

Česká zemědělská univerzita v Praze
Fakulta Lesnická a dřevařská
Katedra zpracování dřeva a biomateriálů



Česká zemědělská
univerzita v Praze

**Zlepšení požární odolnosti pomocí retardérů
hoření a jejich vliv na chemické složení dřeva**

Bakalářská práce

Autor: Petr Linc

Vedoucí práce: Ing. Tereza Jurczyková, PhD.

© 2022 ČZU v Praze

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta lesnická a dřevařská

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Petr Linc

Lesnictví

Ochrana a pěstování lesních ekosystémů

Název práce

Zlepšování požární odolnosti pomocí retardérů hoření a jejich vliv na chemické složení dřeva

Název anglicky

Improving fire resistance by using flame retardants and their effect on the chemical composition of wood

Cíle práce

Záměrem této bakalářské práce je vytvoření literárního přehledu na téma trvanlivost dřeva a principy jeho ochrany, ve kterém se řešitel konkrétně zaměří na chemickou ochranu dřeva pomocí retardérů hoření.

Cílem experimentální části práce je pak posouzení vlivu vybraných retardérů hoření na chemické složení ošetřeného dřeva pomocí metody diferenciální skenovací kalorimetrie.

Metodika

1. Literární přehled dané problematiky: hoření a pyrolýza dřeva, úprava dřeva retardéry hoření (princip, aplikace, druhy, dostupné komerční přípravky), výzkum v oblasti chemických změn dřeva po aplikaci retardérů hoření (březen – září 2021).
2. Metoda diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) (září 2021).
3. Experimentální část: Návrh experimentu, posouzení změn chemického složení ošetřeného dřeva retardéry hoření pomocí DSC (říjen 2021 – leden 2022).
4. Zpracování výsledků a jejich interpretace (únor 2022).
5. Závěr se stěžejními výstupy práce, budoucnost retardérů hoření dřeva a doporučení pro praxi (březen 2022).

Doporučený rozsah práce

40 stran

Klíčová slova

Trvanlivost dřeva, termická degradace, chemická retardace, diferenciální skenovací kalorimetrie

Doporučené zdroje informací

- Edward W. 2011. Fire-Protective and Flame Retardant Coatings-A State of-the-Art Review. Journal of Fire Sciences. ISSN 0734-9041.
- Laoutid F. et al. 2009. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. Materials Science and Engineering, 63(3), 100–125. ISSN 0928-4931.
- Osvald, A. 2001. Požární bezpečnost staveb na bázi dřeva. Sborník IV. mezinárodní konference FIRECO 2001.
- Petrová, Š. et al. 2015. Retardéry hoření, jejich použití a vliv na životní prostředí. Chemické listy 109, 679-686. ISSN 0009-2770.
- Reinprecht, L. Ochrana dřeva. Vysokoškolská učebnica. Vo Zvolene: Technická univerzita, 2008. ISBN 978-80-228-1863-6.
- Sweet, M.S, Winandy J.E. 1999. Influence of degree of polymerization of cellulose and hemicellulose on strength loss in fire-retardant-treated southern pine. Holzforschung, 53, 311–317. ISSN 0018-3830.
- Veřková, V. 2018. Tvorba prchavých produktů při termické degradaci retardačně upraveného jedřevého dřeva. Stavba.tzb-info.cz [online].
-

Předběžný termín obhajoby

2021/22 LS – FLD

Vedoucí práce

Ing. Tereza Jurczyková, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů

Konzultant

Ing. Kateřina Hájková, Ph.D.

Elektronicky schváleno dne 25. 1. 2022

doc. Ing. Roman Fojtík, Ph.D.

Vedoucí ústavu

Elektronicky schváleno dne 1. 3. 2022

prof. Ing. Róbert Marušák, Ph.D.

Děkan

V Praze dne 08. 03. 2022

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci "Zlepšení požární odolnosti pomocí retardérů hoření a jejich vliv na chemické složení dřeva" jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu použitých zdrojů na konci práce. Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 10. 4. 2022

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval vedoucí práce Ing. Tereze Jurczykové, PhD. a konzultantce Ing. Kateřině Hájkové, Ph.D. za pomoc a odborné vedení při vypracování bakalářské práce a zároveň za umožnění měření a poskytnutí všech potřebných dat.

Název

Zlepšení požární odolnosti pomocí retardérů hoření a jejich vliv na chemické složení dřeva.

Abstrakt

Ošetření dřeva pomocí retardérů hoření je metoda používající se pro zlepšení jeho odolnosti vůči hoření. Tyto sloučeniny ovšem mohou mít negativní vliv na mechanické a fyzikální vlastnosti, a tedy i na chemickou strukturu dřeva. Tato bakalářská práce popisuje trvanlivost dřeva a principy jeho ochrany, se zaměřením na chemickou ochranu dřeva retardéry hoření. Hlavním cílem je pak posouzení vlivu vybraných retardérů na chemické složení ošetřeného jedlového dřeva pomocí DSC metody. Pro posouzení vlivu na chemické složení dřeva byly použity retardéry na bázi bóru a fosforu. Ze sloučenin na bázi bóru jsme k impregnaci použili 5% roztoky anorganických solí, konkrétně tetraboritan sodný ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) a kyselinu boritou (H_3BO_3) a na bázi fosforu dihydrogen fosforečnan amonný ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) a hydrogenfosforečnan amonný ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$). Takto ošetřené vzorky byly následně ještě urychleně stárnuty při teplotě 65 °C, relativní vlhkosti 80 % po dobu 30 dní k simulaci dlouhodobého působení chemikálií na dřevo.

Jednotlivé skupiny vzorků byly při analýze porovnány s referenčním vzorkem (máčeným pouze ve vodě a stárnutým) a se standardním vzorkem (neošetřeným, nestárnutým). Pro srovnání se využily údaje získané pomocí metody diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Hodnotily se jednotlivé DSC křivky a dále pak teploty, při kterých dochází k odpařování vody, rozkladu hemicelulózy, hlavnímu rozkladu dřeva, depolymerizaci celulózy a rozkladu ligninu. Z výsledků je patrné, že ze série vzorků ošetřených boritany je ke dřevu z dlouhodobého hlediska mnohem šetrnější ošetření H_3BO_3 a u fosforečnanů $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, neboť dochází k mírnějším rozkladným reakcím hlavních složek dřeva. Naopak vzorky ošetřené aktivními složkami retardérů $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ a $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ vykazují při DSC analýze rychlejší a výraznější rozklad dřeva, proto je nelze z tohoto důvodu k ochraně dřeva proti hoření doporučit. Výsledky této práce slouží k lepšímu porozumění mechanismu degradace dřeva způsobené chemickým ošetřením. Zároveň však slouží pro výběr vhodného prostředku na ochranu dřeva proti hoření.

Klíčová slova:

Chemická retardace, roztoky anorganických solí, intumescentní nátěry, termická degradace

Name

Improving fire resistance by using flame retardants and their effect on the chemical composition of wood.

Abstract

Wood treatment with flame retardants is a method used to improve its fire resistance. However, these compounds can have a negative effect on mechanical and physical properties, and thus on the chemical structure of wood. This Bachelor thesis describes the durability of wood and its protection principles, with a focus on chemical protection of wood with flame retardants. The main objective is then to assess the effect of selected retardants on the chemical composition of treated fir wood using the DSC method. Boron and phosphorus-based retardants were used to assess the impact on the chemical composition of the wood. From boron-based compounds, we used 5 % solutions of inorganic salts for impregnation, namely sodium tetraborate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) and boric acid (H_3BO_3) and dihydrogen ammonium phosphate ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) and dibasic ammonium phosphate ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$). Such treated samples were subsequently aged at 65 °C, relative humidity 80 % for 30 days to simulate long-term exposure of the wood.

Individual sample groups were compared in the analysis with the reference sample (only soaked in water and aged) and the standard sample (untreated, unaged). For comparison, data obtained using the differential calorimetry (DSC) method were used. The individual DSC curves were evaluated, and then the temperatures at which water evaporation, hemicellulose degradation, wood decomposition, cellulose depolymerization and lignin degradation occur. The results show that wood is treated much more sparingly with H_3BO_3 and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ phosphates in the long term, as there is a milder degradation reaction of the main wood components. In contrast, samples treated with the active components of the $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ retardants show faster and more pronounced wood degradation in the DSC analysis, therefore they cannot be recommended for this reason to protect the wood against burning. The results of this work serve to better understand the mechanism of wood degradation caused by chemical treatment. However, it also serves to select a suitable means to protect wood against burning.

Keywords:

Chemical retardation, inorganic salt solutions, intumescent coatings, thermal degradation

Obsah

1. Úvod.....	14
I. Teoretická část.....	15
2. Trvanlivost dřeva a principy jeho ochrany.....	16
2.1. Principy ochrany dřevěných výrobků	17
2.2. Chemická ochrana dřeva.....	17
2.2.1. Cíle chemické ochrany dřeva.....	18
2.2.2. Typy chemických prostředků.....	18
3. Hoření dřeva.....	19
3.1. Procesy probíhající při hoření.....	21
3.1.1. Vzplanutí.....	23
3.1.2. Degradace z dekompozice.....	24
3.1.3. Šíření plamenu.....	24
4. Úprava dřeva retardéry hoření.....	25
4.1. Principy ochrany proti hoření.....	25
4.2. Technologie a způsob aplikace.....	27
4.2.1. Nátěry.....	28
4.2.2. Impregnace.....	28
4.2.3. Nástřiky, omítky, mazaniny.....	29
4.2.4. Obklady.....	29
4.3. Druhy retardérů hoření.....	30
4.3.1. Historie a vývoj.....	30
4.3.2. Rozdělení retardérů hoření a příklady.....	31
5. Výzkum v oblasti chemických změn dřeva po aplikaci retardérů hoření.....	38
6. Metoda diferenční skenovací kalorimetrie.....	38
II. Praktická část.....	40
7. Návrh experimentu.....	41
8. Metodika.....	41
8.1. Příprava vzorku.....	41
8.2. Přístrojové vybavení DSC a popis měření.....	46
9. Výsledky měření.....	47
9.1. Vyhodnocení DSC křivek.....	47

10. Diskuze.....	54
11. Závěr.....	56
12. Seznam použitých zdrojů.....	57

Seznam obrázků

Obrázek 1- Schéma hoření dřeva.....	22
Obrázek 2- Schéma šíření plamene.....	25
Obrázek 3- Návrh experimentu.....	41
Obrázek 4- Navážený vzorek vložený do hliníkové pánvičky.....	45
Obrázek 5- Přístroj používaný pro DSC analýzu.....	46
Obrázek 6- DSC křivka pro standartní vzorek (jedle neošetřená, nestárnutá).....	47
Obrázek 7- křivky standartního (jedle neošetřená, nestárnutá) a referenčního (jedle máčená, stárnutá) vzorku.....	48
Obrázek 8- DSC křivky stárnutých vzorků ošetřených sloučeninami na bázi bóru ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3) v porovnání s referenčním (máčeným, stárnutým) a standardním (neošetřeným a nestárnutým) vzorkem jedlového dřeva.....	51
Obrázek č. 9- DSC křivky stárnutých vzorků ošetřených sloučeninami na bázi fosforu ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) v porovnání s referenčním (máčeným, stárnutým) a standardním (neošetřeným a nestárnutým) vzorkem jedlového dřeva.....	52

Seznam tabulek

Tabulka 1- Tabulka stupňů hořlavosti.....	20
Tabulka 2- Čas vzplanutí dřeva v závislosti na teplotě a druhu dřeviny.....	23
Tabulka 3- Teploty související s termickou stabilitou sloučeniny $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	42
Tabulka 4- Teploty související s termickou stabilitou sloučeniny H_3BO_3	43
Tabulka 5- Navážky jednotlivých vzorků při přípravě měřicí pánvičky pro DSC analýzu.....	45
Tabulka 6- Charakteristické teploty z DSC křivek testovaných vzorků.....	50
Tabulka 7- Výtěžky (hm.%) hlavních komponent dřeva (celulózy izolované dle Kürschner-Hoffera a dle Seiferta, hemicelulóz, ligninu), extraktiv (v horké vodě a acetonu) a obsahu popela. Hodnoty reprezentují průměr z vícero měření \pm směrodatnou odchylku.....	54

1. Úvod

Jedním z nejdéle používaných materiálů je dřevo. Dřevo je nehomogenní biopolymer, který patří mezi obnovitelné zdroje energie a díky svým velice dobrým vlastnostem (např. rozmanitost používaných druhů, snadné zpracování, relativní odolnost a trvanlivost v běžném prostředí, dobré fyzikálně-mechanické vlastnosti apod.) zůstane v dnešní době i v blízké budoucnosti nejvíce používaným konstrukčním a stavebním materiálem. Dřevo je hojně využíváno ve stavebnictví, kde se uplatňuje při výrobě nosných prvků konstrukcí, lamelových konstrukcí či výrobků kompozitních a vrstvených. Dřevní hmota je z chemického pohledu tvořena ligninem, celulózou, hemicelulózami a dalšími doprovodnými látkami, které společně tvoří buněčné stěny.

Možnosti použití dřeva však značně snižuje snadná zápalnost a vysoká hořlavost. Potřeba chránit dřevo a svůj majetek před ohněm je stará, jako samo používání ohně. Za účel ochrany a omezení těchto negativních vlastností dřeva se velmi rychle zvyšuje kvalita používaných látek ke zlepšení požární odolnosti, tedy tzv. retardérů hoření. Využití retardérů hoření sahá do začátku 20. století. V minulosti se používalo spousty přípravků, u kterých byly prokázány škodlivé látky na životní prostředí i lidské zdraví. Využití dřeva ve velkém rozsahu nás proto nutí se touto problematikou zabývat a nahrazovat škodlivé látky novými, netoxickými retardéry. Další nedílnou součástí je najít optimální dávkování látek, aby účinnost byla co největší a z ekonomického hlediska nebylo těchto látek spotřebováno příliš mnoho. Mezi prostředky zpomalující hoření dřeva používané v dnešní době patří především retardéry na bázi anorganických látek (tj. halogenů, fosforu, křemíku, boru, dusíku apod.) či vodné polymerní retardační roztoky obsahující pěnотvorné složky (tzv. intumescentní). Každá skupina retardérů disponuje určitým mechanismem zabraňujícím hoření, které bývá vyhodnoceno zkouškami hořlavosti.

První část mé bakalářské práce je teoretická rešeršní a cílem je shromáždit veškeré potřebné informace k pochopení daného tématu. Nejdříve se zaměřuji na trvanlivost dřeva a principy jeho ochrany. Na tyto informace naváže kapitola hoření dřeva, ve které jsou definovány procesy probíhající při hoření dřeva a faktory ovlivňující hoření. Třetí kapitola se zabývá tepelnou stabilitou dřeva při rozvoji požárů. Další kapitola bude věnována úpravě dřeva retardéry hoření. Řekneme si něco o technologii aplikace a principy ochrany proti hoření. Dále se zaměříme na druhy

retardérů, jejich vývoj, současnost i náhled do budoucna. Předposlední kapitola představuje metodu diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), která byla využita ke zhodnocení vlivu vybraných složek retardérů hoření z dlouhodobého hlediska na základní stavební složky dřeva. V poslední kapitole teoretické části se zaměříme na chemické změny dřeva vlivem působení retardérům hoření.

Druhá část je praktická. Praktickou část jsem započal návrhem experimentu. Ošetřené vzorky zvolenými chemikáliemi na bázi bóru a fosforu byly následně podrobeny urychlenému stárnutí. Poté byl vzorek dezintegrován a připraven do formy vhodné pro analýzu. Měření pomocí diferenční skenovací kalorimetrie bylo realizováno jak pro zvolené ošetřené vzorky aktivními složkami retardérů hoření, tak pro vzorek neošetřený (standardní) a vzorek neošetřený, avšak urychleně stárnutý. Získané výsledky byly vyhodnoceny, zpracovány a diskutovány.

I. Teoretická část

2. Trvanlivost dřeva a principy jeho ochrany

Přírozená trvanlivost dřeva je odolnost jednotlivých druhů dřevin proti napadení abiotickými (oheň, slunce, voda) a biotickými činiteli (houby, hmyz ptáci). Na první pohled můžeme rozdělit dřeviny na trvanlivé a netrvanlivé. Některé druhy dřevin mají významnější podíl extraktivních látek typu tříslovin, chinonů terpenoidů a dalších, díky kterým dokážou lépe odolávat hnilobě a jinému poškození. Výrobky z trvanlivějších druhů dřeva mají delší životnost, což by mělo být zohledňováno už při samotném výběru dřeva. Tyto dřeviny jsou vhodné k tvorbě pergol, mostů, altánů a dalších venkovních dřevěných konstrukcí. Jejich přednosti se však projeví i při výrobě oken, dveří, šindelů a jiných výrobků využívaných ve vnitřních prostorech. Použitím trvanlivějších druhů dřeva lze zajistit dlouhodobou funkčnost dřevěných výrobků a snížit jejich náklady na údržbu, opravy a celkovou výměnu. Při výběru vhodného dřeva nemůžeme brát v potaz pouze trvanlivost dřeva, ale musí se zaměřit i na další faktory. Mezi tyto faktory patří cena, dostupnost materiálu a další potřebné fyzikální vlastnosti. Pokud na trhu není dostupná dřevina, která by splňovala všechny potřebné požadavky, je potřeba se zamyslet nad způsobem ochrany méně trvanlivých druhů dřevin, např. běžně ve stavebnictví používaného smrku. Jindrová (2009) REINPRECHT (2008), JINDROVÁ (2009)

Dřevo má oproti jiným stavebním materiálům několik kladů, mezi které můžeme zařadit:

- nízkou tepelnou vodivost
- vysoký poměr pevnosti k hustotě
- trvale obnovitelný zdroj
- dobře se opracovává

Ovšem nesmíme zapomenout na záporné vlastnosti spojené s trvanlivostí:

- vysoká hořlavost
- náchylnost na napadení patogeny
- tvarová změna či deformace při změnách klimatu

Životnost je definována dobou, během které by dřevo v předpokládaných podmínkách využití mělo vyhovovat estetickým a technickým požadavkům. Životnost dřevěných výrobků lze definovat jako dobu, za kterou se výrobek stane nepoužitelným. Tento jev se nazývá mezní stav. Životnost rozdělujeme z několika hledisek:

- **Fyzikální životnost** – odráží technický stav výrobku.
- **Morální životnost** – vztahuje se na estetickou stránku a plnění funkčnosti.
- **Ekonomická životnost** – vypovídá o hospodárnosti nákladů na provoz a údržbu.

K určení předpokládané životnosti výrobku se využívá faktorová metoda, která určuje životnost jednotlivých částí i celku. KŘUPEALOVÁ (1999), POJAR (2009)

2.1. Principy ochrany dřevěných výrobků

Pod ochranou dřevěných výrobků rozumíme zachování jejich vlastností při použití určitých opatření. Ochranu opatřujeme těmito způsoby:

- Výběr druhu dřeva – vybíráme a preferujeme trvanlivější druhy dřevin.
- Konstrukční ochrana dřeva – vytvoří se vhodné podmínky v konstrukčních detailech a jejich okolí, při nichž se potlačí napadení biotickými a abiotickými činiteli.
- Chemická ochrana dřeva – dřevo je ošetřeno chemickými látkami.
- Modifikační ochrana dřeva – provádí se úpravy ligninu, celulózy a hemicelulózy nebo extraktivních látek v buňkách dřeva.
- Biokontrola – dřevo se infikuje antagonickými organismy, které brání napadení dřevokazným hmyzem a dřevokaznými houbami SOLAŘ (2014)

Ošetření dřeva retardéry hoření spadá pod chemickou ochranu, které se proto bude více věnovat následující podkapitola.

2.2. Chemická ochrana dřeva

Chemická obrana dřeva umožňuje zvýšit přirozenou trvanlivost dřeva. Zvyšuje odolnost proti biotickým škůdcům, jako jsou například houby nebo hmyz, a proti abiotickým činitelům, mezi které patří například oheň a povětrnostní podmínky. V praxi se používají chemické prostředky na ochranu dřeva. Tyto prostředky se aplikují na povrch dřeva či do určité hloubky dřeva nátěrem, postřikem, máčením a jinými beztlakovými technologiemi. Pokud chceme dosáhnout většího průniku do dřeva, je možno využít i podtlakovo-přetlakové technologie. Dřevo ošetřené chemickou ochranou by se nemělo podepisovat na zhoršení mechanických a fyzikálních vlastností dřeva. HUMLAK (2005), JANOUŠKOVEC (20002), SCHÁNĚL, TALSKÝ (1990)

Legislativa chemické ochrany dřeva

Všechny prostředky používané pro chemickou ochranu dřeva musí mít legislativně schválené typové označení. Tímto označením se definuje jejich použitelnost pro jednotlivé třídy ohrožení dřeva. V technických listech zjistíme informace o složení, způsobu aplikace, chemické i fyzikální složení, skladování a bezpečnostní opatření při práci. REINPRECHT (2008), HUMLAK (2005)

Technologie chemické ochrany dřeva

Ochrana chemickými prostředky se provádí pomocí podtlakovo-přetlakových a beztlakových technologií. Mezi nejběžnější patří nátěr, ponor, navalování, máčení nebo nános. Pokud chceme dostat ochranný prostředek do větší hloubky dřevěného výrobku, použijeme podtlakovo-přetlakovou technologii. Tato ochrana je vhodná, pokud je výrobek umístěn v náročných podmínkách. Mezi nejpoužívanější technologii podtlakovo-přetlakovou patří vakuová impregnace. Kvalita chemické ochrany dřeva závisí na použité technologii. Hodnotí se podle příjmů a průniků ochranných látek do dřeva. Uložení účinné složky prostředku závisí na: vlhkosti dřeva, tlakové a difuzní síle, struktuře dřeva, vlastnostech ochranného prostředku. U prostředků, které byly použity v exteriéru je velmi důležitá fixace ve dřevě. Nesmí se ze dřeva vyplavovat vodou a musí odolávat UV záření a při ohřátí dřeva by neměly praskat. HUMLAK (2005), LČIČAŘOVÁ (2004)

2.2.1. Cíle chemické ochrany

Tento typ ochrany dřeva se používá k dlouhodobé preventivní ochraně, a to hlavně u výrobků v náročnějších expozicích. Mezi tyto expozice patří např. železniční pražce, telekomunikační sloupy, exteriérové dřevní konstrukce nebo důlní dřevo. Chemická ochrana se uplatňuje i u interiérových dřevěných konstrukcí. Využití najde i při krátkodobé ochraně kulatiny a řeziva během jejich skladování a přepravy. Chemickou ochranu dřeva navrhujeme až poté, co není možnost využít metody fyzikální a konstrukční. REINPRECHT (2008)

2.2.2. Typy chemických prostředků

Prostředky pro ochranu dřeva obsahují jednu nebo více ochranných látek a několik průvodních látek. Průvodní látky jsou pomocné, jako například ředidla, rozpouštědla,

barviva a další, které zajišťují požadovanou aplikovatelnost. Podle účinku dělíme tyto látky na:

- Fungicidy – proti dřevokazným houbám a plísním
- Insekticidy – zabraňují hmyzu požírání zdravého dřeva, preventivní nebo likvidují hmyz ve dřevě
- Příp. baktericidy – účinné proti bakteriím
- Inhibitory povětrnostní koroze – zvětšení odolnosti dřeva vůči atmosférickým vlivům
- Inhibitory chemické koroze – odolnost proti agresivním chemikáliím
- Retardéry hoření

Protože se tato bakalářská práce věnuje retardérům hoření a zhodnocení jejich vlivu na chemické složení dřeva, budou dále blíže specifikovány pouze prostředky s retardačním účinkem vůči ohni. TICHÝ (2017)

Retardéry hoření

Zde se o retardérech hoření zmírníme jen okrajově, protože tomuto tématu je věnována samostatná kapitola níže.

Jedná se o látky, které svou vlastností zpomalují rozklad a hoření dřeva chemickými i fyzikálními způsoby. Tyto látky mají následující schopnosti, díky kterým mohou narušit vztah „hoření dřeva – vnější zdroj tepla – kyslík“:

- Vytváření izolační vrstvy a tím tepelně izolují dřevo od požáru
- Snižují koncentraci kyslíku ve dřevě i v jeho blízkosti
- Znemožňují přístup kyslíku k vnitřnímu i vnějšímu povrchu dřeva
- Během hoření dřeva unikají hořlavé plyny, které tyto látky ředí nehořlavými plyny
- Podporují dehydrataci
- Brání znovu splnutí dřevěného uhlí, které je zdrojem pokračování požárů
REINPRECHT (2008), LINHART (2010)

3. Hoření dřeva

Dřevo je nejpoužívanějším materiálem ve stavebnictví, ale má však dva nedostatky, které způsobují jeho menší odolnost. Jedná se o nízkou odolnost vůči napadení biotickými činiteli a je snadno zápalné a hořlavé. Tyto nedostatky jsou zapříčiněny chemickou

stavbou dřeva. Jedná se o organickou hmotu složenou z uhlíku (50 %) kyslíku (43 %) a vodíku (5 %). HUMLAK (2005), CHOBOLA (2012)

Hoření je chemický děj, vyvolaný zdrojem vznícení a projevující se uvolňováním tepla, který je doprovázen plameny a světelným efektem. Aby mohlo dojít k hoření dřeva, je zapotřebí třech základních podmínek: přítomnost hořlaviny, přítomnost a dostatečný přístup kyslíku, dostatečná zápalná teplota

Co se týče dřeva a dřevěných konstrukcí, jsou dvě z výše uvedených podmínek hoření (přítomnost hořlaviny a přítomnost kyslíku) vždy splněny. Z tohoto hlediska byl donedávna propagován názor, že dřevo není vhodný stavební a konstrukční materiál. Opačný názor je však pravdou. Pokud jsou dřevěné konstrukce a trámy dostatečně dimenzovány, zachovají při požárech svoji stabilitu a únosnost několikanásobně delší doby než například ocelové konstrukce, které jsou vedené jako nehořlavé. Dřevo však můžeme chránit i s relativně malými náklady proti působení hoření:

- Snížením hořlavosti
- Snížením vznětlivosti
- Zpomalením rychlosti šíření plamene

Hořlavost je schopnost dřeva vznítit se, hořet anebo žhnout účinkem zdroje vznícení. CHOBOLA (2012), Hořlavost se dělí do tříd hořlavosti uvedených níže v tabulce 1.

Tabulka 1- Tabulka stupňů hořlavosti. HUMLAK (2005), KARAL (2020)

Stupeň hořlavosti	Příklad
A – nehořlavé	beton, žula, cihly, malty, omítky, sklo ...
B – nesnadno hořlavé	Izomin, Lignos, skelný laminát, PVC, Rotizol ...
C1 – těžce hořlavé	dřeviny dub a buk, Horbex, tvrzený papír, Sirkolit, překližka pro všeobecné použití ...
C2 – středně hořlavé	dřeviny jehličnaté, Piloplat, korkové desky, dřevotřískové desky, dřevovláknité desky Duplex ...
C3 – lehce hořlavé	Laminátové dřevotřískové desky, Pilolamit, dřevovláknité desky Akulit, organické sklo, lehčený polyetylén ...

Na hoření dřeva nemá vliv pouze chemická stavba, ale i další faktory, mezi které řadíme:

- **Geometrie vzorku** – poměr plochy k objemu, tvar, velikost, ostré hrany, podíl čelních a bočních ploch, trhlíny, suky, drsnost povrchu
- **Pomocné látky** – biocidy, retardéry hoření, lepidla, nátěrové hmoty apod. U těchto pomocných látek musíme brát v potaz i jejich požárně technické vlastnosti.
- **Vnitřní struktura dřeva** – podíl jarního a letního dřeva, hustota, anatomická stavba, pórovitost, propustnost pro plyny a kapaliny, měrné teplo a tepelná vodivost
- **Druh dřeviny** – je pochopitelné, že každá dřevina bude díky své struktuře a svým vlastnostem hořet jinak.
- **Parametry okolní atmosféry** – rychlost proudění větru, teplota a relativní vlhkost vzduchu (k tomu související vlhkost dřeva), skladba vzduchu. WOFFOVÁ (2018), KARAL (2020), HUMLAK (2005), KARAL (2020), MÜNSTER (2011), VAŠÁTKO (2009)

Hořlavost dřeva souvisí i s následujícími teplotními pojmy: VAŠÁTKO (2009)

- Teplota vzplanutí: nejnižší teplota proudícího vzduchu kolem vzorku, díky které dojde k zapálení směsi plynných produktů rozkladu.
- Teplota vznícení: nejnižší teplota proudícího kolem vzorku, díky které dojde k samovolnému zapálení vzorku bez přítomnosti vnějšího zápalného zdroje.
- Teplota hoření: nejnižší teplota při které dojde k zapálení a k hoření.

3.1. Procesy probíhající při hoření dřeva

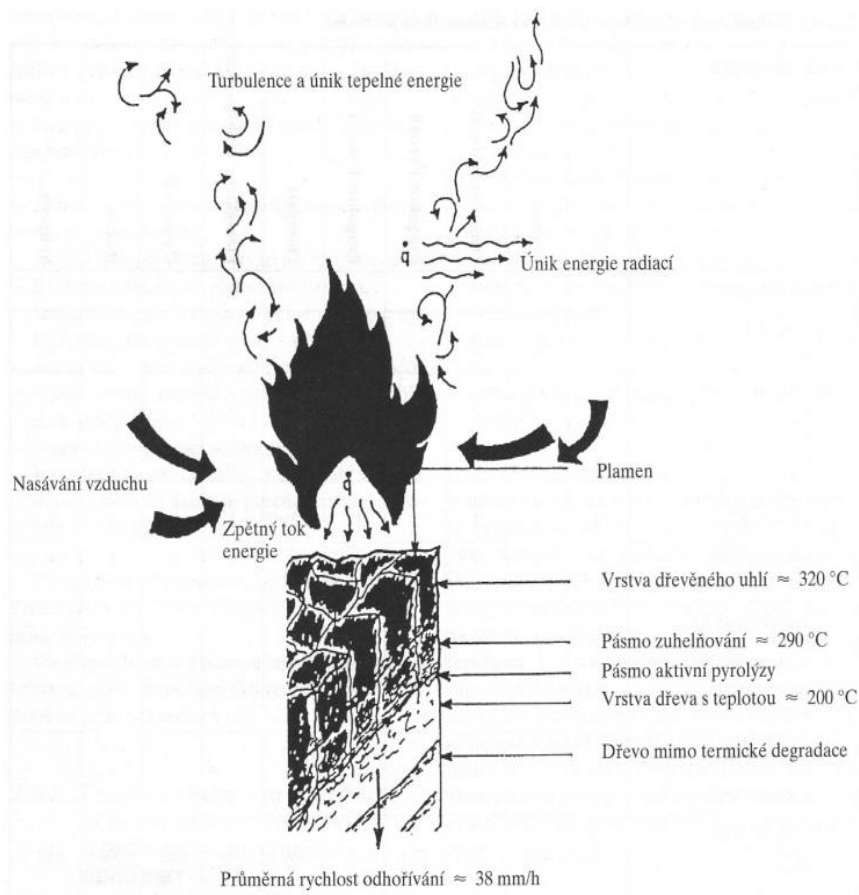
Na začátku je dřevo termicky dlouhodobě zatěžováno při teplotě v intervalu 80 až 120 °C. Při takových teplotách dochází převážně k vysušování a k uvolňování volné i vázané vody. To má za následek zvětšení vnitřního povrchu dřeva, který přichází do styku s kyslíkem, a proto je dřevo snadněji zapalitelné. V této části se tvoří na povrchu trhlíny, dřevo mírně hnědne a případně vytéká pryskyřice, ale mechanické vlastnosti dřeva se prakticky nemění. HRUBAN (2018)

Pokud přejdeme do vyšších teplot v intervalu 150 až 200 °C nastává první stupeň termické degradace. Při těchto teplotách dochází k dehydrataci hemicelulózy a celulózy. Barva dřeva se výrazně mění na hnědou a je viditelný pokles mechanických vlastností

dřeva. Nejvíce se zhoršuje houževnatost. Stále však nedochází k uvolňování hořlavých plynných produktů. HUMLAK (2005), WOFFOVÁ (2018)

V druhém stupni termické degradace, kdy se pohybujeme při teplotách okolo 220 °C, nastává depolymerizace, což je pyrolýza polysacharidů a ligninu. Výsledkem je tvorba plynných produktů typu: methan, vodík, oxid uhličitý, aldehydy, ketony atd. Po rozptýlení nad povrchem dřeva reagují tyto hořlavé nízkomolekulární látky se vzdušným kyslíkem. Tím dochází za vývoje tepla a světla k jejich hoření. Pyrolýza a toto uvolňování značně snižují mechanické vlastnosti dřeva, především pak pevnost. KARAL (2020)

Poslední fází termické degradace dřevní hmoty je tvorba dřevěného uhlí. Pohybujeme se v teplotách okolo 350 °C a při dostatečné přítomnosti kyslíku dřevo samovolně bezplamenně hoří – žhne. Díky tomu dochází k uvolňování energie a tím se napomáhá k další pyrolýze vnitřních vrstev dřeva. Po dokončení procesu zbývá jen anorganický zbytek, tedy popel. Popel je konečným produktem celého hoření dřeva. Schéma hoření dřeva je viditelné na obrázku 1. CHOBOLA (2012), HUMLAK (2005), KARAL (2020)



Obrázek 1- Schéma hoření dřeva. HUMLAK (2005)

3.1.1. Vzplanutí

Pokud dosáhneme spodní hranice hořlavosti, materiál vzplane nebo se vznítí. Ke vzplanutí dochází za přítomnosti vnějšího plamene nebo jiskry, zatímco vznícení je za předpokladu, že teplota vystoupá nad teplotu vznícení. Vzplanutí závisí na několika proměnných, mezi které patří: chemické a fyzikální vlastnosti materiálu a okolí, dostupnost kyslíku, teplota.

Pokud dojde ke vzplanutí, je proces hoření exotermický pouze v případě, že vzniklá energie potlačí endotermické požadavky potřebné pro pyrolýzu.

Je dáno že teplota ve vzplanutém ohni musí být dostatečně velká k udržení rychlosti dekompozice polymeru, aby byla zachována koncentrace těkavých hořlavých látek v rámci limitů pro hořlavost. PRICE, ANTHONY, CARTY (2001), MÜNSTER (2011)

Bod vzplanutí

Jedná se o dosažení teploty materiálu, díky kterému se v důsledku termického rozkladu vyvine určité množství plynů, které s příměsí vzduchu při přiblížení k plamenu vzplanou a po jeho oddálení uhasnou. Teplota vzplanutí u dřeva se vyskytuje mezi 180 až 275 °C a je závislá na druhu dřeviny, chemickém složení, vlhkosti či hustotě. Bod vzplanutí je jasně definován pouze u tekutin. Časy vzplanutí jednotlivých dřevin v závislosti na teplotě jsou uvedeny v tabulce 2. PRICE, ANTHONY, CARTY (2001)

Tabulka 2- Čas vzplanutí dřeva v závislosti na teplotě a druhu dřeviny. PRICE, ANTHONY, CARTY (2001)

Dřevina	Čas vzplanutí (s) v závislosti na teplotě			
	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C
smrk	19,6	5,3	2,1	1,0
borovice	11,8	6,0	2,3	1,4
dub	13,3	4,7	1,6	1,2
lípa	15,4	6,0	1,6	1,2

3.1.2. Degradace a dekompozice

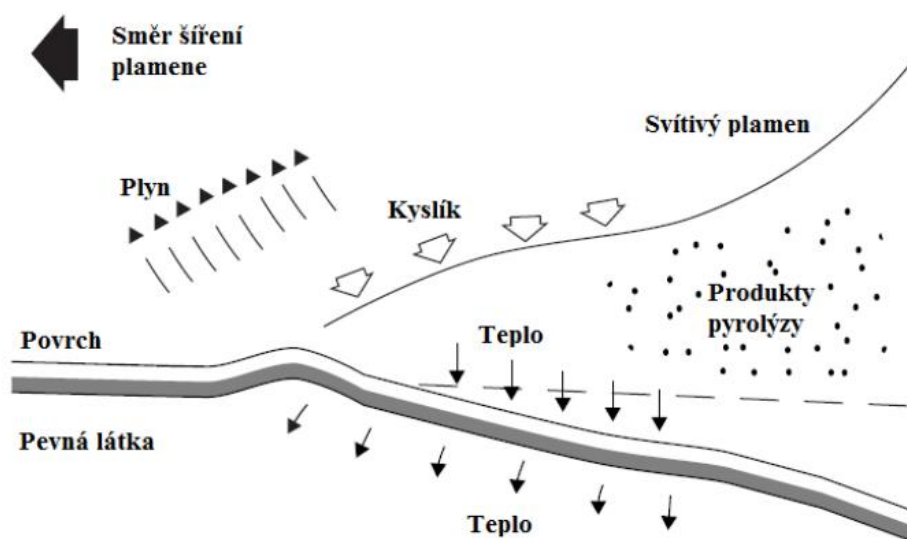
Tepelná degradace – Pokud na materiál působí teplo, dojde k znehodnocení nebo ke zhoršení některých vlastností oproti stavu před působením tepla. Díky působení zvýšené teploty však můžeme urychlit transport stabilizátorů, změkčovadel a dalších přísad.

Tepelná dekompozice – Za působení tepla je materiál rozložen na části komponentů. Pro polymerní materiály to má za následek porušení vazeb díky depolymerizaci a následné rozbití potenciálních molekul paliva. Je nutné si uvědomit, že rozpad polymeru, vznik volných radikálů v podmínkách požáru, chemická reakce štěpení a následná pyrolýza fragmentů, mohou být velmi komplexní děj. PRICE, ANTHONY, CARTY (2001), MÜNSTER (2011)

Tepelná dekompozice je často iniciována disociací kovalentních vazeb a formováním radikálů. Disociační energie tvoří vazbu, která závisí na povaze atomů a také na prostředí, kde se vazba nachází. Díky hodnotám disociační energie můžeme vysvětlit proč se některé vazby rozpadají dříve než jiné.

3.1.3. Šíření plamene

Plamen se označuje jako viditelná oblast hořících plynů nebo par vyzařující velké množství tepla. Z jeho barvy a svítivosti lze poznat o jaký druh spalovací látky a dokonalost spalování se jedná. Teplo vzniklé skrze proces hoření podporuje pyrolýzu polymeru, které můžeme najít v cyklu hoření. Rychlost pyrolýzy bude vést k zvyšování dodávky paliva do plamene. Plamen se pak následně šíří po povrchu polymeru. VILÍMEK 2003. Pro zjednodušený model chemických procesů, které se nacházejí v plamenu, použijme reakci vyskytující se ve svítivém plamenu při hoření uhlovodíků. Nejdůležitějším krokem je podpora vysoce reaktivních radikálů $H\cdot$ a $OH\cdot$. Tyto radikály zajišťují vysokou rychlost šíření plamene. Schématický popis šíření plamenu vidíme na obrázku 2: Plamen postupuje přes rozkládací povrch polymeru. Povrchová teplota polymeru je $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ a je nižší než teplota svítivého plamene a jeho okraje. Zde se teplota pohybuje s reakcí s kyslíkem okolo $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Šíření plamene nám také ovlivní spalné teplo. Pokud bude spalné teplo větší, bude i větší množství tepla uvolněné do plamene a naopak. PRICE, ANTHONY, CARTY (2001), MÜNSTER (2011)



Obrázek 2- Schéma šíření plamene. PRICE, ANTHONY, CARTY (2001)

4. Úprava dřeva retardéry hoření

Retardéry nebo zpomalovače hoření patří do skupiny chemikálií, které se skládají z organických i anorganických sloučenin. Jedná se o látky, které zlepšují tepelnou odolnost materiálů, zabraňují a zpomalují hoření a šíření plamene po povrchu. U efektivních retardérů hoření se předpokládá i omezení vzniku toxických zplodin a kouře. POSNER, ROOS, OLSON (2010)

Pojem retardace hoření lze definovat jako proces, kdy u materiálu vystaveného ohni dochází ke zpomalení a šíření ohně. MÜNSTER (2011)

Proces hoření se skládá z 5 kroků a retardace hoření může být dosažena v jakémkoliv kroku. Nejrychlejšího zpomalení dosáhneme, když začleníme retardéry hoření do polymerní matrice. Tato přidaná aditiva jsou schopna potlačit vzplanutí a hoření za přítomnosti kyslíku. KUBA (2010)

4.1. Principy ochrany proti hoření

Dřevo bez dostatečných úprav zařazujeme z hlediska hořlavosti do stupně C2 a C3. Zařazení se provádí podle toho, o jaký druh dřeviny se jedná. Snížení hořlavosti lze nejnápadněji dosáhnout omezením přístupu vzduchu. Díky ochraně se dřevo samozřejmě

nestane nehořlavé, ale můžeme degradaci zpomalit. V dnešní době je možné prodloužit odolnost dřeva při požáru o 10 až 15 min. Máme několik principů, jak dřevo chránit: VAŠÁTKO (2009)

Obalení tepelně izolujícími hmotami

Pokud dřevo obalíme tepelně izolujícím materiálem, dojde k oddálení vzniku hořlavých plynů. Jedná se o látky s nízkou tepelnou vodivostí a způsob aplikace je především zasypání šterkem, pískem, popelem nebo škárou. Pokud chceme vytvořit na povrchu dřeva nehořlavou vrstvu ve formě pěny, použijeme na povrch materiálu vápennou maltu či moderní nátěrové hmoty. Je to nejsnadnější a jedna z neúčinnějších metod, kterou ovšem nemůžeme použít vždy. Nelze jí použít z estetického či konstrukčního hlediska. Většinou se používá velice silná ochranná vrstva, která může časem odpadnout nebo dojít k mechanickému poškození. WOFFOVÁ (2018)

Změna procesu pyrolýzy

V materiálu dochází ke štěpení organických sloučenin, jelikož je materiál zahřátý nad svou mez tepelné stability. Tomuto procesu se říká pyrolýza. Díky tomuto procesu reagují vznikající organické sloučeniny s kyslíkem a při hoření dochází k úniku plynné látky. Z hořícího materiálu vzniká popel, který slouží jako bariéra mezi ohniskem hoření a materiálem. Retardéry hoření mohou být použity přímo do struktury materiálu, kde působí proti štěpení sloučenin. Díky jejich působení dochází k omezení vzniku hořlavých látek, což má za následek větší tepelnou stabilitu dřeva. Retardéry na bázi fosforu vytvářejí při zvýšené teplotě polymery a uvolňují kyselinu fosforečnou, díky které vzniká sklovitá vrstva. Vytvořená vrstva brání přístupu kyslíku a chrání materiál před hořením. PETROVÁ, SOUDEK, VANĚK (2015)

Ředění vznikajících hořlavých plynů

Pokud vzniklé hořlavé plyny dostatečně zředíme, stanou se nehořlavými a díky tomu brání přístupu kyslíku. Tohoto procesu můžeme docílit nátěry či impregnačními látkami, které se při zahřátí rozkládají na jednodušší. Jedná se hlavně o plynné nehořlavé sloučeniny. Látky se na povrchu dřeva smíchají s hořlavými plyny uvolněnými ze dřeva a zapříčiní vzniku zápalné či hořlavé směsi. Mezi látky na ředění hořlavých plynů se nejčastěji používají amonné soli nebo borax či soda. Výhodou je, že zmiňované látky potřebují pro svůj rozklad teplo a díky tomu brání dřevo před ohřátím na jeho rozkladovou teplotu. ROWELL (2013)

Reakce k plameni

Při hoření materiálů vznikají volné radikály, které podporují proces hoření. Hlavním procesem je reakce atmosférického kyslíku s radikálem vodíku, který je odštěpován z paliva a vzniká reaktivní hydroxylový radikál. PETROVÁ, SOUDEK, VANĚK (2015)

Mechanismus je v plynné fázi založen na chemické reakci retardérů v plameni. Při zahřátí bromových retardérů se uvolňuje bromovodík nebo se odštěpí radikál bromidu. Následná reakce s radikály obsaženými v plameni způsobuje inhibici hoření. Ke zpomalení hoření přispívá i spékání polymeru na úkor těkavých látek. KARAL (2020)

Ochlazování

Je založené na endotermní chemické reakci. To znamená, že teplo je zapotřebí dodávat a tím se dřevo ochlazuje. Tento proces může být například u látky s nízkou teplotou tání. Teplo se nejdříve spotřebuje ke změně skupenství použité látky. Využití naleznou některé hydroxidy kovů alkalických zemin nebo kyselina boritá. WOFFOVÁ (2018)

Podpoření tvorby zuhelnatělé vrstvy

Při hoření se vytváří zuhelnatělá vrstva, která má relativně silný tepelný izolační efekt. Tento jev je evidentní na stavbách, kde se vyskytl požár. Po požáru můžeme některé krovy zachovat právě díky zuhelnatělé vrstvě. Díky této vrstvě se zpomaluje hoření a u silnějších konstrukcí může způsobit samovolné přerušování hoření. Existují některé chemické látky, které svou přítomností podpoří rychlost tvorby zuhelnatělé vrstvy. Tyto retardéry zvyšují množství ochranné vrstvy spalin a zvyšují rychlost hydrolýzy glykosidických vazeb. Zároveň však snižují počáteční teplotu termické dekompozice. Jedná se o látky s kyselou reakcí, které musí vytvářet volné anhydridy nebo obsahovat kyselé soli. Jde o amonné sloučeniny, mezi které řadíme: fosforečnany, halogenidy a sírany WOFFOVÁ (2018), ROWELL (2013), SAIN, PARK, SUHURA, LAW (2004)

4.2. Technologie a způsob aplikace

Snížení hořlavosti lze dosáhnout pokrytím materiálu nehořlavou izolující látkou nebo pomocí hloubkové impregnace. Mezi technologie pro snížení hořlavosti zařazujeme:

4.2.1. Protipožární nátěry

V minulosti se na snížení hořlavosti dřevěných konstrukcí používaly nátěry hlinkou nebo vápnem, resp. hliněnou mazaninou nebo nástřiky omítkou. Používaly se také nátěry na bázi organických látek např. volská krev. Tyto látky obsahují složky, které uvolňují pyrolýzou dusík. U některých domů se během 2. světové války na ochranu proti ohni používal i obarvený (narůžovělý) roztok vodního skla. Dnes se tento prostředek nepoužívá, avšak při rekonstrukci staveb ošetřených tímto roztokem dochází k potížím, protože se velmi těžko odstraňuje. VAŠÁTKO (2009), HUMLAK (2005)

V současnosti se používají intumescentní nátěry, kterými můžeme za vhodných podmínek dosáhnout zařazení dřeva z hlediska hořlavosti až do stupně A. Zařazení do této skupiny znamená, že nátěrem opatřené dřevě splnilo příslušné srovnávací kritérium, které stanovuje norma pro daný stupeň. Neznamená to, že by dřevě bylo nehořlavé. Funkce takových nátěrů je dána rozkladem vhodně formulované chemické směsi. Používají se i modernější přípravky na ochranu dřeva, které jsou na bázi vanadu, silikonu, modifikovaných polyuretanů nebo složitých organických komplexů, ale jsou oproti intumescentním nátěrům dražší. HUMLAK (2005)

Pro zvýšení požární odolnosti je u nátěrů důležitá tepelně izolační vrstva pěny, její životnost, struktura a zakotvení v povrchu dřeva. Čím je struktura a životnost pěny větší a čím déle vydrží při zvyšující se teplotě, tím více nátěr podporuje zvyšování požární odolnosti. U dřeva se pěna musí vytvářet co v nejkratší době, protože k odbourání hemicelulózy dochází již při teplotě 150 až 170 °C a celulózy při teplotě 250 až 300 °C. Pokud intumescentní reakce začne až po překročení výše zmíněných teplot, je pozdě a nátěr je téměř zbytečný. Nátěr musí být propustný pro vodní páru, jelikož dřevě obsahuje velké množství vody, která se při požáru odpaří. Nátěrová pěna by měla reagovat na požár nejpozději do 1 max. do 2 minut. VAŠÁTKO (2009)

Protipožární nátěry se na českém trhu většinou nenacházejí ve volném prodeji, protože je nutné aplikaci provádět pod dohledem odborné firmy. Tyto firmy vystaví na základě ošetření doklad pro stavební řízení.

4.2.2. Impregnace

Snížit hořlavost dřeva lze i impregnací. Impregnaci rozlišujeme povrchovou, hloubkovou, anebo můžeme provádět pouze máčení dřeva v impregnačních roztocích.

Impregnace má většinou polyfunkční účinek. Při hoření aktivní látky uvolňují vodu nebo vytváří nehořlavé plyny, které se dostávají pryč z povrchu hořícího dřeva a hořlavé spaliny ředí tak, že potlačují rozvoj plamene. Svým rozkladem odčerpávají z povrchu chráněného materiálu teplo a tím pádem zpomalují rozvoj hoření. Dále omezují následné žhnutí zuhelnatělých vrstev dřeva a další reakce. VAŠÁTKO (2009)

Účinnost impregnace je oproti intumescentním nátěrům značně nižší a díky tomu je v současné době na ústupu. Dalším z důvodů ustupování impregnace je i ten, že některé používané látky způsobují z dlouhodobého hlediska degradaci a stárnutí dřevěných konstrukcí. V ojedinělých případech může dojít až k poklesu fyzikálně mechanických vlastností dřeva. Pro konstrukce dřevostaveb se takto ošetřené dřevo většinou nepoužívá. HUMLAK (2005)

4.2.3. Nástřiky, omítky, mazaniny

Ochrana dřevěných stropů omítkou proti ohni byla přikázána patentem Josefa II. a není zcela vyloučeno, že podobné nařízení platilo již dříve, a to podle zvláštních předpisů vydaných Karlem IV. v roce 1348. Podobně na tom byly mazaniny. Mazaniny se vyztužovaly nejdříve slámou či proutím, později pak rákosem. Velmi vhodné bylo využití na stropěch pod půdou obytných domů. Tato metoda se používala až do 20. století a šlo o běžný způsob povrchové úpravy dřevěných stropů. Mazaniny měly kromě požární ochrany i další funkce. Omítka nebo mazanina dřevo izoluje a brání přístupu vzduchu, tudíž účinně brání rozšíření požárů. Ovšem i tato metoda má své zápory. Upravené stropy omítkou či mazaninou byly snadněji napadány dřevokaznými činiteli, obzvláště v místech, kam zatékalo. VAŠÁTKO (2009)

4.2.4. Obklady

Obklady se u dřevěných konstrukcí obvykle provádějí v souvislosti s požadavkem na zvýšení požární odolnosti nosných nebo dělicích konstrukcí. Používají se v hojné míře a nejvíce pro tyčové nosné prvky, v půdních vestavbách, stropních konstrukcích a všude tam, kde nátěr proti požárům nestačí nebo není možné ho uskutečnit.

Mezi nejpoužívanější protipožární obklady dřevěných konstrukcí patří sádrovláknité a sádrokartonové desky. Jejich výhodou, oproti ocelovým konstrukcím, je to, že desky mohou být kotveny přímo do obkládaného dřeva. Obložení lze zrealizovat za předpokladu, že jsou spáry mezi prkny kryty lištou nebo je zde zhotoveno péro na drážku či polodrážku. Podle tloušťky prken můžeme dosáhnout pomocí sádrovláknitých a

sádrokartonových desek velké požární odolnosti. Čím větší tloušťka, tím větší odolnost. VAŠÁTKO (2009)

4.3. Druhy retardérů hoření

4.3.1. Historie a vývoj

Vývoj prostředků pro zpomalení hoření dřeva byl prováděn nepravidelně a s přestávkami a výsledkem byl jejich nedostatek. Tyto přípravky byly otestovány jen základně a bez dalších příslušných bezpečnostních postupů. Je patrné, že v minulosti byla ochrana dřeva před hoření prováděna nekvalitními přípravky. V minulosti se hojně jako retardéry hoření využívali např. látky obsahující brom. Nicméně u látek byla zjištěna perzistivita a jejich akumulace k životnímu prostředí. Jako alternativa se hodí nové bromové látky nebo přísady obsahující křemík. Dalším důvodem špatného využívání prostředků je i jejich aplikace. Na vybrané materiály se nanášelo zbytečně velké množství přípravků. PETROVÁ, SOUKUP, DANĚK (2015)

V minulosti se nanášely na povrch dřeva přípravky na bázi skla, kam můžeme zařadit např. Betogen D-55, Pyrosal K anebo Pyroton 50. Odolnost byla v praxi velmi malá, jelikož díky nedostatečnému prověření ztrácely své ochranné vlastnosti. Jejich následná oprava byla obtížná a nevyplatila se. Další látky pro ochranu dřeva byly sloučeniny na bázi amonných solí. Tato skupina sloučenin však způsobovala rozvláknění povrchu dřeva až do hloubky 5 mm. Používání retardérů hoření je na vzestupu od poloviny 19. století díky objevení nových polymerních materiálů. Polymery nahradili tradičně používané materiály díky svému snadnému zpracování, vyšší odolnosti, pevnosti a pružnosti a také díky odolnosti vůči kyselinám.

Díky zájmu o životní prostředí probíhalo v posledních letech několik výzkumů již používaných látek a jejich vlivu na ošetřené dřevo. Látky používané pro zpomalení hoření jsou dle výzkumu přehodnocovány. Ovšem technologie retardérů hoření má velmi důležitý význam pro požární bezpečnost, a proto se hodnotí klady i zápory. Halogenové retardéry hoření mají vysokou účinnost a univerzálnost při snižování nebezpečí požáru, ale jejich toxicita a bioakumulace vedly ke snížení jejich výroby a použití. Díky předpisům sílí tlak spotřebitelů proti halogenovým retardérům hoření, a proto jsou nahrazovány nehalogenovými variantami. Jako alternativy k životnímu prostředí byly navrženy anorganické přísady, mezi které můžeme zařadit např. hydroxid hlinitý či

hořečnatý. Bohužel i jejich užívání je omezeno, jelikož k účinnému samozhášení je nutno dodat k materiálu až 70 % anorganických retardérů. V současnosti preferovaným systémem jsou kombinace dusíkatých látek a sloučenin fosforu. Další volbou mohou být nanomateriály. PETROVÁ, SOUKUP, DANĚK (2015)

4.3.2. Rozdělení retardérů hoření a příklady

V dnešní době jsou vyráběné či dostupné na trhu dva systémy vodních retardérů hoření. Tyto systémy lze klasifikovat do dvou základních skupin:

- a) koncentrované roztoky anorganických solí v kombinaci s různými přípravky zlepšujícími jejich vlastnosti,
- b) vodné polymerní retardační roztoky obsahující pěnotvorné složky – tzv. intumescentní retardéry hoření. CHOBOLA (2012)

a) Anorganické retardéry hoření

Jedná se o nejstarší retardéry. Anorganické retardéry zahrnují více než 50 % z látek, které se prodávají pro zpomalení hoření. Mezi tuto skupinu patří retardéry na bázi fosforu, dusíku nebo bromu, oxidy antimonu, grafit a další. Jejich velkou výhodou je, že při hoření neuvolňují nebezpečné látky.

Anorganické retardéry jsou založené na fyzikálním tlumení hoření. Při hoření ředí hořlavé plyny uvolňující se nehořlavými plyny v plynné fázi. Při reakci se odebrá teplo z plamene, čímž tlumí hoření. Díky rozkladu retardéru se tvoří sklovité vrstvy, které brání oxidaci. VIK (2007), PETROVÁ, SOUDEK A VANĚK (2015), HORNSBY (2010)

Rozdělení retardérů hoření podle chemického složení:

- Halogenové retardéry hoření
- Na bázi hydroxidů kovů alkalických zemin
- Na bázi fosforu
- Na bázi boru
- Dusíkaté retardéry hoření

Halogenové retardéry

Nejúčinnější retardéry hoření jsou založeny na sloučeninách halogenů. Halogenové retardéry působí primárně v plynné fázi. K rozkladu dochází při teplotách větších jak 300 °C. Mechanismus retardérů je založen na rozštěpení vazby mezi uhlíkem a halogenem. Pořadí stability vazeb je $F > Cl > Br > I$. Prvky jodu a fluoru nejsou vhodné pro tvorbu sloučenin omezující hoření. Tepelná stabilita sloučenin jódu je nižší a díky tomu její využitelnost omezena. Naopak sloučeniny fluoru jsou moc stabilní, a proto se nepoužívají jako retardéry hoření. Ovšem do některých synergických směsí se sloučeniny fluoru používají. KARAL (2020), MÜNSTER (2011)

Z halogenových retardérů se nejčastěji používají retardéry na bázi bromu, protože mají největší účinnost. Je známo přibližně 75 různých komerčně vyráběných bromových retardérů. Látka nejčastěji používaná je hexabromcyklohexan. Schopnost zpomalovat hoření je závislá na uvolňování atomů bromu do plynné fáze ještě před tím, než materiál dosáhne zápalné teploty. Díky hoření se uvolňuje vodík, který se následně váže na bromový radikál. Výsledkem procesu je tvorba zuhelnatěné vrstvy, což vede ke zpomalení hoření. KARAL (2020), chemické listy, POLC (2015)

Mezi používané halogenové retardéry v současnosti lze zařadit dekabromdifenylether nebo tetrabrombisfenol.

Dekabromdifenylether je aditivní bromový retardér působící v plynné fázi. Obsah bromu je v daném prvku cca 83 %, díky tomu má retardér vysokou účinnost. Při normální teplotě se jedná o pevnou látku, ovšem při teplotě okolo 300 °C dochází k tání. Zvýšit účinnost můžeme přidáním sloučenin antimonu. VIK (2007)

Tetrabrombisfenol je nejčastější bromový retardér hoření. Lze jej použít jako reaktivní i aditivní. Častěji se však používá jako reaktivní retardér. Figuruje v plynné fázi hoření. Za běžné teploty je krystalický a při teplotě 182 °C dochází k jeho tání. VIK (2007)

Na bázi hydroxidů kovů alkalických zemin

U těchto typů retardérů hoření probíhá ochlazování. Vlivem zvýšené teploty jsou hydroxidy rozkládány a uvolňuje se voda. Celé reakce pohlcuje teplo. Výsledkem jsou páry a plyny, které ředí hořlavé plyny v polymeru.

Nejčastěji se využívá *hydroxid hořečnatý* $Mg(OH)_2$, který se rozkládá při teplotě okolo 300 °C a *hydroxid hlinitý* $Al(OH)_3$, který má nižší teplotu rozkladu (200 °C). Hydroxid hořečnatý můžeme využít na místa, kde dochází k většímu tepelnému zatěžování. Díky rozkladu hydroxidu a karbonizaci uhlíkového zbytku z dřevěné hmoty se vytváří povrchová vrstva.

Jejich výhodou při použití je to, že nejsou toxické, mají nízké náklady na výrobu a velmi snadno se s nimi manipuluje. Jejich nevýhodou je použití ve velkých dávkách, protože mají malou účinnost. Proto je vhodné je kombinovat s jinými retardéry hoření. JANKOVSKÝ, LACHMAN, STASZKOVÁ (1999), HUMLAK (2005), PETROVÁ, SOUDEK, VANĚK (2015)

Fosforové retardéry hoření

Retardéry hoření na bázi fosforu se používají již několik desítek let. V posledních letech se používají jako náhražky za halogenové retardéry, jelikož jsou šetrné k životnímu prostředí. Díky tomu probíhá aktivní výzkum v oblasti nových retardérů na bázi fosforu. Tyto retardéry fungují dvěma způsoby:

- přerušení exotermního procesu a zachycování volných radikálů
- zvýšení produkce uhlíku a tvorba ochranné vrstvy

Fosforové retardéry mají vyšší účinnost a díky tomu se využívají v menším množství. Zastoupení v matici se pohybuje mezi 7-8 %. WOFFOVÁ (2018), PLOC (2015), KUBA (2010), MÜNSTER (2011)

Používají se organické i anorganické formy. Větší účinnosti dosahují především organické retardéry. Jejich vyšší účinnost je však podmíněna vyšší cenou a mohou se uvolňovat do prostředí jak při výrobě, tak i z ošetřeného materiálu. Anorganické formy nejsou toxické, jelikož fosfor zůstane v popelu, mají však několik nevýhod: špatná stabilita, problematika s kompatibilitou s maticí, vysoká citlivost na vlhkost, nízká účinnost ROWELL (2013)

Příklady:

Červený fosfor P_n je aditivní retardér hoření, u něhož při teplotě 400 °C dochází k dekompozici. Tlumení hoření je umožněno amorfní strukturou. Na povrchu sloučeniny vzniká kyselina fosforečná, díky které vzniká zuhelnatělá vrstva. VIK (2007)

Fosforečnan amonný $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ je velmi často používaný jako retardér hoření pro širokou škálu materiálů. Sloučenina je efektivní při relativně malých nákladech, ale její nevýhodou je rozpustnost ve vodě. JOSEPH, EBDON (2010)

Hydrogenfosforečnan amonný $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ je anorganický fosforečnan. Jedná se o nestabilní retardér hoření při pokojové teplotě. Tento typ retardéru hoření budeme zkoumat v praktické části níže. TRIBULOVÁ (2016)

Dihydrogenfosforečnan amonný $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ je amonná sůl kyseliny fosforečné. Jedná se o retardér hoření, který je stabilní při pokojové teplotě. Tento typ retardéru hoření budeme zkoumat v praktické části níže. TRIBULOVÁ (2016)

Na bázi boru

Sloučeniny boru jsou velmi častou skupinou používanou jako retardéry. Tyto sloučeniny mají nízkou teplotu tání. Pokud se sloučeniny vystaví vysokým teplotám, vytvoří se na povrchu ošetřeného materiálu sklovité filmy. Nejčastěji se používá borax a kyselina boritá, které lze používat společně. Lze využít také alkalické boráty, ale jejich použití má negativní vliv na vlastnosti materiálu, protože způsobují ztráty na pevnosti. Retardéry hoření na bázi boru mají celkově nedostatečnou účinnost, a proto jsou velmi často kombinovány s dalšími aditivy. ROWELL (2013)

Příklady:

Boritan zinečnatý $\text{Zn}_3(\text{BO}_3)_2$ je nejčastěji používaný borový retardér, jelikož má schopnost zabránit vzniku dýmu. Většinou je v hydratované formě. Při teplotě 300 až 480 °C uvolňuje molekuly vody, které ředí hořlavé plyny a napomáhají tvořit zuhelnatělou vrstvu. WILKIE, MORGAN (2010), VIK (2007)

Kyselina boritá H_3BO_3 omezuje žhavé spalování a snižuje zápach procesu. Má však velmi malý vliv na samotné šíření plamenu. Tento typ retardéru hoření budeme zkoumat v praktické části níže. ROWELL (2013), TRIBULOVÁ (2016)

Borax (dekahydrát tetraboritanu sodného) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ zabraňuje šíření plamene velmi efektivně, ale podporuje žhnutí a doutnání. Tento typ retardéru hoření budeme zkoumat v praktické části níže. ROWELL (2013), TRIBULOVÁ (2016)

Dusíkaté retardéry hoření

Největší výhodou je jejich vysoká účinnost při nízké koncentraci. Jedná se o nekorozivní sloučeniny, které při spalování nevytvářejí dioxany a furany a také vykazují dobrou UV stabilitu.

Mechanismy účinku nejsou přesně objasněny. Retardéry na bázi dusíku fungují na několika principech. Při vysokých teplotách mají dostatečnou stabilitu, díky které fyzicky inhibují odbourávání rozkládání molekul. Mechanismus v plynné fázi odbourává stabilní molekuly obsahující dusík, díky tomu se ředí těkavé látky při rozkladu polymeru. Ve fázi kondenzované se melaniny transformují a podporují zuhelnatěnou vrstvu. MLEZIVA, ŠŇUPÁREK (2000), MÜNSTER (2011)

Příklady:

Polyfosforečnan amonný je druh kvalitního a vysoce účinného retardéru hoření s obsahem dusíku a fosforu. Jedná se o netoxický prvek. KARAL (2020)

Příklady dostupných komerčních prostředků na bázi anorganických solí

Pyronit

Je složen z diamoniumfosfátu a oxidu boritého. Jedná se o prvek, který se používá pro povrchovou úpravu. Díky Pyronitu se požární odolnost prodlouží až o 5 minut. HUMLAK (2005), CHOBOLA (2012)

Synpreg

Je složen z diamoniumfosfátu, síranu amonného, fluorokřemičitanu amonného a smáčedla. Jeho využití spočívá v hloubkové úpravě dřevěných konstrukcí, ale lze ho použít i pro povrchovou ochranu. HUMLAK (2005), NETOPILOVÁ (2004)

Wolmanit

Je složen z dichromanu draselného, pentahydrátu síranu měďnatého a kyseliny trihydrogen borité. Dříve se prvek využíval pouze jako ochrana proti plísní. Dnes však slouží jako ochrana proti ohni. Uplatnění najde hlavně při hloubkové ochraně. NETOPILOVÁ (2004)

Pregolit

Jedná se o čirou lehce nažloutlou tekutinu složenou z alkylbenzyl dimethylamonium chloridu tebuconazolu a flufenoxuronu. Prvek slouží jak na ochranu dřeva proti ohni ale i proti plísním, dřevokazným houbám a dřevokaznému hmyzu. NETOPILOVÁ (2004)

Pyroton 50

Jedná se o starý prvek, který je složený ze síranu amonného a hydrogenfosforečnanu amonného. NETOPILOVÁ (2004)

Látka CF

Jedná se o prvek složený z chloridu amonného, fosforečnanu amonného a síranu amonného. PANES (2018), HUMLAK (2005)

b) Intumescentní retardéry hoření

Jedná se o vodou ředitelné zpevňující nátěry z organických materiálů. Při zvyšování teplot několikanásobně zvětší svůj objem a mění svoji strukturu. Hovoříme o teplotách nad 150 °C. Při procesu hoření nátěr napění a vytvoří tepelně izolační vrstvu, která chrání materiál. Na povrchu se vytvoří uhlíkaté zbytky, které brání přístupu plamene. Vytvořená vrstva dokáže povrch chránit až 30 minut. CHOBOLA (2012), NETOPILOVÁ (2004)

Intumescentní retardéry se skládají ze tří částí:

- primární nátěr
- pěnotvorné složky
- svrchní ochranný nátěr

Intumescentní retardéry mají dlouhou životnost a po skončení jsou snadno odstranitelné. Jsou ve velkém počtu využívány a vyráběny. Mezi nevýhodu těchto retardérů lze zařadit jejich nepoužití v hloubkové impregnaci, protože by došlo ke snížení pevnosti dřeva. KUPILÍK (2007), NETOPILOVÁ (2004), HUMLAK (2005)

Pěnotvorné retardéry hoření zahrnují širokou škálu materiálů, jako jsou:

- látky tvořené melaninem, formaldehydem, močovinoformaldehydem, hydratovanými solemi a bobtnajícími minerálními přísadami,

- filmotvorné látky na bázi elastomerů s obsahem bobtnajících látek, jako jsou například hydráty solí bóru, křemičitany alkalických kovů či minerální látky (perlit a vermikulit),
- anilín – disulfidové adiční produkty,
- epoxidové intumescentní nátěry, které vyžadují větší tloušťku nátěru díky své menší schopnosti napěnění.
- nátěry s bobtnajícími látkami obsahující hydratované soli, minerály a organická činidla (cukry, škroby a fenolické látky), které oxidují a zuhelnatění NETOPILOVÁ (2004), CHOBOLA (2012)

Příklady komerčních prostředků typu intumescentních nátěrů

Plamostop D

Jedná se o vodou ředitelnou, středně viskózní nátěrovou hmotu, která slouží jako retardér hoření. Je složen ze směsi pigmentů a plniv doplněných o další aditiva. Přípravek se nanáší na suché dřevo v maximálně 3 vrstvách. PLAMSTO (2018), HRUBAN (2018)

Flamgart

Jedná se o látku na bázi amonných fosfátů, která slouží jako protipožární ochrana dřeva. Nátěr přípravkem Flamgart se musí provádět na očištěné dřevo od kůry a lýka a minimálně ve třech vrstvách. NETOPILOVÁ (2004)

Deraxyl B – Transparent

Jedná se o dvousložkový nátěr na bázi dřeva, vlnité lepenky a sololitu, který se používá k protipožární ochraně dřeva. Využívá se především na konstrukce krovů, dřevěné sloupy a nosníky či v interiéru dřevostavby. NETOPILOVÁ (2004), HUMLAK (2005)

Promadur

Je to látka složená ze syntetické pryskyřice bez příměsí rozpouštědel. Prvek lze používat pouze v interiéru. NETOPILOVÁ (2004), CHOBOLA (2012)

HCA

Jedná se o vodou ředitelnou nátěrovou hmotu na bázi disperze akrylátu. Využívá se nejen k ochraně dřeva proti hoření, ale i u ocelových konstrukcí či plastů. NETOPILOVÁ (2004)

5. Výzkum v oblasti chemických změn dřeva po aplikaci retardérů hoření

Dřevo a výrobky ze dřeva jsou při správných podmínkách odolné několik desítek let. Při nesprávných podmínkách ztrácí dřevo svoji pevnost. Mezi takové podmínky lze zařadit vysoká vlhkost či jeho snadné hoření. Dále životnost dřeva zkracují biotičtí činitelé. Ošetřené výrobky chemikáliemi pro ochranu dřeva proti hoření mají nežádoucí dopad na jeho strukturu, vlastnosti i na životní prostředí. REINPRECHT (2016), TRIBULOVÁ, KAČÍK, EVTUGIN (2017)

V minulosti se k ošetření dřevěných konstrukcí často používaly přípravky na bázi anorganických sloučenin. K ochraně před biologickými škůdci bývaly využívány sloučeniny arsenu, chromu, mědi a zinku, v menší míře i sloučeniny boru a fluoru nebo chlorid sodný. Jako retardéry hoření se hojně užívaly amonné sloučeniny (hlavně fosforečnany a sírany) a sloučeniny boru. Zvýšený obsah anorganických sloučenin ve struktuře dřeva nicméně může vést k jeho poškození, které se projevuje rozvlákňováním na povrchu dřeva. K rozvlákňování dřeva dochází v důsledku degradace střední lamely, která spojuje jednotlivé buňky dřeva. Při dlouhodobém působení anorganických sloučenin může docházet i k degradaci sekundární buněčné stěny. V minulosti se předpokládalo, že hlavní příčinou je mechanické působení solí při opakované rekrytalizaci ve struktuře dřeva. Podle novějších studií se anorganické sloučeniny podílí na degradačních reakcích složek dřeva. Jako hlavní reakční mechanismus pak bývá uváděna kyselá hydrolyza polysacharidických složek nebo oxidace ligninu. ANTUŠKOVÁ, KUČEROVÁ (2016)

6. Metoda diferenční skenovací kalorimetrie

Princip metody DSC je založen na udržení stejné teploty vzorku zkoumaného a referenčního. Tyto vzorky jsou zahřívány vedle sebe. Udržení nulového teplotního

rozdílu je dosaženo dodáním energie do vzorku nebo do referenčního vzorku. KLOUŽKOVÁ (2012), HÁJKOVÁ (2021)

Při DSC je plocha píku přímo úměrná změně entalpie ΔH vzorku

$$\Delta H = k \cdot P/m$$

Kde P představuje plochu píku na křivce DSC, m je hmotnost vzorku dřeva a k je konstanta úměrnosti, kterou je třeba určit pomocí kalibračního měřícího zařízení pomocí látky se známým tepelným zabarvením fázové přeměny při jedné teplotě. HÁJKOVÁ (2021)

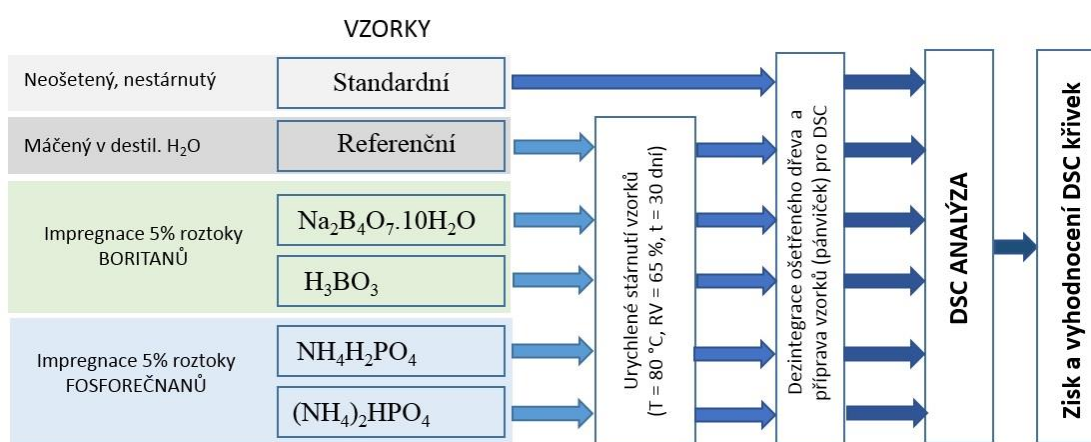
Tuto metodu lze použít ke kvalitativnímu i kvantitativnímu stanovení. Křivky z výsledných grafů se používají na charakterizaci a stanovení anorganické i organické povahy nebo na stanovení biologických materiálů apod. Křivky DSC jsou porovnávány s křivkami známých chemických prvků. Z křivek lze stanovit i závěry o fázových přeměnách vzorku, o jejich desorpci, chemické stabilitě apod. HÁJKOVÁ (2021)

Metody termické analýzy se využívají hlavně při studiu modifikovaného a degradovaného dřeva. Termickou analýzou však můžeme sledovat průběh dalších reakcí jako je např. dehydratace, rychlost rozpadu, termooxidace a další. Získané výsledky jsou využity při objasnění mechanismů reakcí probíhajících při termické a hydrotermické degradaci dřeva. HÁJKOVÁ (2021)

II. Praktická část

7. Návrh experimentu

Praktická část se zaměřuje na analýzu vzorků jedle ošetřených retardéry hoření pomocí metody diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Pro náš výzkum jsme použili 6 vzorků, z toho byly dva vzorky ošetřeny roztoky anorganických solí na bázi boru, dva na bázi fosforu, jeden referenční máčený pouze ve vodě a urychleně stárnutý a poslední vzorek byl neošetřený a nestárnutý, tzv. standard. Všechny tyto vzorky dřeva byly dezintegrovány a síťovány, aby bylo možné připravit vhodné vzorky pro DSC analýzu. Naměřené DSC křivky jednotlivých vzorků byly vyhodnoceny a vzájemně porovnány v obrázku 3.



Obrázek 3- Návrh experimentu.

8. Metodika

8.1. Příprava vzorků

Dřevo

Pro náš výzkum jsme zvolili dřevo jedle bělokoré (*Abies alba*), které se v minulosti vyskytovalo ve velkém počtu na našem území, než jej v 19. století nahradil smrk ztepilý. Důvody, jsme zvolili jedlové dřevo: Jedle bělokorá je naše původní dřevina. Neobsahuje pryskyřičné kanálky, a proto je vhodná pro sledování rychlosti degradace způsobené chemikáliemi. Jedlové dřevo má hodnotu pH nejbližší se přibližující neutrální hodnotě.

Jedná se o dřevinu, která má homogenní dřevní hmota.

Vzorky byly připraveny z bělové části zdravého jedlového dřeva. Vzorky byly bez suků, zkroucených vláken a jiných viditelných známek napadení plísněmi a dřevokaznými houbami. Rozměr vzorku byl 20 * 20 * 30 mm. ZELINKA, STONE (2011), TRIBULOVÁ (2016), REINPRECHT (2004)

Použité chemikálie

Pro tuto bakalářskou práci jsme zvolili chemikálie, které mají určitý ochranný účinek (retardační nebo ještě biocidní) a zahrnují široké spektrum hodnot pH, což nám může naznačit několik charakteristik, které lze použít k predikci rozsahu různých typů poškození dřeva ošetřených retardéry hoření na bázi anorganických solí. Tyto chemikálie také mohou být použity v komerčních formulacích. TRIBULOVÁ (2016), REINPRECHT (2004)

Základní charakteristika a tepelná stabilita vybraných chemikálií:

Tetraboritan sodný ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) – pro ošetření vzorku č. 1

Chemikálii lze použít jako fungicid, insekticid i látku jako zpomalující hoření. Nedoporučuje se používat k ošetření interiérového dřeva, protože se jedná o látku nebezpečnou pro zdraví. Termická stabilita $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ je uvedena v tabulce 3.

Tabulka 3- Teploty související s termickou stabilitou sloučeniny $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. TRIBULOVÁ (2016)

Teplota	Charakteristika
nad 62 °C	ztráta 5ti krystalických H_2O za vzniku pentahydrátu
nad 122 °C	ztráta 1 krystalické H_2O na tetrahydrát, který je stabilní až do teploty 320 °C
nad 320 °C	ztráta zbývajících 4 krystalických H_2O za vzniku anhydridu
nad 1575 °C	rozklad na $\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$
742,5 °C	teplota tání

Kyselina boritá (H₃BO₃) – pro ošetření vzorku č. 2

Chemikálii lze využít jako insekticid nebo bakteriostatickou a fungistatickou látku pro ochranu dřeva. Současně slouží jako retardér hoření. TRIBULOVÁ (2016) Termická stabilita H₃BO₃ je uvedena v tabulce 4.

Tabulka 4- Teploty související s termickou stabilitou sloučeniny H₃BO₃. TRIBULOVÁ (2016)

Teplota	Charakteristika
nad 169 °C	rozklad na kyselinu HBO ₂
nad 300 °C	další dehydratace do formy H ₂ B ₄ O ₇
další zvýšení teploty	tvorba B ₂ O ₃ + H ₂ O dehydratací

Dihydrogen fosforečnan amonný (NH₄H₂PO₄) - pro ošetření vzorku č. 9

Chemikálie je stabilní při pokojové teplotě a také při vyšších teplotách ve srovnání s jinými (di-, triamonnými) solemi.

Teplota tání: 190 °C bez rozkladu. KRÄTSMÁR, ŠMOGROVIČ (1994), VOHLÍDAL (1999), UNGERET (2001)

Hydrogenfosforečnan amonný (NH₄)₂HPO₄ – pro ošetření vzorku č. 10

Chemikálie nemá žádnou stabilitu při pokojové teplotě. Teplota tání je 100 °C a při teplotě 155 °C dochází k celkovému rozkladu na H₃PO₄ + NH₃ (g). KRÄTSMÁR, ŠMOGROVIČ (1994), VOHLÍDAL (1999), UNGERET (2001)

Metody přípravy ošetření vzorku

Impregnace a urychlené stárnutí vzorků dřeva

Všechny vzorky byly kondicionovány do konstantní hmotnosti při relativní vlhkosti vzduchu 48 až 52 % a teplotě 22 až 24 °C. Následně byli vzorky rozděleny do 6 experimentálních sérii. První skupina obsahovala standartní, tj. neošetřené nestárnuté vzorky, druhá skupina byly vzorky referenční, tzn. impregnované destilovanou vodou, které byly následně podrobeny urychlenému stárnutí (viz. níže). Další 4 série vzorků byly ošetřeny 5 % vodnými roztoky vybraných chemikálií. TRIBULOVÁ (2016)

Impregnace vzorků roztoky anorganických solí byla prováděna dvoustupňově: V prvním kroku byla impregnace realizována za sníženého tlaku 60 minut v laboratorním exsíkátoru, v druhém kroku byly vzorky ještě na 60 minut ponořeny do solného roztoku. Tento proces se opakoval třikrát. Po každém cyklu byly vzorky po dvoudenním sušení na vzduchu zváženy, aby se stanovila retence chemikálií ve dřevě. Ihned po každém cyklu byla měřena hodnota pH použitého impregnačního roztoku pro sledování spotřeby solných iontů. TRIBULOVÁ (2016)

Po dokončení celé impregnace byly všechny vzorky znovu zváženy, aby se stanovila celková retence chemikálií. Zároveň bylo provedeno u takto ošetřeného dřeva stanovení pH výluhů ve studené vodě.

Následně bylo provedeno teplotně-vlhkostní urychlené stárnutí vzorků v klimatické komoře při teplotě 80 °C a relativní vlhkosti vzduchu (RH) 65 % po dobu 30ti dní. Tento typ podmínek zajistil vhodnou simulaci dlouhodobého působení atmosférických vlivů na dřevo ošetřené retardéry hoření, u kterého je cílem této práce zhodnotit vliv aktivních složek použitých chemikálií na jeho základní složky pomocí metody diferenční skenovací kalorimetrie. Před dalším testováním byly všechny vzorky znovu kondicionovány na konstantní hmotnost.

Příprava vzorků dřeva ošetřeného retardéry hoření a výše zmíněná měření (stanovení retence chemikálií, měření hodnot pH impregnačních roztoků a studených výluhů ze vzorků dřeva, vážení vzorků) byly provedeny v rámci dizertační práce T. Tribulové (2016) *Changes in wood structure and properties of chemically treated wood*.

Příprava vzorků pro DSC analýzu

Vzorky, které chceme použít pro analýzu, se vkládají do hermetických hliníkových pánviček. Pánvičky se uzavírají pomocí studeného svaření na lisu, aby se předešlo případnému odpařování. Ze zásobního boxu si vyjmeme jednu pánvičku a jedno víčko. Rozdíl v nich je takový, že pánvička obsahuje tzv. pin, díky kterému drží v DSC přístroji na svém místě. Fotka pánvičky je uvedena na obrázku 4.

Nejprve si zvážíme samostatnou pánvičku, která nám slouží jako nádoba pro vzorek. Do pánvičky bylo umístěno stanovené množství vzorku s přesností na 2 desetinná místa, které by nemělo mít hmotnost větší jak 10 mg (obrázek 4). Pokud překročíme předepsané množství vzorku, nebude zachován maximální kontakt mezi dnem pánvičky a vzorkem.

Jakmile vzorek vložíme do pánvičky a udusáme, přiklopíme jej víčkem, které propíchneme pomocí jehly, aby mohly ze vzorku odcházet vzniklé zplodiny, jakmile se začne zahřívat. Nakonec celou pánvičku i s víčkem zalisujeme a zvážíme, abychom věděli hmotnost celého vzorku. HÁJKOVÁ (2021)



Obrázek 4- Navážený vzorek vložený do hliníkové pánvičky. HÁJKOVÁ (2021)

Pro vzorky byla zároveň sestavena tabulka 5, ve které je uvedena hmotnost pánvičky, hmotnost vzorku (navážky) a hmotnost celé pánvičky se vzorkem připravené pro měření.

Tabulka 5- Navážky jednotlivých vzorků při přípravě měřicí pánvičky pro DSC analýzu.

Vzorek	Navážka (mg)		
	Pánvička	Celek	Vzorek
Referenční vzorek DSC	33,21	46,75	---
Standard (neošetřený, nestárnutý)	31,90	53,76	5,69
Referenční (máčený v H ₂ O, stárnutý)	32,92	54,40	3,83
„1“ Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	32,89	58,54	9,47
„2“ H ₃ BO ₃	31,22	54,78	7,49
„9“ (NH ₄) ₂ HPO ₄	32,07	53,88	5,86
„10“ NH ₄ H ₂ PO ₄	33,95	58,96	8,38

Pozn.: Výpočet celku uvedeného v tabulce: Celek= pánvička + navážka (vzorek) + víčko pánvičky.

8.2. Přístrojové vybavení DSC (obrázek 5) a popis měření

Přístrojové vybavení DSC s teplým tokem se skládá z několika částí:

- pec
- termostat
- měřící hlava s držákem pro vzorek a srovnávací látku
- zdroj plynů a zdroj napětí
- regulátor teploty a záznamové zařízení – počítače

KLOUŽKOVÁ, ZEMENOVÁ, KLOUŽEK, PABST (2012)



Obrázek 5- Přístroj používaný pro DSC analýzu. KLOUŽKOVÁ, KLOUŽEK, PABST, ZEMENOVÁ (2012)

Parametry ovlivňující DSC

DSC analýza může být ovlivněna různými parametry. Před měřením je potřeba zvážit, jaké systémy jsou studovány, jaké děje v něm probíhají a jak se projeví na DSC křivce a v jakých teplotních režimech budou probíhat. U této metody je základním problémem korelace mezi naměřenými daty a teplotními ději, které probíhají v měřeném vzorku.

Popis měření

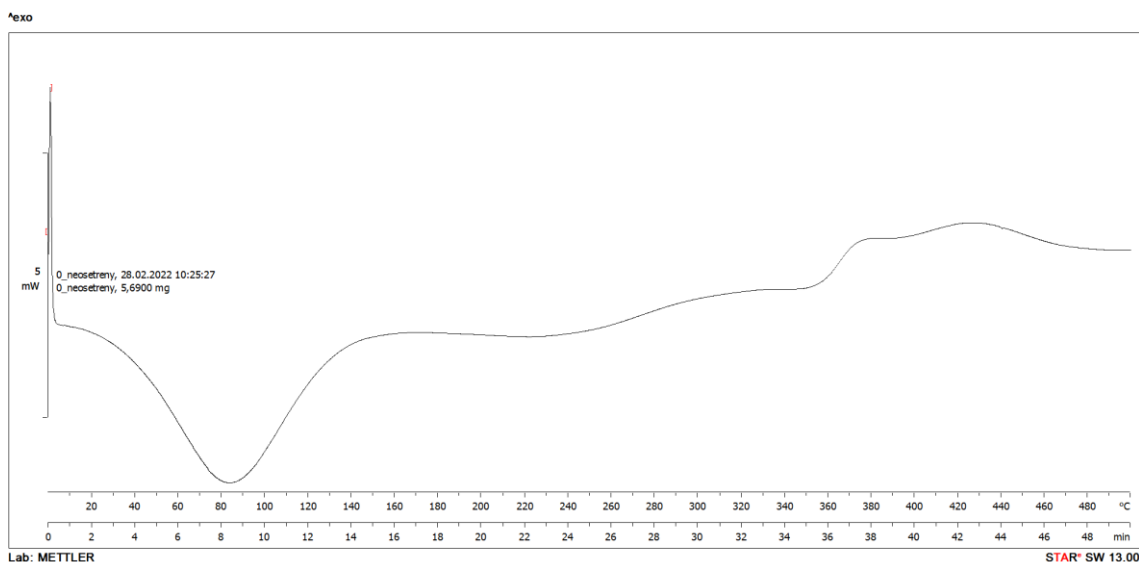
Připravené pánvičky jsou vloženy do přístroje pro DSC analýzu (METTLER TEDELO Gas Controller GC 10), kde se nastaví hmotnost vzorku a teplotní rozsah měření. Vzorek se za cca hodinu zahřeje až na teplotu 500 °C. Výsledkem je graf, resp. DSC křivka. HÁJKOVÁ (2021)

9. Výsledky měření

V následující kapitole Výsledky měření a diskuze se zaměříme na rozbor a interpretaci DSC křivek jednotlivých vzorků a porovnání s výsledky dizertační práce T. Tribulová (2016) Change in structure and properties of chemically treated wood využívající stejné vzorky jedlového dřeva ošetřeného vybranými roztoky anorganických solí na bázi bóru a fosforu, které jsou aktivními složkami retardérů hoření.

9.1. Vyhodnocení DSC křivek

DSC křivka standardního vzorku jedle (neošetřená, nestárnutá) – obrázek 6



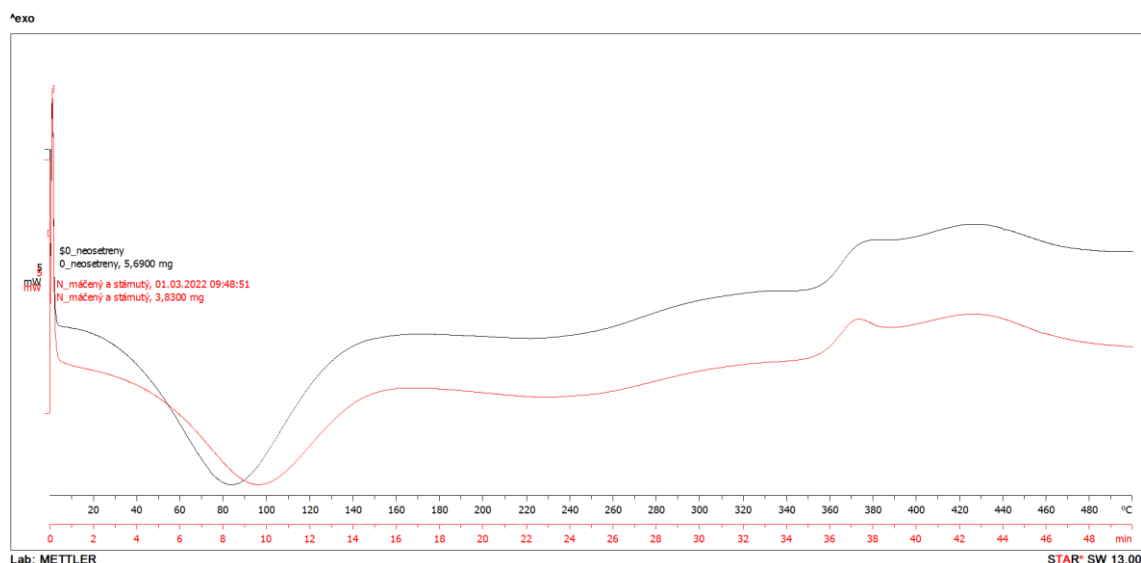
Obrázek 6- DSC křivka pro standartní vzorek (jedle neošetřená, nestárnutá).

První fázi termické analýzy standardního vzorku dochází k endotermické reakci, při které v oblasti píku s největším poklesem dochází přibližně při teplotě 85 °C k odpařování vody, a to až do teploty kolem 145 °C. Rozklad tepelně nejlabilnějších chemických složek dřeva (hemicelulóza) je v této fázi ještě zanedbatelný. Dehydratace končí v oblasti kolem

220 °C, kdy se odpařuje i voda vázaná. Při této teplotě již dochází i k rozkladu hemicelulóz, a to až do teploty cca 250 °C. Obdobně jako v předchozí fázi jde o endotermickou reakci. V tomto rozsahu teplot dochází ke snížení pevnosti dřeva a k tvorbě plynů. V další fázi, tj. v rozmezí teplot 250–430 °C, již dochází k exotermické reakci. Dochází zde k výraznému rozkladu dřeva, při kterém vznikají kondenzovatelné zplodiny a charakterizován soustavou endotermního (od 360 °C) a následně exotermního píku (vrcholící při 375 °C). Při teplotě 375 °C dochází depolymerizaci celulózy. Při vyšších teplotách, od cca 430 °C, se rozkládá už převážně lignin a reakce má endotermický charakter. Tento pokles je způsoben úbytkem prchavých podílů z uhlí a nárůstem obsahu uhlíku ve vzorku.

Porovnání DSC křivek standartního a referenčního vzorku

Toto porovnání (obrázek 7) vypovídá o vlivu podrobení vzorku mokrému procesu a stárnutí (referenční vzorek) na samotné neošetřené dřevo (standartní vzorek).



Obrázek 7- křivky standartního (jedle neošetřená, nestárnutá) a referenčního (jedle máčená, stárnutá) vzorku.

Průběh DSC křivek standartního a referenčního vzorku je velice podobný a většina fází je ohraničena i stejnými teplotami (druhá endotermická fáze spojená s rozkladem hemicelulóz do 250 °C, depolymerizace celulózy při 375 °C v exotermické fázi a konečná endotermická reakce spojená s rozkladem ligninové struktury a únikem prchavých

produktů při stabilizaci uhelného zbytku ve vzorku. Významná změna nastává v oblasti minima endotermického píku souvisejícího s odparem vody – ten je v případě referenčního (máčeného a stárnutého vzorku) posunut o cca +13 °C oproti vzorku standardnímu (neošetřenému). Zatímco endotermická fáze odparu vody ve standardním vzorku končí při teplotách 145 °C, v referenčním vzorku je též posunuta, a to do 150 °C. Naopak výraznější fáze rozkladu dřeva referenčního vzorku nastává už při teplotách od 350 °C, tj. o cca 10 °C méně než u vzorku standardního. Ze záznamu lze zároveň pozorovat výraznější endo- a exotermické výkyvy reakcí způsobených postupně se zvyšující teplotou u standardního vzorku, ovšem úbytky vzorku, a tedy jednotlivých fází jsou významnější v případě referenčního vzorku.

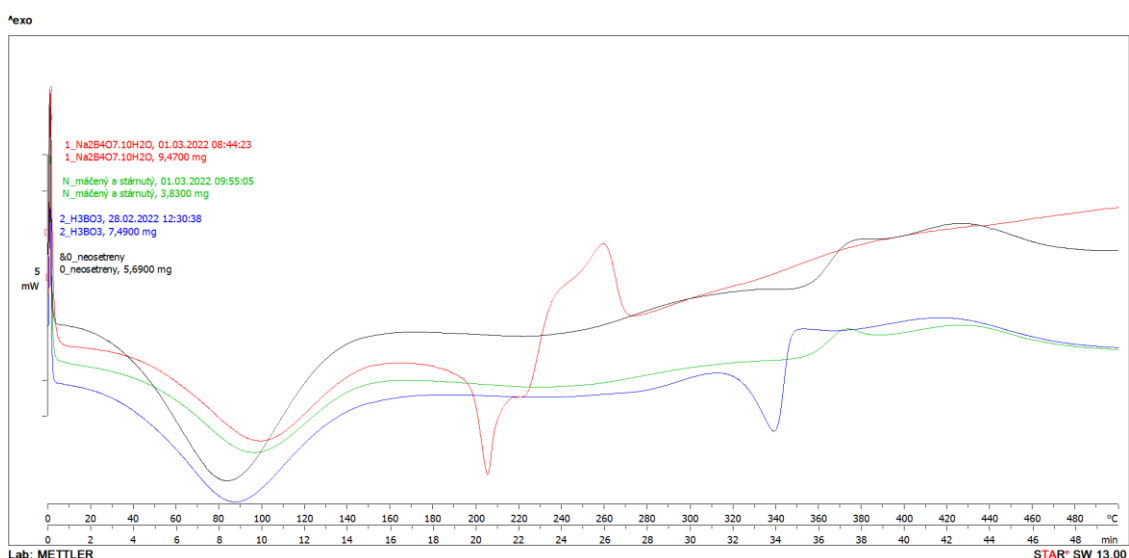
Porovnání charakteristických teplot a teplotních rozmezí všech analyzovaných vzorků

Z DSC křivek jednotlivých analyzovaných vzorků byly odečteny významné teploty a teplotní rozmezí, které byly dále využity pro relativní porovnání vzorků v rámci dvou sérií (vzorky ošetřené boritany a fosforečnany) a též k vyhodnocení vlivu působení teploty na dřevo a související stability jeho základních stavebních složek (tabulka 6).

Tabulka 6- Charakteristické teploty z DSC křivek testovaných vzorků.

Vzorek	Charakteristické teploty (°C)							
	Odpaření H ₂ O (1)	Konec první fáze endotermické reakce (2)	Horní hranice dehydratace a rozkladu hemicelulóz (3)	Začátek významného rozkladu dřeva, hl. polysacharidických složek (4)	Depolymerizace celulózy (5)	Konečná fáze bouřlivého rozkladu dřeva, začátek rozkladu ligninu (endotermická fáze) (6)	Počáteční teplota dodatečné exotermické reakce (7)	Pozn.
Standardní	85	145	250	360	375	430	x	x
Referenční	98	150	250	350	375	430	x	x
„1“ Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	100	165	195		240	260	275	Fáze 3 a 4 spojené; od fáze 7 opět exotermická reakce
„2“ H ₃ BO ₃	87	180	260	315	350	415	x	x
„9“ NH ₄ H ₂ PO ₄	98	160	200		240, 270	400	x	Fáze 3 a 4 spojené; od fáze 7 opět exotermická reakce
„10“ (NH ₄) ₂ HPO ₄	105	165	195		235, 260	395	x	Fáze 3 a 4 spojené; od fáze 7 opět exotermická reakce

Porovnání DSC křivek vzorků ošetřených sloučeninami na bázi bóru



Obrázek 8- DSC křivky stárnutých vzorků ošetřených sloučeninami na bázi bóru ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3) v porovnání s referenčním (máčeným, stárnutým) a standardním (neošetřeným a nestárnutým) vzorkem jedlového dřeva.

Nejprve porovnáme vzorky na bázi boru s referenčním a neošetřeným vzorkem (obrázek č. 8). Jako první se ze vzorku odpařuje voda a probíhá endotermická reakce. U neošetřeného standartu dochází k odpařování vody v rozmezí teplot 85-145 °C, u $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ při teplotě 100-65 °C, u H_3BO_3 při teplotě 87-180 °C a u referenčního vzorku při teplotě 98-150 °C. Nejrychleji se voda odpařuje z neošetřeného standartu, poté ze vzorku ošetřeného H_3BO_3 , následně z referenčního, a nakonec ze vzorku ošetřeného $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Nejdéle se voda odpařuje u vzorku H_3BO_3 skoro 10 minut a rozdíl teplot je 93 °C. Při těchto teplot zatím je rozklad chemických látek zanedbatelný.

Za druhé porovnáme rozklad hemicelulózy, kde též probíhá endotermická reakce. U neošetřeného standartu dochází k rozkladu hemicelulózy v rozmezí teplot 145-250 °C, u $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ při teplotě 165-195 °C, u H_3BO_3 při teplotě 180-260 °C a u referenčního vzorku při teplotě 150-250 °C. K rozkladu hemicelulózy dojde nejprve u neošetřeného standartu, poté u referenčního vzorku, následně u vzorku ošetřeného $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ a nakonec u vzorku ošetřeného H_3BO_3 . Při těchto rozmezích teplot dochází ke snížení pevnosti dřeva a k tvorbě plynů.

Za třetí porovnáme rozmezí teplot, při kterých dochází k bouřlivému rozkladu dřeva a určíme si teplotu, díky které dochází k depolymerizaci celulózy. Tentokrát se jedná o exotermickou reakci. U neošetřeného standartu dochází k rozpadu dřeva v rozmezí teplot

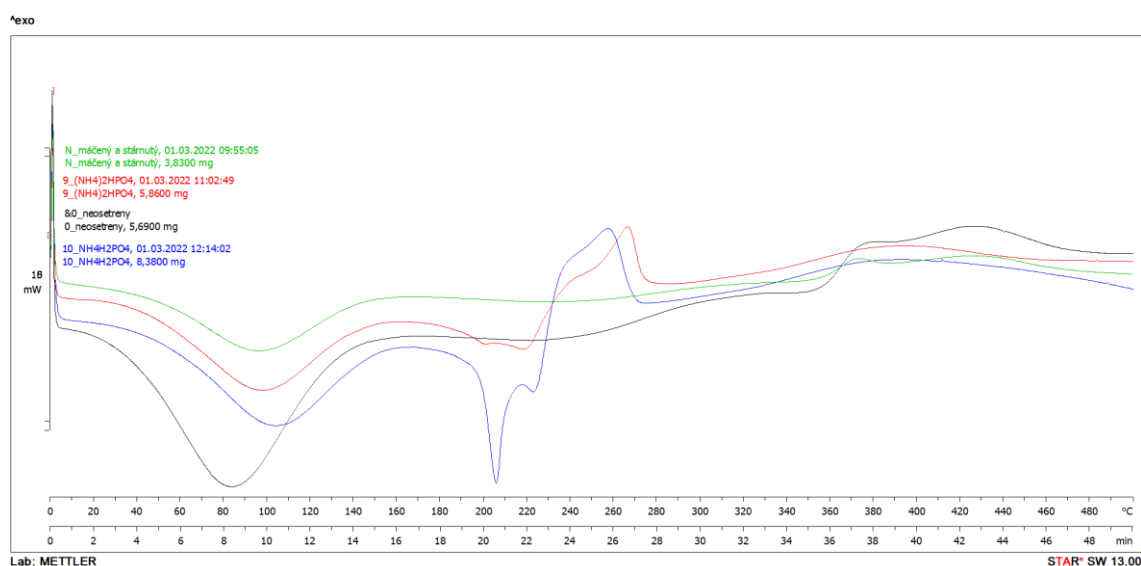
250-430 °C, u $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ při teplotě 195-260 °C, u H_3BO_3 při teplotě 260-415 °C a u referenčního vzorku při teplotě 250-430 °C. Z hodnot je patrné, že u dřeva ošetřeného $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ dochází k rozpadu při velmi malých teplotách. K depolymerizace celulózy dochází u neošetřeného standartu při teplotě 375 °C, u $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ při teplotě 40 °C, u H_3BO_3 při teplotě 350 °C a u referenčního vzorku při teplotě 375 °C.

Od těchto hraničních teplot dochází po teplotu 500 °C k endotermické reakci a uhlí se zbavuje prchavých podílů a roste podíl uhlíku.

Z výsledků vyplývá, že nejvíce odolný vzorek z této skupiny je vzorek referenční a nejméně odolává vzorek ošetřený $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Pokud bychom chtěli použít jeden ze vzorků ošetřený na bázi bóru, spíše bych se přikláněl ke sloučenině kyseliny borité.

Bouřlivá reakce, při níž dochází k rozkladu dřeva nastává u vzorku ošetřeného $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ už při teplotě 195 °C. Ke konečné exotermické fázi dochází u tohoto vzorku od teploty 275 °C. Je patrné, že vzorek ošetřený $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ nevydrží zahřátí vyšších teplot. Vzorek se začne úplně rozpadat již při teplotách nižších než 300 °C.

Porovnání DSC křivek vzorků ošetřených sloučeninami na bázi fosforu



Obrázek č. 9- DSC křivky stárnutých vzorků ošetřených sloučeninami na bázi fosforu ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) v porovnání s referenčním (máčeným, stárnutým) a standardním (neošetřeným a nestárnutým) vzorkem jedlového dřeva.

Porovnáme vzorky na bázi fosforu s referenčním a neošetřeným vzorkem z obrázku 9. Jako první se ze vzorku odpařuje voda a probíhá endotermická reakce. U neošetřeného

standartu dochází k odpařování vody v rozmezí teplot 85-145 °C, u $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ při teplotě 98-160 °C, u $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ při teplotě 105-165 °C a u referenčního vzorku při teplotě 98-150 °C. Nejrychleji se voda odpařuje z neošetřeného standartu, poté ze vzorku ošetřeného $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a z referenčního, a nakonec ze vzorku ošetřeného $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Za druhé porovnáme rozklad hemicelulózy, kde též probíhá endotermická reakce. U neošetřeného standartu dochází k rozkladu hemicelulózy v rozmezí teplot 145-250 °C, u $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ při teplotě 160-200 °C, u $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ při teplotě 165-195 °C a u referenčního vzorku při teplotě 150-250 °C. K rozkladu hemicelulózy dojde nejprve u neošetřeného standartu, poté u referenčního vzorku, následně u vzorku ošetřeného $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, a nakonec u vzorku ošetřeného $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Při těchto rozmezích teplot dochází ke snížení pevnosti dřeva a k tvorbě plynů.

Za třetí porovnáme rozmezí teplot, při kterých dochází k bouřlivému rozkladu dřeva a určíme si teplotu, díky které dochází k depolymerizaci celulózy. Tentokrát se jedná o exotermickou reakci. U neošetřeného standartu dochází k rozpadu dřeva v rozmezí teplot 250-430 °C, u $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ při teplotě 200-400 °C, u $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ při teplotě 195-395 °C a u referenčního vzorku při teplotě 250-430 °C. Z hodnot je patrné, že u dřeva ošetřeného $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dochází k rozpadu jako první ze zmíněných vzorků. K depolymerizaci celulózy dochází u neošetřeného standartu při teplotě 375 °C, u $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ při teplotě 240, 270 °C, u $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ při teplotě 235, 260 °C a u referenčního vzorku při teplotě 375 °C.

Od těchto hraničních teplot dochází po teplotu 500 °C k endotermické reakci a uhlí se zbavuje prchavých podílů a roste podíl uhlíku.

Z výsledků vyplývá, že nejlépe odolný vzorek z této skupiny je vzorek referenční a nejmenší tepelnou stabilitu má pak vzorek ošetřený $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Pokud bychom chtěli použít jeden ze vzorků ošetřený na bázi fosforu, spíše bych se proto přikláněl ke sloučenině $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Bouřlivá reakce, při níž dochází k rozkladu dřeva, nastává u vzorku ošetřeného $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ při teplotě 200 °C a u vzorku ošetřeného $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ při teplotě 195 °C. Je patrné, že vzorek ošetřený $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ vydrží vyšší zahřátí, než se začne rozkládat, ale pouze o 5 °C oproti vzorku $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Ke konečné endotermické fázi dochází u vzorku $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ při teplotě 400 °C a u vzorku $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ při teplotě 395 °C. Na základě toho

je možné říci, že vzorek ošetřený $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ vydrží odolávat ohřevu více (cca o 5 °C) než vzorek ošetřený $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

10. Diskuze

V této práci jsme pro analýzu základního chemického složení vzorků jedlového dřeva ošetřených aktivními složkami retardérů hoření (sloučeniny na bázi bóru a fosforu) a jejich relativní srovnání použili nám dostupnou metodu DSC. V práci Tribulové (2016) byla chemická analýza těchto vzorků provedena laboratorně – jednotlivé složky byly ze dřeva izolovány dle příslušných norem a bylo stanoveno jejich kvantitativní zastoupení v takto ošetřeném dřevě (tabulka 7).

Tabulka 7- Výtěžky (hm.%) hlavních komponent dřeva (celulózy izolované dle Kürschner-Hoffera a dle Seiferta, hemicelulóz, ligninu), extraktiv (v horké vodě a acetonu) a obsahu popela. Hodnoty reprezentují průměr z vícero měření \pm směrodatnou odchylku.

Vzorek	Kürschner-Hofferova celulóza (hm.%)	Seifertova celulóza (hm.%)	Hemicelulózy (hm.%)	Klasonův Lignin (hm.%)	Extraktiva v acetonu (hm.%)	Extraktiva v teplé vodě (hm.%)	Popel (hm.%)
Standartní	44,41 \pm 0,13	41,96 \pm 0,15	28,14 \pm 0,15	29,57 \pm 0,06	0,99 \pm 0,13	1,03 \pm 0,69	0,33 \pm 0,01
Referenční	43,64 \pm 0,17	40,34 \pm 0,23	26,95 \pm 0,18	27,88 \pm 0,31	0,79 \pm 0,26	1,93 \pm 0,32	0,53 \pm 0,05
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	42,76 \pm 0,21	39,85 \pm 0,18	24,29 \pm 0,28	23,93 \pm 0,11	0,74 \pm 0,03	8,63 \pm 0,40	7,82 \pm 0,13
H_3BO_3	44,18 \pm 0,25	41,62 \pm 0,26	25,98 \pm 0,16	27,38 \pm 0,03	0,07 \pm 0,01	4,28 \pm 0,11	3,48 \pm 0,05
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	42,35 \pm 0,23	39,77 \pm 0,20	24,93 \pm 0,31	25,83 \pm 0,17	0,73 \pm 0,13	7,73 \pm 0,02	4,61 \pm 0,19
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	41,68 \pm 0,13	38,64 \pm 0,24	24,50 \pm 0,26	25,22 \pm 0,26	0,83 \pm 0,12	10,35 \pm 0,79	5,40 \pm 0,06

Pokud srovnáme samotné boritany, vykazuje dřevo ošetřené H_3BO_3 vyšší množství nepoškozených polysacharidů a ligninu, ale na druhé straně dochází k poklesu obsahu extraktivních látek a popela ve srovnání se vzorkem impregnovaným $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Při použití fosforečnanů $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ vykazuje vzhledem k $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ relativně vyšší množství nepoškozené celulózy a ligninu, ale nižší množství hemicelulóz, extraktivních látek, tak i popela.

Vliv chemikálií na hemicelulózy

Na DSC křivkách lze tento vliv pozorovat v rozmezí teplot 180–350 °C.

V práci Tribulové (2016) byl nejvyšší obsah hemicelulóz v chemicky ošetřených a stárnutých vzorcích pozorován u vzorků ošetřených H_3BO_3 (pokles o 7,7 % oproti standardu). Při použití $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ docházelo k poklesu obsahu hemicelulóz o 13,7 % oproti standardu. V případě použití sloučenin $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ se pokles pohybuje v rozmezí 11,4 až 12,9 % oproti standardu. Z výsledků je tedy patrné, že hemicelulózy se v největším rozsahu zachovaly ve vzorcích ošetřených H_3BO_3 .

Vliv chemikálií na celulózu

Na DSC křivkách lze tento vliv pozorovat v rozmezí teplot 275–350 °C.
JURCZYKOVÁ 2020

Tribulová (2016) pozorovala, že k nejnižšímu úbytku celulózy dochází u vzorku ošetřeného H_3BO_3 , a to pouze o 0,5 % oproti standardu. Při použití $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ je pokles obsahu celulózy ve vzorku o 3,7 % nižší než v případě standardního vzorku. Při použití sloučenin $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dochází k úbytku celulózy o 4,6 - 6,1 % oproti standardu. Je patrné, že pokud chceme zachovat celulózu v co největší míře, je výhodné použít jako retardéry hoření prvky na bázi boru.

Vliv chemikálií na lignin

Na DSC křivkách lze tento vliv pozorovat v rozmezí teplot 250–500 °C.
JURCZYKOVÁ 2020

Nejnižší a jen mírný stupeň poškození, resp. úbytku, ligninu je v práci Tribulové (2016) potvrzen u vzorku dřeva ošetřeného H_3BO_3 (snížení o 7,4 % oproti standardu). Vzorky ošetřené fosforečnany vykazují pokles ligninu v rozmezí 12,6 až 14,6 % oproti standardu. Ovšem největší rozsah poškození ligninu nastává u vzorku ošetřeného $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, kde úbytek této hlavní složky dosahuje až 19,1 % v porovnání se standardním vzorkem.

Z výše uvedeného je zcela zřejmé, že naše výsledky získané analýzou DSC víceméně potvrzují hlavní trendy a hodnoty zjištěné chemickou analýzou v disertační práci T. Tribulové (2016).

11. Závěr

Výsledky DSC analýzy dřeva ošetřeného retardéry hoření, které byly podrobeny urychlenému stárnutí, vypovídají o tom, že použité chemické látky způsobují jejich rozklad v různé míře. Vlhkostně-tepelné stárnutí hraje při degradaci dřeva důležitou roli, nicméně účinek chemikálií má mnohem významnější vliv.

Do skupiny chemických látek, které na základě výsledků této práce nelze zcela doporučit pro ochranu dřeva z dlouhodobého hlediska, patří zajisté $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ a $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Nejšetrnější chemikálie ze skupiny amonných solí, resp. fosforečnanů s obsahem amoniaku, je pro ochranu dřeva podle výsledků tohoto měření $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Mezi nejpříjemnější chemikálie z testovaných vzorků (způsobující jen mírné poškození chemické struktury dřeva), které lze doporučit pro ochranu dřeva z dlouhodobého hlediska, patří především H_3BO_3 .

Metoda diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) se osvědčila jako vhodná pro rychlou a orientační analýzu chemické stability vzorku, resp. analýzu a chování jeho hlavních komponent při působení zvýšené teploty. Naměřená data lze dobře vůči sobě porovnávat a údaje dobře korelují s výsledky kvalitativních analýz stanovení základních složek dřeva.

Tato bakalářská práce má i velký přínos do budoucna. Z výsledků je patrné, že pro orientační analýzu dřeva a jeho základních komponent je využití DSC analýzy, která je rychlá a není finančně náročná, zcela dostačující. Naměřené údaje v této práci mohou též sloužit pro porovnání výsledků jiných prací a autorů zabývajících se účinkem vlivu ochranných prostředků na strukturu a vlastnosti dřeva. Díky těmto výsledkům lze zvolit správný přípravek pro chemické ošetření dřeva, který je nejvíce šetrný ke struktuře dřeva a minimálně poškozuje jeho základní stavební složky, tj. celulózu, hemicelulózu a lignin. V navazujících výzkumech by bylo možné například provést další porovnání účinku retardérů hoření na základní stavební komponenty dřeva pomocí DSC analýzy s již dostupnými nebo též zároveň změřenými kvantitativními obsahy těchto komponent pomocí normovaných chemických analýz ve dřevě.

12. Seznam použitých zdrojů

1. Ochrana dřeva: Sborník přednášek [online]. In.: 2005. Dostupné z: http://drevari.humlak.cz/data_web/Data_skola/HUdreva/1.pdf.
2. KUBA, Petr. Studium materiálů obsahujících retardéry hoření metodami termické analýzy. Zlín, 2010. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati. Vedoucí práce Doc.Mgr. Barbora Lapčíková, Ph.D.
3. OCCUPATIONAL SAFETY & HEALTH ADMINISTRATION. Melamine [online]. 2005 [cit. 2015-06-01].
4. PRICE, Dennis; ANTHONY, Geoffrey; CARTY, Peter. Fire retardant materials. Boca Raton, Fla : CRC Press, 2001. Introduction: polymer combustion, condensed phase pyrolysis and smoke formation,
5. VIK, Robert. Retardéry hoření pro elektrotechnické aplikace. V Plzni, 2007. Disertační práce. Západočeská univerzita. Fakulta elektrotechnická. Vedoucí práce Eva Kučerová.
6. Technický list: PLAMSTOP – PROTIPOŽÁRNÍ ZPENITELNÁ NÁTEROVÁ HMOTA NA OCHRANU DŘEVA.
7. CHYTIL, Václav. RETARDÉRY HOŘENÍ A JEJICH PRŮNIK DO TERESTRICKÉHO EKOSYSTÉMU.Brno,2014.
8. Chemická ochrana dřeva_abs_portal_L. REINPRECHT 2008.
9. Šárka PETROVÁ, Petr SOUDEK a Tomáš VANĚK – Retardanty hoření, jejich použití a vliv na životní prostředí
10. Katalog KERN [online]. In.: 2013 [cit. 2018-05-10]. Dostupné z: http://www.unipro.alpha.com/content/wys_download/kern_katalog_cz_2013_sec.pdf
11. HRUBAN, Josef. Izostav: Protipožární nátěry na dřevo: Plamostop D. [online]. [cit. 2012-02-18].
12. LINHART, K., Retardéry hoření, Gabriel-Chemie Bohemia.
13. JOSEPH, Paul; EBDON, John R. Fire Retardancy of Polymeric Materials. Second edition. Boca Raton, Fla : CRC Press, 2010. Phosphorus-Based Flame Retardants, 853 s. ISBN 14200839
14. ROWELL, Roger M., ed. Handbook of wood chemistry and wood composites. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, c2013. ISBN 978-1-4398-5380-1.
15. Helena WOFFOVÁ-Tepelná degradace dřeva s aplikací retardérů hoření

16. KUBOVSKÝ I, Technická univerzita vo Zvolene, Drevárska fakulta, Katedra fyziky, elektrotechniky a aplikovanej mechaniky, GAŠPARÍK M, Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta lesnická a dřevařská, Katedra základního zpracování dřeva, KAČÍK F, Technická univerzita ve Zvolene, Drevárska fakulta, Katedra chémie a chemických technológií 2.10. 2017, Nanomateriály a vybrané oblasti ich využitia. Dostupné z <https://stavba.tzb-info.cz/izolace-strechy-fasady/16344-nanomaterialy-a-vybrane-oblasti-ich-vyuzitia>
17. VEĽKOVÁ V, KAČÍKOVÁ D, KAČÍK F, BUBENÍKOVÁ T, TREBULOVÁ K, Drevárska fakulta, Technická univerzita vo Zvolene, 18.6. 2018, Tvorba prchavých produktov při termickej degradácii retardačne upraveného jedloveho dreva. Dostupné z <https://stavba.tzb-info.cz/drevostavby/17526-tvorba-prchavych-produktov-pri-termickej-degradacii-retardacne-upraveneho-jedloveho-dreva>
18. HASSAN MA. 2008. New fire-protective intumescent coatings for wood. Journal of Applied Polymer Science. DOI: 10.1002/app.28518.
19. OSTMAN B. et al. 2001. Durability of Fire Retardant Treated Wood Products at Humid and Exterior Conditions Review of Literature. Fire and Materials, 25(3):95–104. DOI: 10.1002/fam.758.
20. LČIČAŘOVÁ M, 26.6. 2004, Přípravky na ochranu dřeva. Dostupné z <https://www.stavebnictvi3000.cz/clanky/chemicka-ochrana-dreva-lignofix>
21. LAOUTIDL F. et al. 2009. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. Materials Science and Engineering: R, 63(3): 100–125.
22. WINANDY J. 1995b. Effects of waterborne preservative treatment on mechanical properties: a review.
23. MENTLÍK, V, R POLANSKÝ a P PORSR. Termická analýza tepelného rozpadu materiálů PEVA a PEUU. In: MENTLÍK, Václav (ed.). Diagnostika `07. Plzeň: Západo eská univerzita v Plzni, 2007, s. 1. ISBN 978–80–7043–557–1.
24. WILKIE, C. A., ed. a MORGAN, Alexander B., ed. Fire retardancy of polymeric materials. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis, ©2010. xiii, 823 s., [16] s. obr. příl. ISBN 978-1-4200-8399-6
25. BANSA, H. 1992. Accelerated Ageing Tests in Conservation Research: some ideas for a Future method. In Restaurator.

26. BAYSAL E., SONMEZ A., COLAK M., TOKER H. 2006. Amount of leachant and water absorption levels of wood treated with borates and water repellents. *Bioresource Technology*. 97, 2271.
27. Ross R.J. 2010. Wood handbook: wood as an engineering material. Centennial ed. General technical report FPL; GTR-190. Madison, WI: U.S. Dept. of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2010: 1 v. <https://www.fs.usda.gov/treearch/pubs/37440>
28. Lukáš MÜNSTER-Modifikace hořlavosti polymerních materiálů a hodnocení efektivnosti těchto modifikací.
29. KUČOVÁ – Negativní důsledky používání chemických protipožárních nátěrů na dřevo
30. KARTAL S. N., HWANG W. J., IMAMURA Y. 2008. Combined effect of boron compounds and heat treatments on wood properties: Chemical and strength properties of wood. *Journals of Materials Processing Technology*. 198: 234–240.
31. Eduard VAŠÁTKO-Požární problematika dřevěných konstrukcí
32. IMPACTS OF INORGANIC CHEMICALS USED FOR WOOD PROTECTION: A REVIEW: Tereza Tribulová – František Kačík- Dmitry V.Evtuguin 2017
33. BENDTSEN B. A. 1966. Sorption and swelling characteristics of salt-treated wood. *Res. Pap. FPL-60*.
34. Sušení a modifikace dřeva. Ústav nauky o dřevě: vlastnosti, procesy, identifikace, dendrochronologie [online]. Brno: Mendelova univerzita v Brně
35. A. KLOUŽKOVÁ, P. ZEMANOVÁ, J. KLOUŽEK, W. PABST-Termická analýza
36. Ladislav REINPRECHT, Ochrana lesa 2008
37. HRUBAN, Josef. Izostav: Protipožární nátěry na dřevo: Plamostop D. [online]. [cit. 2012-02-18]
38. Miloš DRBÁCKÝ, Michal KLOIBER, Jiří FRANKL, Jan BRYSCJN, Ústav teoretické a aplikované mechaniky, AV ČR v v i, Jan Tippner, Mendelova univerzita v Brně, Lesnická a dřevařská fakulta, Ústav nauky o dřevě – Vliv chemické degradace povrchových vrstev na mechanické vlastnosti dřeva
39. Ondřej CHOBOLA – Retardéry hoření dřeva, 20012

40. TRIBULOVÁ, T. 2016. Changes in wood structure and properties of chemically treated wood: doctoral thesis. Zvolen: Technical University in Zvolen. Faculty of Wood Sciences and Technology. 2016. p. 181.
41. SCHÁNĚL L. TALSÝ A (1990): účinek mikrovlnného záření na houby. IN: ochrana dřeva
42. ZELINKA, S.L., STONE, D.S. 2011. The effect of tannins and pH on the corrosion of steel in wood extracts. In *Materials and Corrosion*. 62(8), 739–744.
43. Doporučená pravidla pro měření a třídění dříví v ČR 2008, aktualizovaná v roce 2007.
44. JINDROVÁ L, Trvanlivost dřeva a principy jeho ochrany, 14.1. 2009. Dostupné z <https://www.ceskestavby.cz/clanky/ochrana-dreva-5288.html>
45. POSNER, Stefan; ROOS, Sandra; OLSSON, Elisabeth. UNECE [online]. 2010 [cit. 2011-05-12]. Exploration of management options for HBCD.
46. MORGAN, Alexander B.; WILKIE, Chlarel A. Fire Retardancy of Polymeric Materials. Second edition. Boca Raton, Fla : CRC Press, 2010. An introduction to Polymeric Flame Retardancy, Its role in Materials Science, and the Current State of the Field, 853 s. ISBN 1420083996.
47. SAIN, N., PARK, S.H., SUHARA, F., LAW, S., Flame retardant and mechanical properties of natural fibre-PP composites containing magnesium hydroxide, *Polymer degradation and stability*, 83, 2004, 363-367
48. *Thermochimica Acta*: Fire retardancy impact of sodium bicarbonate on lignocellulosic materials. [online]. 2009, 19 s [cit. 2012-04-17].
49. HULL, Richard T.; STEC, Anna A. Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms. Cambridge: RCS Publishing, 2009. *Polymers and Fire*, 456 s. ISBN 978-0-85404-149-7.
50. POSNER, Stefan; ROOS, Sandra; OLSSON, Elisabeth. UNECE [online]. 2010 [cit. 2011-05-12]. Exploration of management options for HBCD.
51. ROWELL, Roger M., ed. Handbook of wood chemistry and wood composites. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, c2013. ISBN 978-1-4398-5380-1.
52. ŠUTA, M., Bromované zpomalovače hoření a jejich rizika.
53. HORNSBY, Peter. Fire Retardancy of Polymeric Materials. Second edition. Boca Raton, Fla : CRC Press, 2010. Fire-Retardant Fillers, 853 s. ISBN 1420083996.

54. VIK, Robert. Retardéry hoření pro elektrotechnické aplikace. V Plzni, 2007. Disertační práce. Západočeská univerzita. Fakulta elektrotechnická. Vedoucí práce Eva Kučerová.
55. MLEZIVA, Josef a ŠŇUPÁREK, Jaromír. Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2., přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. 537 s. ISBN 80-85920-72-7.
56. KUPILÍK, Václav. Protipožární nátěry. KATEDRA KONSTRUKCÍ POZEMNÍCH STAVEB, Fakulta stavební, ČVUT v Praze. [online]. 15.1. 2007
57. BAKER A. J. 1974. Degradation of Wood by Products of Metal Corrosion. Forest Service Research
58. JANKOVSKÝ, M., J. LACHMAN a L. STASZKOVÁ. Chemie dřeva. Praha, 1999. Skripta. ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA PRAHA.
59. NETOPILOVÁ, Miroslava. MATERIÁLY: Stavební materiály. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2004. ISBN 80-86634-27-2.
60. POJAR P, Co je dřevo a co řezivo, 13.11. 2009. Dostupné z <https://www.ceskestavby.cz/clanky/pila-rezivo-6143.html>
61. MOLEK, Tomáš. Pyrolýza – princip, historie a současnost. In: O energetice [online]. 21.2.2017.
62. ROWELL, Roger M., ed. Handbook of wood chemistry and wood composites. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, c2013. ISBN 978-1-4398-5380-1.
63. JURCZYKOVÁ, T., KAČÍK, F. 2020. Chemické zpracování dřeva. (vysokoškolská skripta). ČZU v Praze, Katedra zpracování dřeva a biomateriálů. 167 s. ISBN 978-80-213-3104-4.