple Comparisons**

Dependent Variable: TOP.IZGARANJA  
Tukey HSD

(I) OTOPINE	(J) OTOPINE	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
					Lower Bound	Upper Bound
BA	BX	-,91111	,94157	,953	-4,1262	2,3040
	D	-,17778	,94157	1,000	-3,3928	3,0373
	BA+BX	-,95556	,94157	,942	-4,1706	2,2595
	BA+D	-1,50556	,94157	,685	-4,7206	1,7095
	BX+D	-,71111	,94157	,986	-3,9262	2,5040
	BA+BX+D	-,47778	,94157	,998	-3,6928	2,7373
BX	BA	,91111	,94157	,953	-2,3040	4,1262
	D	,73333	,94157	,983	-2,4817	3,9484
	BA+BX	-,04444	,94157	1,000	-3,2595	3,1706
	BA+D	-,59444	,94157	,994	-3,8095	2,6206
	BX+D	,20000	,94157	1,000	-3,0151	3,4151
	BA+BX+D	,43333	,94157	,999	-2,7817	3,6484
D	BA	,17778	,94157	1,000	-3,0373	3,3928
	BX	-,73333	,94157	,983	-3,9484	2,4817
	BA+BX	-,77778	,94157	,978	-3,9928	2,4373
	BA+D	-1,32778	,94157	,788	-4,5428	1,8873
	BX+D	-,53333	,94157	,997	-3,7484	2,6817
	BA+BX+D	-,30000	,94157	1,000	-3,5151	2,9151
BA+BX	BA	,95556	,94157	,942	-2,2595	4,1706
	BX	,04444	,94157	1,000	-3,1706	3,2595
	D	,77778	,94157	,978	-2,4373	3,9928
	BA+D	-,55000	,94157	,996	-3,7651	2,6651
	BX+D	,24444	,94157	1,000	-2,9706	3,4595
	BA+BX+D	,47778	,94157	,998	-2,7373	3,6928
BA+D	BA	1,50556	,94157	,685	-1,7095	4,7206
	BX	,59444	,94157	,994	-2,6206	3,8095
	D	1,32778	,94157	,788	-1,8873	4,5428
	BA+BX	,55000	,94157	,996	-2,6651	3,7651
	BX+D	,79444	,94157	,975	-2,4206	4,0095
	BA+BX+D	1,02778	,94157	,921	-2,1873	4,2428
BX+D	BA	,71111	,94157	,986	-2,5040	3,9262
	BX	-,20000	,94157	1,000	-3,4151	3,0151
	D	,53333	,94157	,997	-2,6817	3,7484
	BA+BX	-,24444	,94157	1,000	-3,4595	2,9706
	BA+D	-,79444	,94157	,975	-4,0095	2,4206
	BA+BX+D	,23333	,94157	1,000	-2,9817	3,4484
BA+BX+D	BA	,47778	,94157	,998	-2,7373	3,6928
	BX	-,43333	,94157	,999	-3,6484	2,7817
	D	,30000	,94157	1,000	-2,9151	3,5151
	BA+BX	-,47778	,94157	,998	-3,6928	2,7373
	BA+D	-1,02778	,94157	,921	-4,2428	2,1873
	BX+D	-,23333	,94157	1,000	-3,4484	2,9817

Tablica 35 prikazuje rezultate višestruke usporedbe podataka i analize post hoc Tukeyevim testom i njihove razlike između pojedinih grupa uzoraka različitih vodenih otopina. Rezultati se kreću u rasponu 0,685 – 1,000 razine značajnosti, standardne pogreške (odstupanje svakog pojedinačnog rezultata od njihove aritmetičke sredine) su iznosile 0,94 za sve uzorke, razlika aritmetičkih sredina je bila u rasponu -1,51 – 1,51 za vrijednost topline izgaranja. U okviru dobivenih rezultata topline izgaranja možemo utvrditi da između vodenih otopina postoji razlika u smanjivanju ili povećavanju topline izgaranja. Vodene otopine D i BA dale su najmanje rezultate topline izgaranja, dok su BX i kombinacije sa BX imale veću vrijednost topline izgaranja. Zaključno možemo reći da su vodene otopine sa D i BA bolja vatrozaštitna sredstva za impregnaciju drva.

Tablica 36. Statistički podatci homogenih podskupina Tukeys HSD ANOVA analize topline izgaranja

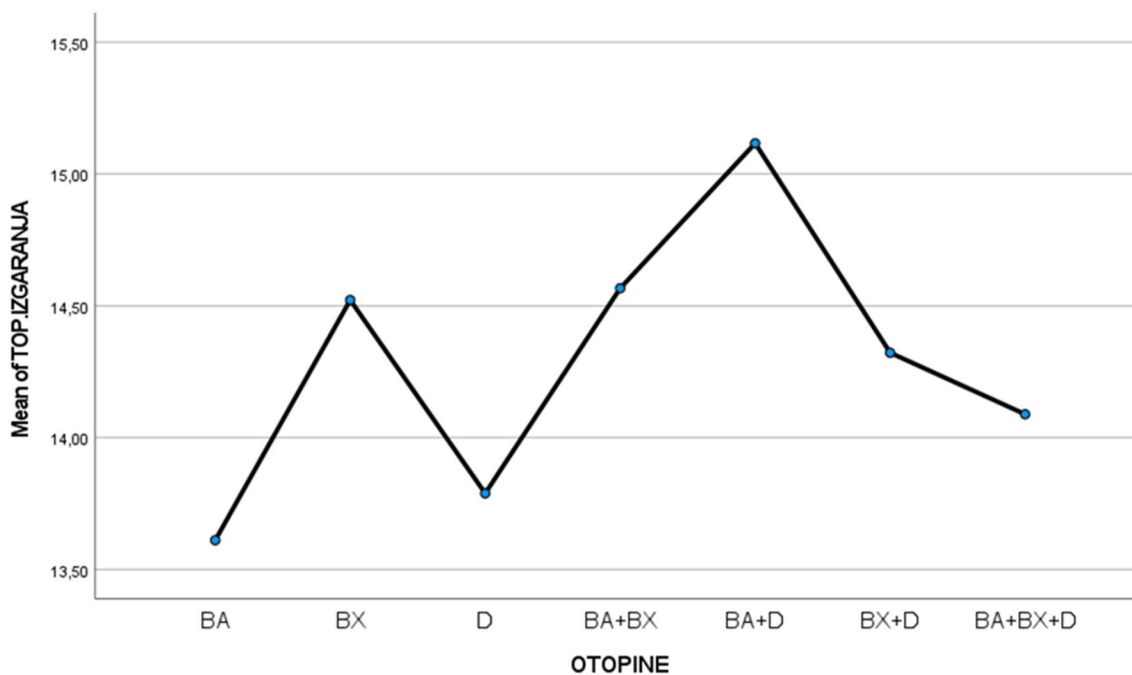
**TOP.IZGARANJA**

Tukey HSD<sup>a</sup>

OTOPINE	N	Subset for
		alpha = 0.05
		1
BA	3	13,6111
D	3	13,7889
BA+BX+D	3	14,0889
BX+D	3	14,3222
BX	3	14,5222
BA+BX	3	14,5667
BA+D	3	15,1167
Sig.		,685

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.



Slika 62. Grafički prikaz prosječnih vrijednosti topline izgaranja određenih vodenih otopina svih uzoraka u MJ/kg izmjerenih konusnim kalorimetrom

Tablica 37-39 prikazuje rezultate jednosmjerne ANOVA analize podataka i njihove razlike između pojedinih grupa uzoraka različitih koncentracija impregnacijskih sredstava. Kada je "Sig." vrijednost (razina značajnosti) u tablici 37-39 manja od 0,05, postoji značajna razlika između skupina vodenih otopina s razinom pouzdanosti od 95 %. Prema ovome, BA, BX, D, BA+BX, BA+D, BX+D, BA+BX+D skupine bile su značajno različite jedne od drugih. Rezultati ANOVA procjene razine značajnosti iznosila je više od 0,001, standardne pogreške prosječnih vrijednosti ukupno su iznosile 0,23 za 28 uzoraka, aritmetičke sredine su bile u rasponu 13,39 – 16,00 svih uzoraka za vrijednost topline izgaranja. Aritmetička sredina ukupno bila je 14,72 za 28 uzoraka.

Tablica 37. Izračun deskriptivnih vrijednosti topline izgaranja pripremljenih koncentracija vodenih otopina ispitanih uzoraka

		Descriptives								
TOP.IZGARANJA		N	Mean	Std. Deviation	Std. Error	95% Confidence Interval for Mean		Minimum	Maximum	Between-Component Variance
						Lower Bound	Upper Bound			
1%		7	15,1524	,76227	,28811	14,4474	15,8574	13,80	16,13	
3%		7	14,3310	,69685	,26338	13,6865	14,9754	13,43	15,45	
5%		7	13,3810	,99310	,37536	12,4625	14,2994	11,97	14,80	
REF		7	16,0000	,00000	,00000	16,0000	16,0000	16,00	16,00	
Total		28	14,7161	1,19730	,22627	14,2518	15,1803	11,97	16,13	
Model	Fixed Effects			,71640	,13539	14,4366	14,9955			
	Random Effects				,56048	12,9324	16,4998			1,18325

Tablica 38. Test homogenosti varijanci vrijednosti topline izgaranja pripremljenih koncentracija vodenih otopina ispitanih uzoraka

		Levene Statistic	df1	df2	Sig.
TOP.IZGARANJA	Based on Mean	4,868	3	24	,009
	Based on Median	3,618	3	24	,028
	Based on Median and with adjusted df	3,618	3	16,115	,036
	Based on trimmed mean	4,882	3	24	,009

Tablica 39. Statistički podatci ANOVA analize topline izgaranja pripremljenih koncentracija vodenih otopina ispitanih uzoraka

TOP.IZGARANJA					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	26,388	3	8,796	17,139	<,001
Within Groups	12,317	24	,513		
Total	38,705	27			

Tablica 40. Statistički podatci Tukeys HSD ANOVA analize topline izgaranja, međusobna korelacija i usporedba vodenih otopina pripremljenih koncentracija ispitanih uzoraka

(I) KONCENTRACIJE	(J) KONCENTRACIJE	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
					Lower Bound	Upper Bound
1%	3%	,82143	,38293	,168	-,2349	1,8778
	5%	1,77143*	,38293	<,001	,7151	2,8278
	REF	-,84762	,38293	,148	-1,9040	,2087
3%	1%	-,82143	,38293	,168	-1,8778	,2349
	5%	,95000	,38293	,089	-,1064	2,0064
	REF	-1,66905*	,38293	,001	-2,7254	-,6127
5%	1%	-1,77143*	,38293	<,001	-2,8278	-,7151
	3%	-,95000	,38293	,089	-2,0064	,1064
	REF	-2,61905*	,38293	<,001	-3,6754	-1,5627
REF	1%	,84762	,38293	,148	-,2087	1,9040
	3%	1,66905*	,38293	,001	,6127	2,7254
	5%	2,61905*	,38293	<,001	1,5627	3,6754

\*. The mean difference is significant at the 0.05 level.



Tablica 40 prikazuje rezultate višestruke usporedbe podataka i analize post hoc Tukeyevim testom i njihove razlike između pojedinih grupa uzoraka različitih pripremljenih koncentracija vodenih otopina. Rezultati variraju u rasponu 0,001 – 0,168 razine značajnosti, standardne pogreške (odstupanje svakog pojedinačnog rezultata od njihove aritmetičke sredine) su iznosile 0,38 za sve uzorke, razlika aritmetičkih sredina je bila u rasponu -2,61 – 2,61 za vrijednost topline izgaranja. U okviru dobivenih rezultata višestruke usporedbe parova, parametri topline izgaranja se uglavnom statistički međusobno razlikuju na razini pouzdanosti od 95 %, osim kada se radi o rezultatima dobivenim za 1 % i 3 % otopinu u odnosu na referentni netretirani uzorak. Dobivena analiza u vidu topline izgaranja je da između određenih koncentracija vodenih otopina postoji razlika u smanjivanju topline izgaranja, ovisno o povećavanju koncentracije same otopine. Uzorci netretirani otopinom su dali najlošije rezultate, dok je 5 % koncentracija dala najbolje rezultate topline izgaranja. Prema tome zaključujemo da povećanjem koncentracije vodene otopine generalno mijenjamo vatrootporna svojstva drva, odnosno smanjujemo vrijednost topline izgaranja zavisno o impregnacijskom sredstvu i kombinaciji toga sredstva sa vrstom drva, u ovom slučaju promjena je vidljiva kod 3 % i 5 % koncentracije impregnacijskog sredstva.

Tablica 41. Statistički podatci homogenih podskupina Tukeys HSD ANOVA analize topline izgaranja

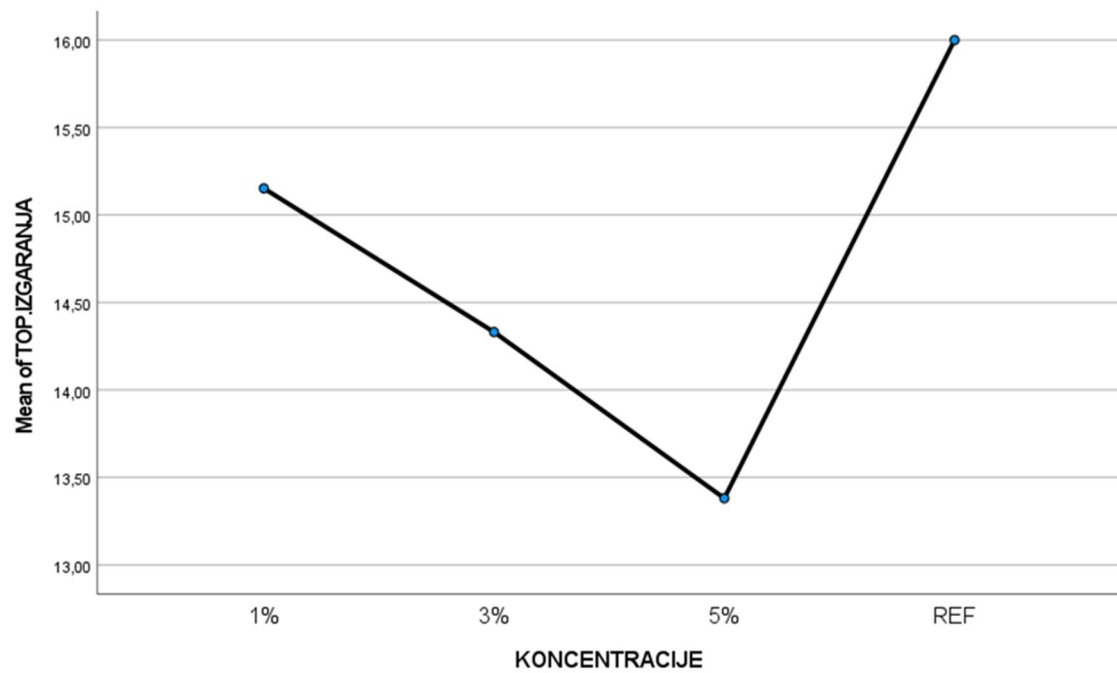
**TOP.IZGARANJA**

Tukey HSD<sup>a</sup>

KONCENTRACIJE	N	Subset for alpha = 0.05		
		1	2	3
5%	7	13,3810		
3%	7	14,3310	14,3310	
1%	7		15,1524	15,1524
REF	7			16,0000
Sig.		,089	,168	,148

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 7,000.



Slika 63. Grafički prikaz prosječnih vrijednosti topline izgaranja pripremljenih koncentracija vodenih otopina svih uzoraka u MJ/kg izmjerenih konusnim kalorimetrom



## 4. ZAKLJUČAK

Drvni materijali mogu biti tretirani spojevima koji sadrže dušik, fosfor, halogene elemente i bor kao što su amonijev fosfat, amonijev halid, borna kiselina i boraks kako bi se poboljšala otpornost na vatru i ubrzalo stvaranje karboniziranog sloja na materijalima. Usporivači gorenja korišteni u ovoj studiji su borna kiselina -  $H_3BO_3$  (BA), boraks -  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  (BX) i čisti di-amonijev hidrogen fosfat -  $(NH_4)_2HPO_4$  (D), kao i kombinacije ranije spomenutih spojeva: BA+BX, BA+D, D+BA+BX. Spojevi su pripremljeni u 3 različite koncentracije s ukupnim brojem uzoraka (63): 1 %, 3 % i 5 %.

Ispitivanjem parametara EHC, THR, topline izgaranja ispitnih uzoraka, ustanovili smo da povećanjem koncentracija pripremljenih vodenih otopine povećavamo vatrootporna svojstva, što zaključujemo iz smanjivanja parametara topline izgaranja, ukupne brzine oslobađanja topline i efektivne topline izgaranja prilikom različitih tretmana impregnacije. Što se pak tiče impregnacijskih vodenih otopina i razlika između pojedinih grupa, pretpostavka je da u većini slučajeva povećanjem koncentracije impregnacijskog sredstva povećavamo vatrootporna svojstva, odnosno smanjujemo parametre oslobađanja topline. Povećanjem koncentracije impregnacijskog sredstva uistinu povećavamo vatrootporna svojstva, odnosno smanjuje se prosječna brzina emisije topline ili ARHE. Kod rezultata HRR većinski su se impregnacijska sredstva ponašala sukladno hipotezi da porastom koncentracija opadaju parametri oslobađanja topline. Međutim, u slučaju BX i BA+BX vodenih otopina koncentracija od 3 % rezultirala je povišenim podacima HRR-a u odnosu na prethodnu, manju koncentraciju istih otopina od 1 %. Rezultati uzoraka 5 % koncentracije ranije navedenih otopina imali su podatke u skladu sa hipotezom.

Povećanje koncentracije impregnacijskog sredstva u svrhu poboljšavanja vatrootpornih svojstava drvnih materijala ima svojih prednosti i nedostataka. Jedna od prednosti su što porastom koncentracije opada oslobađanje topline prilikom izgaranja drvnih materijala. Nedostatak u ovom pogledu je da povećanjem koncentracije smanjujemo ili povećavamo vrijeme potrebno za emisiju topline prilikom izgaranja drva bukovine. Povećanje koncentracije impregnacijskog sredstva vodenih otopina poželjno je do određenih granica koncentracije, naprimjer, u ovom slučaju je najbolje rezultate dala otopina sa 3 % koncentracije dok su u drugim ispitnim parametrima uzorci sa 5 % davali najbolje rezultate. Najbolje rezultate u ovom istraživanju dala je otopina sa 3 % koncentracijom, zatim 5 %, dok su u svim slučajevima tretirani uzorci dali bolja vatrootporna svojstva u odnosu na referentni netretirani uzorak

bukovine. Statistički je dokazano da su najbolje rezultate pokazale vodene otopine BA i D u 5 % koncentracijama kao vatrozaštitna impregnacijska sredstva za drvo bukovine. Daljnja analiza nam je pokazala da 1 % vodene otopine nisu imale značajne promjene u vrijednostima parametara THR, EHC i toplina izgaranja u odnosu na referentni netretirani uzorak. Također, impregnacija sa boraksom (BX) se pokazala kao slabo vatrozaštitno sredstvo, ali ipak sa boljim svojstvima u odnosu na referentni uzorak, naravno u većim koncentracijama pripreme. Konačno, sve ispitane vodene otopine možemo koristiti kao vatrozaštitna sredstva u većim koncentracijama (3 %, 5 %) kako bi poboljšali vatrootporna svojstva drvnog materijala.

## LITERATURA

1. Abdi H., Williams L.J., (2010); Tukey's Honestly Significant Difference (HSD) Test, Encyclopedia of Research Design, 3(1), 1-5
2. Arnerić J., Protrka K., (2019); Modeli analize varijance (ANOVA), Matematičko-fizički list, 70(277), 25-32, DOI:<https://hrcak.srce.hr/file/347554>
3. Atar M., Keskin H., Korkut S., Korkut D. S. (2011); Impact of impregnation with boron compounds on combustion properties of oriental beech (*Fagus orientalis* Lipsky) and varnishes, African Journal of Biotechnology, 10(15), 2867-2874, DOI: 10.5897/AJB10.1567
4. Avgustinović R., (2016); Pepeo Biomase, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, DOI: <https://repozitorij.fkit.unizg.hr/islandora/object/fkit%3A427/datastream/PDF/view>
5. Baysal E., Altinok M., Colak M., Ozaki S. K., Toker H., (2007); Fire resistance of Douglas fir (*Pseudotsuga menziesii*) treated with borates and natural extractives, Bioresource Technology, 98, 1101-1105, DOI:10.1016/j.biortech.2006.04.023
6. Berc T., (2020); Postupci obrade i modifikacije drva s ciljem smanjenja gorivosti, Diplomski rad: Fakultet šumarstva i drvne tehnologije, DOI:<https://repozitorij.sumfak.unizg.hr/en/islandora/object/sumfak%3A2185>
7. Bjelanović A., (2011); Ponašanje drva i drvenih konstrukcija u požaru i otpornost na djelovanje požara, Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Hrvatska sveučilišna naklada.
8. Blasi C. D., Branca C., Galgano A., (2007); Flame retarding of wood by impregnation with boric acid e Pyrolysis products and char oxidation rates, Polymer Degradation and Stability, 92(5), 752-764, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab
9. Brahmia F. Z., Zsolt K., Horváth P. G., Alpár T. L., (2020); Comparative study on fire retardancy of various wood species treated with PEG 400, phosphorus, and boron compounds for use in cement-bonded wood-based products, Surfaces and Interfaces, 21, 100736, DOI:<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100736>
10. Browne F. L., (1958); Theories of the combustion of wood and its control, 19-21
11. Di Blasi C., Branca C., Galgano A., (2007); Flame retarding of wood by impregnation with boric acid e Pyrolysis products and char oxidation rates, Polymer Degradation and Stability, 92(5), 752-764, DOI:10.1016/j.polymdegradsta

12. Diniz O.L., (2010); Flame retardant for wood application; Patent Application Publication, No. 12/566,970, DOI:  
<https://patentimages.storage.googleapis.com/bf/59/77/2b453114b993fa/US20100112228A1.pdf>
13. Esch, G. J. V., (1997); Flame retardants. A general introduction, World Health Organization & International Programme for Chemical Safety. World Health Organization.
14. Fu Q., (2018); Wood Nanotechnologies for Transparency, Fire Retardancy and Liquid Separation, Doctoral dissertation, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
15. Gao M., Sun C. Y., Wang C. X., (2006); Thermal degradation of wood treated with flame retardants, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 85(3), 765–769.
16. Giudice C. A., Alfieri P. V., Canosa G., (2013); Siloxanes synthesized “in situ” by sol–gel process for fire control in wood of *Araucaria angustifolia*, *Fire Safety Journal*, 61, 348-354, DOI:  
[https://www.researchgate.net/publication/272935624\\_Siloxanes\\_synthesized\\_in\\_situ\\_by\\_solgel\\_process\\_for\\_fire\\_control\\_in\\_wood\\_of\\_Araucaria\\_angustifolia](https://www.researchgate.net/publication/272935624_Siloxanes_synthesized_in_situ_by_solgel_process_for_fire_control_in_wood_of_Araucaria_angustifolia)
17. Grexa O., Lübke H., (2001); Flammability parameters of wood tested on a cone calorimeter, *Polymer Degradation and Stability*, 74(3), 427-432,  
DOI:[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00181-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00181-1)
18. Grzeškowiak W. Ł.,(2017); Effectiveness of new wood fire retardants using a cone calorimeter, *Journal of Fire Sciences*, 35(6) 565–576, DOI: 10.1177/0734904117737464
19. Hakkarainen, T.,Mikkola, E.,Östman, B.,Tsantaridis, L.,Brumer, H.Piispanen,P.,(2005), Innovative eco-efficient high fire performance wood products for demanding applications, *Wood Technology*, DOI:  
<http://virtual.vtt.fi/virtual/innofirewood/stateoftheart/database/database.html>
20. Hietaniemi, J., (2005); A Probabilistic Approach to Wood Charring Rate, VTT Technical Research, Centre of Finland Working Papers, Espoo, 31, ISBN 951-38-6583-5,  
DOI:<http://www.vtt.fi/inf/pdf/workingpapers/2005/W31.pdf>
21. ISO 5660-1:2015. Reaction-to-fire tests — Heat release, smoke production and mass loss rate — Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement), ISO: Geneva, Switzerland, 2015.
22. Jirouš-Rajković V.,Turkulin H., Živković V., (2007); Metode poboljšanja svojstava građevnog drva, *Drvna industrija : Znanstveni časopis za pitanja drvne tehnologije*, 58(1),

- DOI: <https://hrcak.srce.hr/12812>
23. Keskin H., Ertürk N. S., Çolakoğlu M. H., Korkut S., (2013) Mechanical properties of Rowan wood impregnated with various chemical materials, *International Journal of Physical Sciences*, 8(2), 73-82, DOI: 10.5897/IJPS12.688
  24. Keskin H., Mutlu E., (2017); Impacts of Impregnation with Fire Retardant Chemicals on the MOE in Bending of Some Woods, *Journal of Polytechnic*, 20(3), 607-612.
  25. LeVan, S., (1984); Chemistry of fire retardancy, American chemical society. Chapter 14: 538-541, DOI:<http://fpl.fs.fed.us/documents/pdf1984/levan84a.pdf>
  26. LeVan, S., Winandy, J.E., (1990); Effects of fire retardant treatments on wood strength: a review, *Wood and fiber science*, 22(1), 113-117
  27. Lowden L.A., Hull T.R., (2013); Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction, *Fire Science Reviews*, 2(4), 1-19, DOI:<https://link.springer.com/article/10.1186/2193-0414-2-4>
  28. Nikolaeva M., Karki T., (2011); A Review of Fire Retardant Processes and Chemistry, with Discussion of the Case of Wood-plastic Composites, *Baltic Forestry*, 17(2), 314-326
  29. Örs Y., Atar M., Keskin H., Çolakoğlu M. H., (2006); Impacts of Impregnation with Boron Compounds on Surface Roughness of Woods and Varnished Surfaces, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102(5), 4952–4957, DOI 10.1002/app.24099
  30. Pařil P., (2016); Wood impregnation, Doctoral dissertation, Mendel University in Brno.
  31. Patel R.H., Shah M.D., Patel H.B., (2011); Synthesis and characterization of Structurally modified polyurethanes based on castor oil and phosphorus containing polyol for flame-retardant coatings, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 16(2), 107-117, DOI:<https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/1023666X.2011.541108?needAccess=true>
  32. Popescu C-M., Pfriend A., (2019); Treatments and modification to improve the reaction to fire of wood and wood based products – An overview, *Fire and Materials*, 44(1), 100–111, DOI:<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/fam.2779>
  33. Russell L.J., Marney D.C.O., Dowling V.P., Humphrey D.G., Hunt A.C., Cookson L.J., (2007); 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*, Project no: PN04
  34. Terzi E., (2018); Thermal Degradation of Particleboards Incorporated with Colemanite

- and Common Boron-based Fire Retardants, *BioResources*, 13(2), 4239-4251, DOI:[https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes\\_13\\_2\\_4239\\_Terzi\\_Thermal\\_Degradation\\_Particleboards](https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_13_2_4239_Terzi_Thermal_Degradation_Particleboards)
35. Toker H., Baysal E., Ozcifci A., Altinok M., Sonmez A., Yapici F., Altun S., (2008); An investigation on compression parallel to grain values of wood impregnated with boron compounds, *Wood research*, 53(4), 59-68
36. Uner I. H., Deveci I., Baysal E., Turkoglu T., Toker H., Peker H., (2016); Thermal analysis of oriental beech wood treated with some borates as fire retardants, *Maderas, Ciencia y tecnología*, 18(2), 293 - 304, DOI: 10.4067/S0718-221X2016005000027
37. Uner I. H., Deveci I., Baysal E., Turkoglu T., Toker H., Peker H., (2016); Thermal analysis of oriental beech wood treated with some borates as fire retardants, *Maderas, Ciencia y tecnología* 18(2), 293 - 304, DOI:10.4067/S0718-221X2016005000027
38. Uslu B., Eskitoros-Togay Ş. M., Dilsiz N., (2021); Improvement on flame retarding performance: Preparation and characterization of water-based indoor paints with addition of boric acid, *Journal of Boron*, 6 (2), 309 - 315, DOI: 10.30728/boron.865316
39. Užar, J.,(2013); Drvo – Materijal u suglasnosti s prirodom; *Tehcnical journal*, 7(3), 258-262, DOI:<https://hrcak.srce.hr/109570>
40. Vargun E., Baysal E., Turkoglu T., Yuksel M., Toker H., (2019); Thermal degradation of oriental beech wood impregnated with different inorganic salts, *Maderas, Ciencia y Tecnologia*, 21(2), 163-170, DOI:[https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0718-221X2019000200163](https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-221X2019000200163)
41. Wang K., Wang S., Meng D., Chen D., Mu C., Li H., Sun J., Gu X., Zhang S., (2021); A facile preparation of environmentally-benign and flame retardant coating on wood by comprising polysilicate and boric acid, *Cellulose*, 28 (18), 11551–11566, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04238-2>
42. Wang Q., Li J., Winandy J. E., (2004); Chemical mechanism of fire retardance of boric acid on wood, *Wood Science and technology*, 38(5), 375-379.
43. Wen, M., Sun, Y., Shi, J., Park, H., (2018), Changes in physical properties of Sugi, Hinoki, and Korean Pine Wood after Fire- retardant Treatment, *BioResources*, 13(1), 764-775
44. White R. H., Sumathipala K., (2013); Cone calorimeter tests of wood composite; *Proceedings of the Fire and Materials, Conference held at the Hyatt Hotel Fisherman's Wharf Hotel, San Francisco, California, USA*, 401-412

45. White, R.H.,Dietenberger, M.A.,(1999): Fire Safety, Chapter 17, Wood Handbook: Wood as an Engineering Material, Forest Products Laboratory, USDA Forest Service, US Department of Agriculture, Madison, DOI:  
<http://www.fpl.fs.fed.us/documents/pdf2001/white01a.pdf>
46. Xiong X., Niu Y., Zhou Z., Ren J., (2020); Development and Application of a New Flame-Retardant Adhesive, *Polymers*, 12(9), 2007, DOI:10.3390/polym12092007
47. Xu Q., Chen L., Harries K.A., Zhang F., Liu Q., Feng J., (2015); Combustion and charring properties of five common constructional wood species from cone calorimeter tests, *Construction and Building Materials*, 96, 416-427,  
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.062>
48. Yalinkili M. K., Imamura Y., Takahashi M., Demirci Z., (1998); Effect of boron addition to adhesive and/or surface coating on fire-retardant properties of particleboard, *Wood and Fiber*, 30(4), 348-359.
49. Yue K., Chen Z.,Lu W., Liu W.,(2017); Evaluating the mechanical and fire-resistance properties of modified fast-growing Chinese fir timber with boric-phenol-formaldehyde resin, *Construction and Building Meterial*, 154, 956-962,  
DOI:[https://www.researchgate.net/publication/319083021\\_Evaluating\\_the\\_mechanical\\_and\\_fire-resistance\\_properties\\_of\\_modified\\_fast-growing\\_Chinese\\_fir\\_timber\\_with\\_boric-phenol-formaldehyde\\_resin](https://www.researchgate.net/publication/319083021_Evaluating_the_mechanical_and_fire-resistance_properties_of_modified_fast-growing_Chinese_fir_timber_with_boric-phenol-formaldehyde_resin)
50. Yuksel M., Baysal E., Toker H., Simsek H., (2014); Combustion characteristics of oriental beech wood impregnated with commonly used borates, *Wood Research*, 59(1), 39-50.
51. Zanić L., (2018); Otpornost građevnog drva na djelovanje požara, Diplomski rad: Fakultet šumarstva i drvne tehnologije, DOI:  
<https://zir.nsk.hr/islandora/object/sumfak%3A1300>

## POPIS TABLICA:

Tablica 1. Temperaturni rasponi pirolize i izgaranja drva (Lowden i Hull, 2013, naведено u Berc, 2017)

Tablica 2. Reaktivni i aditivni usporivači gorenja drva (Marney i sur., 2005., navedeno u Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009.)

Tablica 3. Sredstva za promjenu tijeka pirolize drva (Hakkarainen i sur., 2005, navedeno u Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009)

Tablica 4. Mjerenje gustoće ispitnih uzoraka prije i nakon impregnacijskog procesa

- Tablica 5. Mjerenje volumena ispitnih uzoraka prije i nakon impregnacijskog procesa
- Tablica 6. Mjerenje mase ispitnih uzoraka prije i nakon impregnacijskog procesa
- Tablica 7. Mjerenje retencije ispitnih uzoraka nakon impregnacijskog procesa i sadržaja vodene otopine prije ispitivanja vatrootpornosti
- Tablica 8. Mjerenje mase ispitnih uzoraka prije i nakon impregnacijskog procesa, tijekom kondicioniranja i prije ispitivanja vatrootpornosti
- Tablica 9. Mjerenje vatrootpornih svojstava ispitnih uzoraka 1% koncentracije pomoću konusnog kalorimetra
- Tablica 10. Mjerenje vatrootpornih svojstava ispitnih uzoraka 3% koncentracije pomoću konusnog kalorimetra
- Tablica 11. Mjerenje vatrootpornih svojstava ispitnih uzoraka 5% koncentracije pomoću konusnog kalorimetra
- Tablica 12. Izračun deskriptivnih vrijednosti THR-a određenih vodenih otopina ispitanih uzoraka
- Tablica 13. Test homogenosti varijanci vrijednosti THR-a određenih vodenih otopina ispitanih uzoraka
- Tablica 14. Statistički podatci ANOVA analize THR-a određenih vodenih otopina ispitanih uzoraka
- Tablica 15. Statistički podatci Tukeys HSD ANOVA analize THR-a, međusobna korelacija i usporedba određenih vodenih otopina ispitanih uzoraka
- Tablica 16. Statistički podatci homogenih podskupina Tukeys HSD ANOVA analize THR-a
- Tablica 17. Izračun deskriptivnih vrijednosti THR-a pripremljenih koncentracija vodenih otopina ispitanih uzoraka
- Tablica 18. Test homogenosti varijanci vrijednosti THR-a pripremljenih koncentracija vodenih otopina ispitanih uzoraka
- Tablica 19. Statistički podatci ANOVA analize THR-a pripremljenih koncentracija vodenih otopina ispitanih uzoraka
- Tablica 20. Statistički podatci Tukeys HSD ANOVA analize THR-a, međusobna korelacija i usporedba pripremljenih koncentracija vodenih otopina ispitanih uzoraka
- Tablica 21. Statistički podatci homogenih podskupina Tukeys HSD ANOVA analize THR-a
- Tablica 22. Izračun deskriptivnih vrijednosti EHC-a pripremljenih koncentracija vodenih otopina ispitanih uzoraka
- Tablica 23. Test homogenosti varijanci vrijednosti EHC-a pripremljenih koncentracija vodenih



otopina ispitanih uzoraka

Tablica 24. Statistički podatci ANOVA analize EHC-a pripremljenih koncentracija vodenih otopina ispitanih uzoraka

Tablica 25. Statistički podatci Tukeys HSD ANOVA analize EHC-a, međusobna korelacija i usporedba pripremljenih koncentracija vodenih otopina ispitanih uzoraka

Tablica 26. Statistički podatci homogenih podskupina Tukeys HSD ANOVA analize EHC-a

Tablica 27. Izračun deskriptivnih vrijednosti EHC-a određenih vodenih otopina ispitanih uzoraka

Tablica 28. Test homogenosti varijanci vrijednosti EHC-a određenih vodenih otopina ispitanih uzoraka

Tablica 29. Statistički podatci ANOVA analize EHC-a određenih vodenih otopina ispitanih uzoraka

Tablica 30. Statistički podatci Tukeys HSD ANOVA analize EHC-a, međusobna korelacija i usporedba određenih vodenih otopina ispitanih uzoraka

Tablica 31. Statistički podatci homogenih podskupina Tukeys HSD ANOVA analize EHC-a

Tablica 32. Izračun deskriptivnih vrijednosti topline izgaranja određenih vodenih otopina ispitanih uzoraka

Tablica 33. Test homogenosti varijanci vrijednosti topline izgaranja određenih vodenih otopina ispitanih uzoraka

Tablica 34. Statistički podatci ANOVA analize topline izgaranja određenih vodenih otopina ispitanih uzoraka

Tablica 35. Statistički podatci Tukeys HSD ANOVA analize topline izgaranja, međusobna korelacija i usporedba određenih vodenih otopina ispitanih uzoraka

Tablica 36. Statistički podatci homogenih podskupina Tukeys HSD ANOVA analize topline izgaranja

Tablica 37. Izračun deskriptivnih vrijednosti topline izgaranja pripremljenih koncentracija vodenih otopina ispitanih uzoraka

Tablica 38. Test homogenosti varijanci vrijednosti topline izgaranja pripremljenih koncentracija vodenih otopina ispitanih uzoraka

Tablica 39. Statistički podatci ANOVA analize topline izgaranja pripremljenih koncentracija vodenih otopina ispitanih uzoraka

Tablica 40. Statistički podatci Tukeys HSD ANOVA analize topline izgaranja, međusobna korelacija i usporedba vodenih otopina pripremljenih koncentracija ispitanih uzoraka

Tablica 41. Statistički podatci homogenih podskupina Tukeys HSD ANOVA analize topline izgaranja

SLIKE URL-ovi:

Slika 1. Ciklus gorenja drva (Avgustinović, 2016)

Slika 2. Ciklus gorenja drva (Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009)

Slika 3. Zapaljivanje površine drva (<https://www.anovabois.com/gb/content/79-shou-sugi-ban-how-burn-wood-yourself-on-creations>)

Slika 4. Prikaz ciklusa širenja požara i parametara zapaljenja (<https://www.mdpi.com/2073-4360/13/4/540>)

Slika 5. Prikaz pougljenog sloja drva nastao pri požaru (<https://nastava.info/zgrada/renoviranje-i-dorada/kako-poveati-trajnost-drvenih-zgrada.html>)

Slika 6. Način djelovanja materijala za usporavanje gorenja (Lowden i Hull, 2013., nevedeno u Berc, 2017.)

Slika 7. Primjer konusnog kalorimetra (<https://www.nist.gov/laboratories/tools-instruments/cone-calorimeter>)

Slika 8. Uzorci bukve za ispitivanje vatrootpornosti prije i nakon ispitivanja na konusnom kalorimetru

Slika 9. Tipična krivulja brzine oslobađanja topline dobivena mjerenjem konusnim kalorimetrom na uzorku bjeljike neobrađene borovine (Lowden i Hull, 2013)

Slika 10. Uzorci bukve za ispitivanje vatrootpornosti prije procesa impregnacije

Slika 11. Uzorci bukve za ispitivanje vatrootpornosti nakon procesa impregnacije

Slika 12. Kemijske komponente pripremljene kao vodene otopine za ispitivanje vatrootpornosti nakon procesa impregnacije

Slika 13. Priprema vodenih otopina impregnacijskog sredstva

Slika 14. Kemijske komponente pripremljene kao vodene otopine u svrhu impregniranja ispitnih uzoraka za ispitivanje vatrootpornosti, tijekom i nakon procesa impregnacije

Slika 15. Kemijske komponente pripremljene kao vodene otopine u svrhu impregniranja ispitnih uzoraka za ispitivanje vatrootpornosti, tijekom i nakon procesa impregnacije i prikaz proces kapanja

Slika 16. Konusni kalorimetar korišten za potrebe ovog ispitivanja (Clasic-stroj za ispitivanje)

Slika 17. Grafički prikaz promjene gustoće ispitnih uzoraka u postotcima

Slika 18. Grafički prikaz promjene volumena ispitnih uzoraka u postotcima

Slika 19. Grafički prikaz promjene mase ispitnih uzoraka u postotcima

Slika 20. Grafički prikaz retencije ispitnih uzoraka u Kg/m<sup>3</sup>

Slika 21. Grafički prikaz sadržaja vodene otopine ispitnih uzoraka u postotcima

Slika 22. Grafički prikaz promjene u masi tijekom procesa impregnacije i kondicioniranja ispitnih uzoraka izražen u gramima

Slika 23. Grafički prikaz trend grafikona vrijednosti EHC-a, THR-a i topline izgaranja

Slika 24. Grafički prikaz koncentracije kisika za vrijeme ispitivanja uzoraka sa 1% koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 25. Grafički prikaz koncentracije kisika za vrijeme ispitivanja uzoraka sa 3% koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 26. Grafički prikaz koncentracije kisika za vrijeme ispitivanja uzoraka sa 5% koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 27. Grafički prikaz koncentracije kisika za vrijeme ispitivanja svih uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 28. Grafički prikaz gubitka mase za vrijeme ispitivanja uzoraka s 1% koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 29. Grafički prikaz gubitka mase za vrijeme ispitivanja uzoraka s 3% koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 30. Grafički prikaz gubitka mase za vrijeme ispitivanja uzoraka s 5% koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 31. Grafički prikaz gubitka mase za vrijeme ispitivanja uzoraka s 5% koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 32. Grafički prikaz koncentracije CO<sub>2</sub> za vrijeme ispitivanja uzoraka s 1% koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 33. Grafički prikaz koncentracije CO<sub>2</sub> za vrijeme ispitivanja uzoraka s 3% koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 34. Grafički prikaz koncentracije CO<sub>2</sub> za vrijeme ispitivanja uzoraka s 5% koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 35. Grafički prikaz koncentracije CO<sub>2</sub> za vrijeme ispitivanja svih uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 36. Grafički prikaz iznosa ARHE (prosječna brzina emisije topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja BA uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 37. Grafički prikaz iznosa ARHE (prosječna brzina emisije topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja BX uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 38. Grafički prikaz iznosa ARHE (prosječna brzina emisije topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja D uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 39. Grafički prikaz iznosa ARHE (prosječna brzina emisije topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja BA+BX uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 40. Grafički prikaz iznosa ARHE (prosječna brzina emisije topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja BA+D uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 41. Grafički prikaz iznosa ARHE (prosječna brzina emisije topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja BX+D uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 42. Grafički prikaz iznosa ARHE (prosječna brzina emisije topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja BA+BX+D uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 43. Grafički prikaz iznosa ARHE (prosječna brzina emisije topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja uzoraka s 1% koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 44. Grafički prikaz iznosa ARHE (prosječna brzina emisije topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja uzoraka s 3% koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 45. Grafički prikaz iznosa ARHE (prosječna brzina emisije topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja uzoraka s 5% koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 46. Grafički prikaz svih uzoraka iznosa ARHE (prosječna brzina emisije topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 47. Grafički prikaz iznosa HRR (brzina oslobađanja topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja BA uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 48. Grafički prikaz iznosa HRR (brzina oslobađanja topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja BX uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 49. Grafički prikaz iznosa HRR (brzina oslobađanja topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja D uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 50. Grafički prikaz iznosa HRR (brzina oslobađanja topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja BA+BX uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 51. Grafički prikaz iznosa HRR (brzina oslobađanja topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja BA+D uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 52. Grafički prikaz iznosa HRR (brzina oslobađanja topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja BX+D uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 53. Grafički prikaz iznosa HRR (brzina oslobađanja topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme

ispitivanja BA+BX+D uzoraka izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 54. Grafički prikaz iznosa HRR (brzina oslobađanja topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja uzoraka s 1% koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 55. Grafički prikaz iznosa HRR (brzina oslobađanja topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja uzoraka s 3% koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 56. Grafički prikaz iznosa HRR (brzina oslobađanja topline) u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja uzoraka s 5% koncentracijom izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 57. Grafički prikaz iznosa HRR (brzina oslobađanja topline) svih uzoraka u kW/m<sup>2</sup> za vrijeme ispitivanja izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 58. Grafički prikaz prosječnih vrijednosti THR-a svih uzoraka u MJ/m<sup>2</sup> izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 59. Grafički prikaz prosječnih vrijednosti THR-a pripremljenih koncentracija vodenih otopina svih uzoraka u MJ/m<sup>2</sup> izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 60. Grafički prikaz prosječnih vrijednosti EHC-a pripremljenih koncentracija vodenih otopina svih uzoraka u MJ/kg izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 61. Grafički prikaz prosječnih vrijednosti EHC-a određenih vodenih otopina svih uzoraka u MJ/kg izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 62. Grafički prikaz prosječnih vrijednosti topline izgaranja određenih vodenih otopina svih uzoraka u MJ/kg izmjerenih konusnim kalorimetrom

Slika 63. Grafički prikaz prosječnih vrijednosti topline izgaranja pripremljenih koncentracija vodenih otopina svih uzoraka u MJ/kg izmjerenih konusnim kalorimetrom