

Change in mass loss of thermally loaded spruce wood due to its flame retardant treatment

Zmena úbytku hmotnosti termicky zat'áženého smrekového dreva vplyvom jeho ošetrenia retardérom horenia

Iveta Mitterova^{1,*}, Robert Racsko²

¹ Technical University in Zvolen, Faculty of Wood Sciences and Technology, Department of Fire Protection, T. G. Masaryka 24, 960 01 Zvolen, Slovakia; iveta.mitterova@tuzvo.sk

² Technical University in Zvolen, T. G. Masaryka 24, 960 01 Zvolen, Slovakia; racsko@is.tuzvo.sk

* Corresponding author: iveta.mitterova@tuzvo.sk

Original scientific paper

Received: July 08, 2019; Accepted: July 29, 2019; Published: December 31, 2019

Abstract

Wood is a hundred-year proven building material with positive physical and mechanical properties, long life and high aesthetic standards. It is an ecological and at the same time the only "growing" building material. As its weakness is its flammability, the issue of wood fire protection is one of the key areas of its research. The paper generally deals with forms of wood protection against its degradation factors (biotic and abiotic). Briefly, there are presented methods of structural, physical, chemical modification, treatment, used for its protection. Particular attention is paid to fire protection and the mechanism of action of protective (retardant) substances. An important part of the paper is the introduction of results of experimental work, which were focused on the study of the effect of concentrations (100%, 75% and 50%) and layers number of selected fire-retardant PLAMOR OK V2026 coating on sample mass loss. The individual concentrations were applied in one or two layers. The results pointed out the 2-layer coating with 75% concentration of flame retardant to be a good choice for customers, for both applicability and efficiency.

Keywords: spruce wood, flame retardant, fire-resistant coating; mass loss; time to self-ignition

1 Introduction

Wood is a material that has an irreplaceable place in the building industry and is still an increasingly used building element today.

The phenomenon of wood architecture in many European countries does not only mean a return to traditions and to original values. Wood is also positively perceived thanks to its excellent mechanical properties, thermal properties and overall low energy balance. It is easy to work and bondable, which, in conjunction with previous features, predetermines wood for the construction of economical and energy efficient buildings [1, 6].

1 Úvod

Drevo je materiál, ktorý má v stavebníctve nezastupiteľné miesto a aj dnes je čoraz častejšie využívaným stavebným prvkom.

Fenoménn drevnej architektúry v mnohých krajinách Európy neznamena len návrat k tradíciám a k pôvodným hodnotám. Drevo je pozitívne vnímané aj vďaka vynikajúcim mechanickým vlastnostiam, tepelno-technickým vlastnostiam a celkovo nízkej energetickej bilancii. Je ľahko opracovateľné a spájateľné, čo v spojení s predchádzajúcimi vlastnosťami predurčuje drevo na stavbu ekonomických a energeticky úsporných budov [1, 6].

Wood as a natural material is composed of three basic organic polymers - cellulose, hemicelluloses and lignin, that are more or less prone to damage by abiotic factors (UV radiation, water, sun, oxygen), biological pests (fungi), insects, bacteria) and degradation processes at higher temperatures - fire. That is the reason why its fire protection is considered to be required [2, 3].

Presently, wood protection can be implemented with a set of measures that can be combined in practice. According to Reinprecht [3], the basic principles of wood protection include: *structural protection* (e.g. using more durable wood species), *physical protection* (e.g. by sterilizing wood by radioactive or UV radiation), *chemical protection* (substances with biocidal, UV-sorption, hydrophobic, flame retardant and other directional effects), *modification protection* (thermal, chemical and enzymatic treatment of hemicelluloses, cellulose, lignin and / or extractive substances in wood cells), *fire protection* (most often chemical flame retardants).

The flame retardants can be characterized as substances that suppress various reaction events in the thermal load induced material [4].

They slow the thermal decomposition and burning of wood in various ways [3, 5]:

- Prevent oxygen from entering the wood surface.
- Insulate the wood substance from the heat source by forming a solid insulating layer (e.g. carbonated foam) or charcoal.
- Dilute the pyrolysis gases - dilution of combustible gases generated during thermal decomposition of wood with non-combustible gases.
- Reduce the oxygen concentration - in the active wood pyrolysis zone by chemical reaction with oxygen.
- Activate endothermic reactions - especially dehydration reactions in cellulose and hemicelluloses, releasing water molecules while supporting the formation of charcoal and, on the contrary, suppressing the formation of combustible gases.
- Prevent carbon oxidation in the charcoal layer to carbon dioxide - preventing charcoal.

Drevo ako prírodný materiál je zložený z troch základných organických polymérov – celulózy, hemicelulózu a lignínu, ktoré sú viac alebo menej náchylné na poškodenie abiotickými vplyvmi (UV žiarenie, voda, slnko, kyslík), biologickými škodcami (huby, hmyz, baktérie) a degradačnými procesmi pri pôsobení vyšších teplôt – ohňa. Vzhľadom k uvedenému, nevyhnutnou požiadavkou je jeho ochrana [2, 3].

V súčasnosti možno ochranu dreva realizovať súborom opatrení, ktoré sa v praxi dajú vzájomne kombinovať. Podľa Reinprechta [3], medzi základné princípy ochrany dreva patrí: konštrukčná ochrana (použitím trvanlivejších druhov dreva), fyzikálna ochrana (napr. sterilizáciou dreva rádioaktívnym alebo UV žiarením), chemická ochrana (látkami s biocídnym, UV-sorpčným, hydrofobizačným, ohňovzdorným a iným smerovým účinkom), modifikačná ochrana (termické, chemické a enzymatické úpravy hemicelulózu, celulózu, lignínu a/alebo extraktívnych látok v bunkách dreva), protipožiarna ochrana (najčastejšie chemickými látkami – retardérmami horenia).

Retardéry horenia môžeme charakterizovať ako látky potláčajúce rôzne reakčné deje v materiáli vyvolané tepelnou záťažou [4].

Čo sa týka dreva spomaľujú jeho termický rozklad a horenie rôznymi spôsobmi [3, 5]:

- zabraňujú prístupu kyslíka k povrchu dreva
- tepelne izolujú drevnú substanciu od tepelného zdroja – vytváraním tuhej izolačnej vrstvy (napr. skarbonizovanej peny) alebo drevného uhlia,
- riedením pyrolýznych plynov – riedenie horľavých plynov vznikajúcich počas termického rozkladu dreva plynmi nehorľavými,
- znižovaním koncentrácie kyslíka – v zóne aktívnej pyrolýzy dreva formou chemickej reakcie s kyslíkom,
- aktivizujú endotermické reakcie – predovšetkým dehydratačné reakcie v celulóze a hemicelulózach za uvoľňovania molekúl vody a za súčasnej podpory tvorby drevného uhlia a naopak potlačania tvorby horľavých plynov,
- bránia oxidácii uhlíka vo vrstve drevného uhlia na oxid uhličitý – bránia žeraveniu drevného uhlia.

In particular, aqueous flame retardant systems are used, either as concentrated solutions of suitable inorganic salts (ammonium phosphates, ammonium sulphates, ammonium chlorides, boric acid, chlorides: magnesium, calcium, zinc, etc.) or as aqueous dispersions of suitable polymers with the addition of retardant and foaming agents (intumescent coatings) [1, 3].

In terms of the protection technology used, we can talk about protection systems based on wet technology (plastering, spraying, coating), dry technology (tiling) or coating systems [6]. Practical techniques for wood flame retardation include: pressure impregnation, surface treatments, and addition of a fire retardant during manufacturing process, and other flame/fire retardant treatment methods (e.g. nanocomposite systems, or chemo-enzymatic method for modifying cellulose materials [4].

There are further introduced several current works which focus on flame retardancy of wood and its testing.

Bogdanova, Kobets and Kirlitsa [7] studied the factors exerting a significant influence on the termination of the combustion of natural materials (wood and peat) with the use of synthetic nitrogen- and phosphorus-containing fire retardants with different efficiencies. With the use of a mathematical experimental design method, it was confirmed that the inhibition of gas-phase radical processes by volatile nitrogen-containing products is the predominant process of combustion suppression. It was found that the synergism of the nitrogen-phosphorus flame retardants is determined by their complex action: phosphorus mainly enters organomineral structures in the condensed phase, and nitrogen inhibits reactions in a gas phase.

He et al. [8] studied the poplar samples, which were impregnated with ammonium polyphosphate fire retardant at various pressures and durations after they were pretreated with microwave heating. The effects of the pressure and duration on the flame-retardation and smoke-suppression properties were investigated with cone calorimeter analysis. The peak heat release rate (pk-HRR), total heat release (THR), and total smoke

Uplatňujú sa predovšetkým vodné systémy retardérov horenia, buď ako koncentrované roztoky vhodných anorganických solí (fosforečnany amónne, sírany amónne, chloridy amónne, kyselina boritá, chloridy: horečnatý, vápenatý, zinočnatý a pod.) alebo ako vodné disperzie vhodných polymérov s prídavkom retardačných a penotvorných zložiek (intumescentné náterové látky) [1, 3].

Z hľadiska použitej technológie ochrany môžeme hovoriť o systémoch ochrany na báze mokrej technológie (omietky, nástreky, obetónovanie), suchej technológie (obklady) alebo náterovými systémami [6]. Medzi praktické postupy retardácie horenia dreva patria: tlaková impregnácia, povrchové úpravy, pridanie retardéra horenia počas výrobného procesu a iné spôsoby spracovania retardujúce plameň/horenie (napr. nanokompozitné systémy alebo chemo-enzymatický spôsob modifikácie celulóзовých materiálov [4].

Ďalej uvádzame niekoľko aktuálnych prác zameraných na retardáciu horenia dreva a jeho testovanie.

Bogdanova, Kobets a Kirlitsa [7] skúmali faktory, ktoré majú významný vplyv na ukončenie horenia prírodných materiálov (drevo a rašelina) s použitím syntetických retardérov horenia s obsahom dusíka a fosforu s rôznou účinnosťou. Použitím metódy matematického návrhu experimentu sa potvrdilo, že inhibícia radikálových procesov v plynnej fáze prchavými produktmi obsahujúcimi dusík je prevládajúcim procesom pri potlačaní horenia. Zistilo sa, že synergický účinok dusíka a fosforu je určený ich komplexným pôsobením: fosfor vstupuje hlavne do organominerálnych štruktúr v kondenzovanej fáze a dusík inhibuje reakcie v plynnej fáze.

He et al. [8] študovali vzorky topoľa, ktoré boli impregnované retardérom horenia – polyfosforečnanom amónnym pri rôznych tlakoch a trvaní po ich predúprave mikrovlnným ohrevom. Účinky tlaku a času pôsobenia na vlastnosti retardácie horenia a potlačenie dymu sa skúmali analýzou kónického kalorimetra. Maximálna rýchlosť uvoľňovania tepla (pk-HRR), celkové uvoľnené teplo (THR) a celkové množstvo produktov horenia (TSP) modifikovaných

product (TSP) of treated woods were compared for samples of pretreated and untreated with microwave. After the impregnation, the poplar wood showed the significant improvement in its fire resistance. Compared with non-impregnation wood, the pk-HRR, THR, and TSP of wood impregnated with ammonium polyphosphate at pressure of 0.4MPa and duration of 10 min were 48.29%, 35.58%, and 68.64% less, respectively. The pk-HRR, THR, and TSP of microwave pretreated wood was 15.89%, 5.69%, and 13.59% less than those without microwave pretreated sample. They stated that the microwave pretreatment of wood can increase fire retardant effectiveness of ammonium polyphosphate-impregnated wood.

Merk, Chanana and Gaan [9] studied the precipitation of CaCO_3 mineral in Norway spruce and European beech wood by alternating impregnation with aqueous and alcoholic electrolyte solutions. Microstructural imaging by SEM and confocal Raman microscopy showed the distribution of calcite and vaterite as two CaCO_3 polymorphs, which were deposited deep inside the cellular structure of the wood. The confined microenvironment of the wood cell wall seemed to favor a formation of vaterite, as visible by XRD and Raman spectroscopy. In view of a practical application, they stated that the mineralization of wood opens ways for sustainable wood-based hybrid materials with a significantly improved fire resistance. Beyond that, this versatile solute-exchange approach provides an opportunity for the incorporation of a broad range of different mineral phases into wood for novel material property combinations.

Gasparik et al. [10] focused flammability characteristics of thermally modified oak wood treated with a fire retardant. The flammability characteristics were determined for oak wood (*Quercus robur* L.), which was thermally modified at 160, 180, and 210 °C. Subsequently, the thermally modified and unmodified wood was treated with a fire retardant. The effect of the thermal modification (TM) and fire-retardant treatment (FRT) on the weight loss (WL), burning rate (BR), maximum burning rate (MBR), and time to reach the maximum burning rate (TRMBR) drevín boli porovnané so vzorkami

predupravenými a neupravenými mikrovlnným ohrevom. Po impregnácii vykazovalo topoľové drevo výrazné zlepšenie termickej odolnosti. V porovnaní s drevom bez impregnácie, pk-HRR, THR a TSP dreva impregnovaného polyfosforečnanom amónnym pri tlaku 0,4 MPa a trvaní 10 minút boli o 48,29%, 35,58% a 68,64% nižšie. Hodnoty pk-HRR, THR a TSP dreva predupraveného mikrovlnným ohrevom boli o 15,89%, 5,69% a o 13,59% nižšie ako hodnoty vzoriek neupravených mikrovlnným ohrevom. Autori uvádzajú, že predúprava dreva mikrovlnným ohrevom môže zvýšiť účinnosť samozhášania dreva impregnovaného polyfosfátom amónnym.

Merk, Chanana a Gaan [9] študovali zrážanie minerálu CaCO_3 v smreku obyčajnom a buku lesnom striedavým impregnovaním vodným a alkoholovým elektrolytovým roztokom. Mikroštruktúralne zobrazovanie pomocou SEM a konfokálnej Ramanovej mikroskopie ukázalo distribúciu kalcitu a vateritu ako dvoch polymorfov CaCO_3 , ktoré boli uložené hlboko v bunkovej štruktúre dreva. Zdá sa, že uzavreté mikroprostredie steny drevených buniek podporuje tvorbu vateritu, čo je zrejme z XRD a Ramanovej spektroskopie. S ohľadom na praktické uplatnenie autori uviedli, že mineralizácia dreva otvára cestu pre trvalo udržateľné hybridné materiály na báze dreva s výrazne zlepšenou požiarnou odolnosťou. Okrem toho tento postup výmeny rozpustných látok dáva možnosti na začlenenie širokej škály rôznych minerálnych fáz do dreva za účelom získania nových kombinácií materiálových vlastností.

Gasparik et al. [10] sa zamerali na štúdium charakteristík horľavosti tepelne modifikovaného dubového dreva ošetreného retardérom horenia. Charakteristiky horľavosti boli stanovené pre dubové drevo (*Quercus robur* L.), ktoré bolo tepelne modifikované pri 160, 180 a 210 °C. Následne bolo tepelne modifikované a nemodifikované drevo ošetrené retardérom horenia. Vyhodnotený bol vplyv tepelnej modifikácie (TM) a ošetrenia retardérom horenia (FRT) na úbytok hmotnosti (WL), rýchlosť horenia (BR), maximálnu rýchlosť horenia (MBR) a čas na dosiahnutie maximálnej rýchlosti horenia (TRMBR).

were evaluated. The FRT had an expected positive effect on all the flammability characteristics, where the WL, BR, and MBR decreased, and the TRMBR increased. The TM temperature did not have a clear effect. As the TM temperature increased, the WL and BR decreased. The highest differences were found at 160 and 180 °C. As the TM temperature increased for the wood without the FRT, the TRMBR decreased. During the burning of the thermally modified wood with the FRT, the trend was the exact opposite.

Grzeskowiak [11] studied effectiveness of new wood fire retardants using a cone calorimeter. Analysis was conducted for two preparations, A1 containing guanidine carbonate and A2 with urea, in accordance with the standard ISO 5660-1 and nonstandard method using Mini Fire Tube. Samples of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood were protected using the above-mentioned mixtures applied under vacuum. Recorded results for pine wood impregnated with the tested preparations at a concentration of 15% showed that they have high fire-retardant effectiveness at the intensity of the radiant heat of 35kW/m². An increase in the number of nitrogen atoms in the preparation provides greater fire-retardant effectiveness of the agent.

He et al. [12] used the silica sol (SiO₂ sol) and K₂CO₃ as flame retardants for wood. The synergistic effect of SiO₂ sol and K₂CO₃ on the flame retardancy, leaching resistance, and thermal properties of wood was investigated. The limiting oxygen index results revealed a significant improvement in the flame retardancy and leaching resistance of the wood sample treated with K₂CO₃ and SiO₂ sol using the double bath technique. The thermal analysis results showed that the synergistic effect of K₂CO₃ and the SiO₂ sol effectively prolonged the degradation of the wood sample during the charring stage and improved the stability of the char residue. The thermogravimetry-mass spectrometry analysis and scanning electron microscopy results showed that K₂CO₃ catalysed the degradation reaction of the wood sample at lower temperatures resulting in an increase in the water and carbon dioxide output, and the SiO₂ sol formed a compact and melted barrier on the surface of the char residue, which hindered the

FRT mal očakávaný pozitívny účinok na všetky charakteristiky horľavosti, kde WL, BR a MBR klesali a TRMBR rástol. Teplota TM nemala jasný účinok. Keď sa teplota TM zvýšila, WL a BR sa znížili. Najvyššie rozdiely boli zistené pri 160 a 180 °C. Keď sa teplota TM zvýšila pri dreve bez FRT, TRMBR sa znížil. Počas spaľovania tepelne upraveného dreva s FRT bol tento trend presným opakom.

Grzeskowiak [11] študoval účinnosť nových retardérov horenia dreva pomocou kónického kalorimetra. Analýza sa uskutočnila pre dva prípravky, A1 obsahujúci guanidínkarbonát a A2 s močovinou, a to v súlade s normou ISO 5660-1 a s nenormovou metódou s použitím Mini Fire Tube. Vzorok dreva borovice lesnej (*Pinus sylvestris* L.) boli ošetrené vyššie uvedenými zmesami aplikovanými vo vákuu. Výsledky testov borovicového dreva impreg-novaného uvedenými prípravkami v koncentracii 15% ukázali, že uvedené prípravky majú vysokú účinnosť spomaľujúcu horenie pri intenzite sálavého tepla 35 kW/m². Zvýšenie počtu atómov dusíka v prípravku poskytuje vyššiu účinnosť látky retardujúcej horenie.

He et al. [12] použili roztok oxidu kremičitého (SiO₂) a K₂CO₃, ako látky retardujúce horenie dreva. Skúmaný bol synergický účinok SiO₂ roztoku a K₂CO₃ na retardáciu horenia, odolnosť proti vylúhovaniu a tepelné vlastnosti dreva. Výsledky limitného kyslíkového čísla poukázali na významné zlepšenie odolnosti voči horeniu a vylúhovaniu drevnej vzorky ošetrenej K₂CO₃ a SiO₂ s použitím techniky dvojitého kúpeľa. Výsledky tepelnej analýzy ukázali, že synergický účinok K₂CO₃ a roztoku SiO₂ účinne predĺžil degradáciu vzorky dreva počas štádia zuhoľnatenia a zlepšil stabilitu zuhoľnatého zvyšku. Výsledky termogravimetrickej hmotnostnej spektrometrie a skenovacej elektrónovej mikroskopie ukázali, že K₂CO₃ katalyzuje degradačnú reakciu vzorky dreva pri nižších teplotách, čo vedie k zvýšeniu uvoľňovania vody a oxidu uhličitého a roztok oxidu siričitého vytvára na povrchu kompaktnú a roztavenú bariéru, ktorá bráni prenosu tepla a horľavých plynov v kondenzovanej fáze. Kombinácia K₂CO₃ a SiO₂ roztoku sa teda ukázala ako sľubný systém retardujúci horenie dreva.

transfer of heat and combustible gases in the condensed phase. Thus, the combination of K_2CO_3 and SiO_2 sol they proved to be a promising flame-retardant system for wood.

Mitterova, Zachar and Majlingova [13] focused the assessment of the chemical substance with fireproof function application effect on the thermal resistance of spruce wood. The results showed the change in effect of the protective substance at varying concentration and method of application (coating, retting), and thus also the different values of observed variables (mass loss, time of ignition) of tested spruce samples.

2 Material and Methods

We have subjected the experiment to samples of spruce (*Picea abies*), representing the most widely used wood in structures. The 50 x 40 x 10 mm samples were free of anatomical and other errors and their humidity ranged from 8.2% to 8.7%.

The samples of spruce wood were treated with PLAMOR OK V2026 fireproof coating produced by CHEMOLAK spA. It is a one-component, water-dilutable coating based on a flame-retardants mixture in a polyvinyl acetate dispersion, with the addition of auxiliary additives. In the combustion process, by its thermal decomposition on the wood surface, it forms a thick foamed layer that insulates the surface of the treated material from the heat source.

The application of the substance was done with a brush, in amount of 0.8 g / one sample / one coat (calculated according to the manufacturer's instructions, who recommended the amount of 400g / m²) and in various concentrations: in undiluted - 100% concentration and diluted with water at 3:1 and 1:1 ratio. The substance at the concentrations indicated was applied in the form of a single-layer and two-layer coating, with a time interval of 24 h, left between the individual coatings. Five representative samples were prepared for one testing set.

The test method used for evaluation and the schematic representation of which is shown in Fig. 1, is a non-standard method. It allows to measure the mass loss of the test sample under the effect of radiant heat loading.

Mitterova, Zachar a Majlingová [13] sa zamerali na hodnotenie chemickej látky s protipožiarnym účinkom na termickú odolnosť smrekového dreva. Výsledky preukázali zmenu v účinku ochrannej látky pri meniacej sa koncentrácii a spôsobe aplikácie (náter, máčanie), a tým aj na rôzne hodnoty pozorovaných veličín (úbytok hmotnosti, čas zapálenia) testovaných vzoriek smreka.

2 Materiál a metódy

Experimentu sme podrobili vzorky smreka obyčajného (*Picea abies*), reprezentujúce najviac používanú drevinu v konštrukciách stavieb. Vzorky s rozmermi 50 x 40 x 10 mm boli bez anatomických a iných chýb a ich vlhkosť sa pohybovala od 8,2% do 8,7%.

Vzorky uvedenej dreviny boli povrchovo upravené protipožiarnym náterom PLAMOR OK V2026 od výrobcu CHEMOLAK a.s. Jedná sa o jednozložkovú, vodou riediteľnú náterovú látku na báze zmesi retardérov horenia v polyvinylacetátovej disperzii, s prídavkom pomocných aditív. V procese horenia vytvára svojim tepelným rozkladom na povrchu dreva hrubú napenenú vrstvu, ktorá izoluje povrch ošetrovaného materiálu od tepelného zdroja.

Aplikácia látky bola vykonaná pomocou štetca, v množstve 0,8 g/jedna vzorka/jeden náter (prepočet bol vykonaný podľa návodu výrobcu, ktorý odporúča 400g/m²) a v rôznych koncentráciách: v neriedenej – 100 % koncentrácii a riedená vodou v pomere 3:1 a 1:1. Látka v uvedených koncentráciách bola nanášaná formou jednovrstvového a dvojvrstvového náteru, pričom časový odstup medzi jednotlivými nátermi bol 24 hodín. Pre jeden skúšobný súbor bolo pripravených päť reprezentatívnych vzoriek.

Testovacia metóda, ktorá bola použitá pre hodnotenie, a ktorej schematické znázornenie je na obr. 1, je nenormová metóda. Umožňuje merať hmotnostný úbytok testovaného materiálu pri pôsobení sálavého tepla. Experiment spočíva vo vystavení skúšobných telies účinku tepelného infražiariča s výkonom 1000 W po dobu 600 sekúnd, vo vzdialenosti 30 mm od povrchu žiariaceho telesa. Počas skúšky sa v pravidelných 10 – sekundových intervaloch zaznamenáva úbytok hmotnosti a vizuálne sa sleduje prípadné vznietenie

The experiment consists in subjecting the sample body to the effect of infrared heater with a power of a 1,000 W for 600 s, at 30 mm from the surface of the heater body. During the test, mass loss is recorded at regular 10 s intervals, and any sample ignition is monitored visually, with a time recording if the phenomenon occurs.

From the measured values, the relative mass loss (1) and the relative burn-off rate (2) are calculated [14].

$$\delta_m(\tau) = \frac{m(\tau_0) - m(\tau)}{m(\tau_0)} * 100 \quad (\%) \quad (1)$$

$$v_r = \frac{|\delta_m(\tau) - \delta_m(\tau + \Delta\tau)|}{\Delta\tau} \quad (\% \cdot s^{-1}) \quad (2)$$

Where: $\delta_m(\tau)$ – relative mass loss over time (τ) (%); v_r – relative burning rate ($\% \cdot s^{-1}$); $m(\tau_0)$ – sample original weight (g); $m(\tau)$ – sample mass at time (τ) (g); $\delta_m(\tau + \tau \Delta)$ – relative mass loss over time ($\tau + \tau \Delta$) (%); $\Delta\tau$ – the time interval at which weights (s) are read.

Kde: $\delta_m(\tau)$ – relatívny úbytok hmotnosti v čase (τ) (%); v_r – relatívna rýchlosť odhorievania ($\% \cdot s^{-1}$); $m(\tau_0)$ – pôvodná hmotnosť vzorky (g); $m(\tau)$ – hmotnosť vzorky v čase (τ) (g); $\delta_m(\tau + \tau \Delta)$ – relatívny úbytok hmotnosti v čase ($\tau + \tau \Delta$) (%); $\Delta\tau$ – časový interval, v ktorom sa odčítavajú hmotnosti (s).

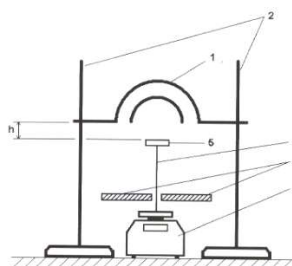


Fig. 1 Testing method for evaluation of mass loss

Obr. 1 Testovacia metóda na hodnotenie hmotnostného úbytku

1 – infrared heater / infražiarč, 2 – metal stands / kovové stojany, 3 – scales protection / ochrana váh, 4 – electronic scales / elektronické váhy, 5 – tested sample / skúšobná vzorka, 6 – sample holder / držiak vzorky

3 Results and Discussion

Mass loss of the test samples was evaluated in the radiant heat loading test.

The resulting mass loss values of the tested samples are introduced in Tab. 1.

3 Výsledky a diskusia

Pri skúške sálavým teplom bol hodnotený úbytok hmotnosti skúšobných vzoriek.

Konečné hodnoty úbytku na hmotnosti testovaných vzoriek uvádza tab. 1.

Tab. 1 Resulting mass loss values of non-treated and treated spruce samples

Tab. 1 Výsledné hodnoty úbytku hmotnosti neošetrených a retardačne upravených smrekových vzoriek

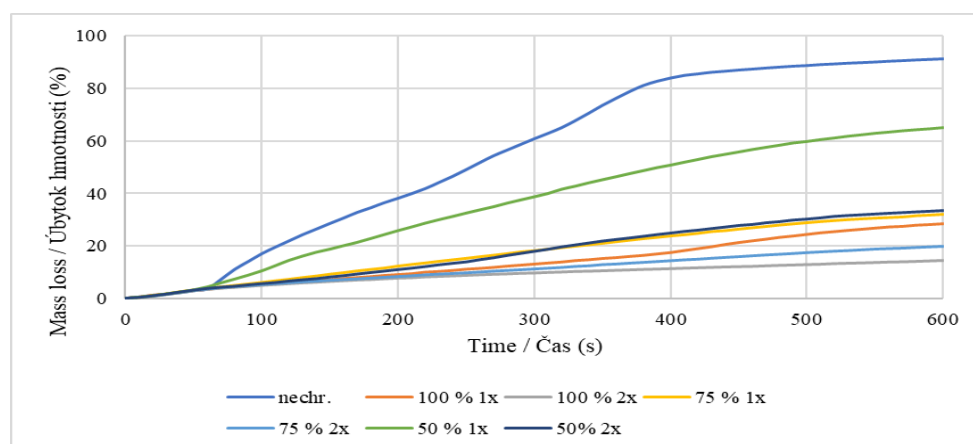
Application / Aplikácia		Mass loss of tested samples / Úbytok hmotnosti testovaných vzoriek (%)					Average / Priemer
		1	2	3	4	5	
Non-treated samples / Neošetrené vzorky		89.02	89.84	90.40	92.36	93.68	91.06
1-layer coating / 1 vrstvový náter	100 % 1 x	36.75	21.94	28.09	26.81	28.96	28.51
	75 % 1 x (3:1 ratio)	28.67	35.75	36.44	31.18	30.65	32.14
	50% 1 x (1:1 ratio)	64.76	67.94	61.00	67.46	64.27	65.09
2-layer coating / 2 vrstvový náter	100 % 2 x	15.98	15.37	12.38	13.73	14.20	14.33
	75 % 2 x (3:1 ratio)	17.49	22.03	20.59	17.20	21.38	19.74
	50% 2 x (1:1 ratio)	27.37	29.77	31.23	30.57	48.19	33.43

The table of final mass loss values for spruce wood samples clearly shows that the 2-layer 100% coating was the most effective. This way treated samples had the lowest mass loss values from all test groups (on average 76.7% lower than untreated samples). Very good values were also found in samples with 2-layer coating with concentration of 75 %, whose mass loss was only slightly higher, (about 5.4%) compared to a 2-layer coating with concentration of 100%. After the non-treated samples, samples with 1-layer coating and 50% concentration of flame retardant reached the worst (highest) mass loss values.

Fig. 2 shows a graph of the relative mass loss of spruce samples over time.

Tabuľka konečných hodnôt úbytku hmotnosti vzoriek smrekového dreva jednoznačne ukazuje, že 2 vrstvový 100% náter bol najúčinnjší. Vzorky s touto úpravou mali najnižšie hodnoty úbytku hmotnosti zo všetkých testovaných skupín (v priemere o 76,7% nižšie ako neošetrené vzorky). Veľmi dobré hodnoty vykazovali aj vzorky s 2 vrstvami 75% náteru, ktorých úbytok hmotnosti bol len o niečo vyšší (cca o 5,4%) v porovnaní s 2 vrstvovým 100% náterom. Po neošetrených vzorkách mali najhoršie hodnoty úbytku hmotnosti vzorky s 1 vrstvou 50% náteru.

Na obr. 2 uvádzame graf závislosti úbytku hmotnosti smrekových vzoriek na čase.


Fig. 2 Dependence of mass loss over time on non-treated and retardant treated spruce samples
Obr. 2 Závislosť úbytku hmotnosti na čase neupravených a retardačne upravených smrekových vzoriek

From the course of the curves in Fig. 2 is evident that the mass loss values of untreated samples and samples treated with 1-layer coating with concentration of 50% started to increase more rapidly after the first minute of the test. We note that the time of rapid increase in weight loss corresponds to the time of ignition of the samples (in case of untreated samples, the ignition occurred on average in 66 s, and in case of samples treated with 1-layer of 50 % concentration coating ignition occurred in 92 s on average). With regard to other treatments, the retarder has formed a sufficiently effective protective layer to prevent the ignition of samples and thus a rapid increase in mass loss values. The graph shows that the best protection was provided by a 2-layer undiluted coating, a slightly worse result was achieved by application of 2-layer coating with concentration of 75%. Samples with 100% concentration 1-layer coating showed increased mass loss values mainly after seventh minute. Samples with 1-layer coating with 75% concentration achieved results comparable to those of 2-layer coating with 50% concentration, indicating the same efficiency.

The protective function of the retardant used was to form a foam layer that isolated the treated spruce samples from the heat source. In Fig. 3, which shows the samples after the test, we can see that the foaming height and thus the protective function depended on the number of coating layers and the dilution ratio. The greatest foaming occurred when applying 2 layers coating with concentration of 100%, somewhat less foaming was observed when applying 2 layers coating with concentration of 75%. As the results showed, these two applications gave the tested samples the best protection and thus provided the lowest mass loss, too.

Z priebehu kriviek na obr. 2 vidieť, že hodnoty úbytku hmotnosti neošetrených vzoriek a vzoriek ošetrených 1 vrstvou 50% náteru začali rýchlejšie narastať už po prvej minúte testu. Konštatujeme, že čas rýchleho nárastu úbytku hmotnosti korešponduje s časom vznietenia vzoriek (pri neošetrených vzorkách došlo k vznieteniu priemerne v čase 66 s; pri vzorkách ošetrených 1 vrstvou 50% náteru priemerne v čase 92 s). Čo sa týka ostatných úprav, retardačná látka vytvorila dostatočne účinnú ochrannú vrstvu, ktorá zabránila vznieteniu vzoriek a tým aj rýchlemu nárastu hodnôt úbytku hmotnosti. Z grafu vidieť, že najlepšia ochrana bola zabezpečená 2 vrstvom neriedeným náterom, o niečo horší výsledok bol dosiahnutý aplikáciou 2 vrstiev 75% náteru. Vzorky so 100% náterom v jednej vrstve vykazovali zvýšené hodnoty úbytku hmotnosti hlavne po siedmej minúte. Vzorky s 1 vrstvou 75% náteru dosiahli výsledky porovnateľné s výsledkami 2 vrstvomého 50% náteru, čím poukázali na rovnakú účinnosť.

Ochranná funkcia použitej retardačnej látky spočívala vo vytvorení penovej vrstvy, ktorá izolovala ošetrené smrekové vzorky od tepelného zdroja. Na obr. 3, ktorý zobrazuje vzorky po teste vidíme, že výška napenenia a tým aj ochranná funkcia závisela od počtu nanášaných vrstiev a od pomeru riedenia. K najväčšiemu napeneniu došlo pri aplikácii 2 vrstiev 100% náteru, o niečo menšie napenenie bolo zaznamenané pri aplikácii 2 vrstiev 75% náteru. Ako vyplynulo z výsledkov, tieto dve aplikácie poskytli testovaným vzorkám najlepšiu ochranu a tým zabezpečili aj najnižší úbytok hmotnosti.

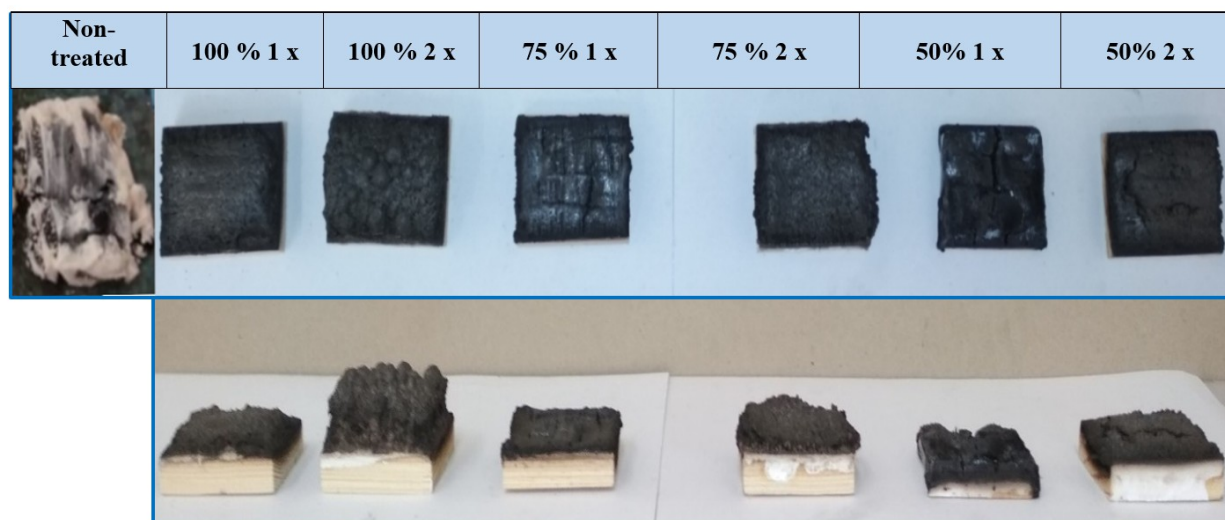


Fig. 3 Photo documentation of spruce samples after thermal loading
Obr. 3 Fotodokumentácia smrekových vzoriek po termickom zaťažení

4 Conclusions

The aim of the experiments was to determine the influence of the concentrations and number of layers of the selected flame retardant coating on the mass loss of spruce wood samples.

Based on the results of the study, we can state the following:

- The use of a flame retardant resulted in a decrease in the mass loss of the treated samples against untreated.
- Regarding the dilution effect on retardant efficiency, we can conclude that efficiency decreased with increasing dilution ratio.
- Similar statement can be applied when comparing the effect of the number of coating layers on the treatment efficiency, i.e. PLAMOR OK 1-layer coating gave less protection than 2-layer application.

It is also possible to see from the test results how the dilution and the number of layers of coating affects the efficiency of the flame retardant and the importance of the fire protection and fireproof treatment of wood material and wooden constructions.

4 Záver

Cieľom experimentov bolo zistiť vplyv koncentrácií a počtu vrstiev vybraného protipožiarneho náteru na úbytok hmotnosti vzoriek smrekového dreva.

Vychádzajúc z výsledkov štúdie môžeme konštatovať nasledovné:

- použitím ochrannej látky došlo k poklesu úbytku hmotnosti ošetrených vzoriek voči neošetreným,
- čo sa týka vplyvu riedenia na účinnosť retardačnej látky, môžeme konštatovať, že účinnosť klesala so zvyšujúcim sa pomerom riedenia,
- podobné konštatovanie platí aj pri porovnaní vplyvu počtu nanášaných vrstiev na účinnosť ochrany, tzn. jednovrstvový náter látky PLAMOR OK poskytol slabšiu ochranu ako pri aplikácii v dvoch vrstvách.

Z výsledkov testovania je možné tiež vidieť ako ovplyvňuje riedenie a počet vrstiev náterovej látky jej účinnosť a význam protipožiarnej ochrany a protipožiarnej úpravy konštrukcií z dreva a drevených materiálov.

According to the test results, a good choice for the treatment of spruce wood with PLAMOR OK V2026 is its application in undiluted form and 2 layers. Application of this substance at 75% concentration and 2 layers was also advantageous, although it has a somewhat weaker effect compared to the undiluted form. It may be a better choice over the undiluted form in terms of applicability (spread ability), with the formation of lumps.

Very important role in case of fire plays time, i.e. time to evacuate persons, animal and valuable things, structures fire resistance time, time to take effective action. This time can be gained just by fire protection of structures using flame retardants.

Acknowledgments

“This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contract no. APVV-17-0005 (30 %) and the contract no. APVV-16-0326 (30 %) and the Grant Agencies of the Ministry of Education, Science, Research and Sport of the Slovak Republic under the projects VEGA 1/0493/18 (20 %) and KEGA 009TU Z-4/2017 (20 %)”.

References / Literatúra

- [1] Štefko, J. a kol. 2010. Moderné drevostavby / Modern wooden buildings. Prvé vydanie. Bratislava: Antar, spol. s r. o., 2010, 135 s. ISBN 80-967718-9-2.
- [2] Kačíková, D., Netopilová, M., Osvald, A. 2006. Drevo a jeho termická degradácia / Wood and its thermal degradation. Edice SPBI Spektrum 45. Ostrava : VŠB – TU Ostrava, 2006, 79 s. ISBN 80-86634-78-7.
- [3] Reinprecht, L. 2008. Ochrana dreva / Wood Protection. Vysokoškolská učebnica. Zvolen : TU vo Zvolene, 2008, 453 s. ISBN 978-80-228-1863-6.
- [4] Osvald, A., Osvaldová, L. 2003. Retardácia horenia smrekového dreva / Fire retardation of spruce wood. Vedecké štúdie 3/2003/B. Zvolen : ES TU, 2003, s. 22. ISBN 80-228-1274-9.
- [5] Majlingová, A., Kačíková, D., Xu, Q., Jin, C. 2018. Current trends in flame-retardant treatment of selected polymers – a review. Book of Proceedings International Scientific Conference Earth in a trap? 2018: Analytical Methods in Fire and Environmental Sciences. May 23-25, 2018, p. 106-126. ISBN 978-80-228-3062-1.
- [6] Netopilová, M., Kačíková, D., Osvald, A. 2010. Reakce stavebních výrobků na oheň / The reaction of construction products to fire. Edice SPBI Spektrum 72. Ostrava : VŠB – TU Ostrava, 2010, 126 s. ISBN 978-80-7385-093-7.
- [7] Bogdanova, VV., Kobets, OI., Kirlitsa, VP. 2016. The mechanism of action and the synergistic effect of nitrogen and phosphorus-containing fire retardants in fire protection and wood and peat fire suppression. Russian Journal of Physical Chemistry, 2016, 10 (2): 306-312.

Vzhľadom na výsledky testovania je dobrou voľbou pre ošetrenie smrekového dreva látkou PLAMOR OK V2026 jej použitie v neriedenej forme a v dvoch vrstvách. Výhodnou sa ukázala aj aplikácia tejto látky v 75 % koncentrácii a dvoch vrstvách, aj keď zaznamenala o niečo slabší účinok v porovnaní s neriedenou formou. Z hľadiska aplikovateľnosti (roztierateľnosti) môže byť lepšou voľbou oproti neriedenej forme, pri aplikácii ktorej dochádzalo k tvorbe hrudiek.

V prípade požiaru zohráva veľmi dôležitú úlohu práve čas, t. j. čas na evakuáciu osôb, zvierat a majetku, čas odolávania konštrukcií účinkom požiaru, čas na vykonanie účinného zásahu. Tento čas sa dá získať práve protipožiarnou ochranou konštrukcií použitím retardérov horenia.

Pod'akovanie

„Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-17-0005 (30 %) a zmluvy č. APVV-16-0326 (30 %)“ a grantovými agentúrami MŠVVaŠ VEGA č. projektu 1/0493/18 (20 %) a KEGA č. projektu 009TU Z-4/2017 (20 %)“.

- [8] He, X., Li, XJ., Zhong, Z. et al. 2016. Effectiveness of impregnation of ammonium polyphosphate fire retardant in poplar wood using microwave heating. *Fire and Materials*, 2016, 40(6): 818-825.
- [9] Merk, V., Chanana, M., Gaan, S. et al. 2016. Mineralization of wood by calcium carbonate insertion for improved flame retardancy. *Holzforschung*, 2016, 70(9): 867-876.
- [10] Gasparik, M., Makovicka Osvaldova, L., Cekovska, H. et al. 2017. Flammability Characteristics of Thermally Modified Oak Wood Treated with a Fire Retardant. *Bioresources*, 2017, 12(4): 8451-8467.
- [11] Grzeskowiak, W. L. 2017. Effectiveness of new wood fire retardants using a cone calorimeter. *Journal of Fire Sciences*, 2017, 35(6): 565-576.
- [12] He, S. R., Wu, W. H., Zhang, M. J. et al. 2017. Synergistic effect of silica sol and K_2CO_3 on flame-retardant and thermal properties of wood. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 128(2): 825-832.
- [13] Mitterova, I., Zachar, M., Majlingova, A. 2017. Effect of flame retardants on selected fire parameters of spruce wood. *Fire Protection, Safety and Security 2017, International Scientific Conference on Fire Protection, Safety and Security*, May 03-05, 2017, Zvolen, Slovakia, p. 128-132.
- [14] Klein T, Bahyl V, Vacek V. 1999. *Základy pravdepodobnosti a matematickej štatistiky / Introduction to probability and mathematical statistics*. Zvolen : ES TU, 1999. 236 s. ISBN 80-228-0115-1.