

Bc. Petra Němečková

Diplomová práce
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Petra Němečková**
Osobní číslo: **T12818**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Vztah mezi přípravou a užitnými vlastnostmi ekologicky šetrných podlahovin**

Zásady pro vypracování:

Rešerše v oblasti přípravy a testování podlahovin
Charakterizace užitných vlastností stávajících PVC podlahovin
Optimalizace PVC-free polymerní receptury s ohledem na přípravu podlahovin
Charakterizace užitných vlastností PVC-free podlahovin
Analýza dosažených výsledků a zhodnocení aplikačního potenciálu

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

[1] JOE THORNTON, Environmental Impacts of Polyvinyl Chloride Building Materials, A Healthy Building Network Report, Washington, D.C., 2002.

[2] NIKHIL VYAS. Polyolefin Elastomer Blends as an Alternative to Poly(vinyl chloride) Flooring, A Thesis in the Department of Building, Civil and Environmental Engineering, Concordia University, Montreal, Canada, 2002.

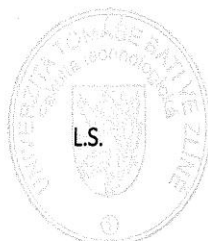
Vedoucí diplomové práce: **Ing. Gordana Paravanová**


Datum zadání diplomové práce: **10. ledna 2014**

Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2014**

Ve Zlíně dne 7. února 2014


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: *Němcová, Zora*.....

Obor: *Inženýrství polymerů*

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně *14. 5. 2024*

Zora Němcová

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní díla:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlíádne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá optimalizací struktury PVC free podlahových krytin z hlediska mechanických vlastností materiálu. Byla sledovaná adheze jednotlivých vrstev podlahoviny, odolnost proti abrazi, tvrdost a pevnost v tahu. Výsledné mechanické vlastnosti materiálů byly porovnávány s vlastnostmi samotné PVC podlahoviny. V závěru jsou navrženy struktury, u kterých mechanické vlastnosti vykazovaly neoptimálnější hodnoty.

Klíčová slova: polymer, podlahová krytina, PVC, mechanické vlastností, PVC free

ABSTRACT

This thesis deals with optimization of structure of PVC free flooring concerning mechanical properties of samples. Adhesion of individual layers of flooring samples, abrasion, hardness and tensile strength were followed. These properties were compared with mechanical properties of PVC flooring. Finally, the flooring structures with the optimum of mechanical properties values were selected as potential replacement for PVC.

Keywords: polymer, flooring, PVC, mechanical properties, PVC free.

Chtěla bych poděkovat vedoucí mé diplomové práce paní Ing. Gordaně Paravanové, Ph. D. za její rady, připomínky a pomoc při zpracování mé diplomové práce.

Velký dík patří mé rodině, která mi velmi pomáhala a podporovala mě, po celou dobu mého studia.

Tato diplomová práce vznikla v rámci projektu Technologické agentury ČR (TAČR) "Centrum pokročilých polymerních a kompozitních materiálů" (TE 01020216).

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně

.....
Podpis

OBSAH

| | |
|--|-----------|
| ÚVOD | 10 |
| I TEORETICKÁ ČÁST | 12 |
| 1 POLYMERNÍ PODLAHOVÉ KRYTINY | 13 |
| 1.1 SUROVINY PRO VINILOVÉ PODLAHOVINY..... | 13 |
| 1.1.1 Polyvinylchlorid (PVC) | 13 |
| 1.1.2 Procesní stabilizátory..... | 14 |
| 1.1.3 Změkčovadla | 14 |
| 1.1.4 Plniva | 15 |
| 1.1.5 Pigmenty a barviva | 15 |
| 1.1.6 Retardéry hoření | 16 |
| 1.1.7 Nadouvadla | 16 |
| 1.1.8 UV absorbéry | 17 |
| 1.1.9 Antimikrobiální látky..... | 18 |
| 1.2 STRUKTURA VINILOVÝCH PODLAHOVÝCH KRYTIN..... | 18 |
| 1.2.1 Homogenní vinylové podlahové krytiny | 18 |
| 1.2.2 Heterogenní podlahové krytiny | 20 |
| 2 PVC A ZDRAVOTNÍ ZÁVADNOST | 21 |
| 3 ALTERNATIVNÍ MATERIÁLY PRO VÝROBU PODLAHOVÝCH KRYTIN NA BÁZI POLYMERU | 28 |
| 3.1 LINOLEUM | 28 |
| 3.2 KAUKČUKOVÉ PODLAHOVÉ KRYTINY | 28 |
| 3.3 POLYOLEFINOVÉ PODLAHOVÉ KRYTINY | 28 |
| 3.3.1 Metallocenové polymery | 29 |
| 3.3.2 Termoplastické elastomery a termoplasty | 30 |
| 4 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY | 33 |
| 4.1 KONSTRUKCE PVC – FREE PODLAHOVÝCH KRYTIN | 38 |
| 4.2 POLYOLEFINOVÉ PODLAHOVÉ KRYTINY BEZ OBSAHU PVC DOSTUPNÉ NA TRHU | 38 |
| II PRAKTICKÁ ČÁST | 41 |
| 5 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE | 42 |
| 6 POUŽITÉ MATERIÁLY | 43 |
| 6.1 PODMÍNKY PŘÍPRAVY VZORKŮ PODLAHOVÝCH KRYTIN | 43 |
| 6.2 SLOŽENÍ SMĚSI | 45 |
| 7 EXPERIMENTÁLNÍ METODY A ZAŘÍZENÍ | 47 |
| 7.1 TAHOVÉ ZKOUŠKY | 47 |
| 7.2 TVRDOST | 49 |
| 7.3 VRUBOVÁ HOUŽEVNATOST CHARPY | 51 |
| 7.4 ADHEZE | 53 |
| 7.5 ABRAZIVNÍ OPOTŘEBENÍ..... | 55 |
| 8 VÝSLEDKY A DISKUZE | 56 |

| | | |
|--|----------------------------|-----------|
| 8.1 | TAHOVÉ ZKOUŠKY | 56 |
| 8.2 | TVRDOST | 59 |
| 8.3 | VRUBOVÁ HOUŽEVNATOST | 61 |
| 8.4 | ADHEZE | 64 |
| 8.5 | ABRAZIVNÍ OPOTŘEBENÍ..... | 66 |
| ZÁVĚR | | 68 |
| SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | | 70 |
| SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK..... | | 75 |
| SEZNAM OBRÁZKŮ..... | | 77 |
| SEZNAM TABULEK | | 78 |

ÚVOD

Trh s pružnými podlahovými krytinami je tvořen převážně produkty z vinylu. PVC je užíváno jako hlavní složka pružných podlahových krytin od roku 1934, kdy byly vinylové podlahy poprvé uvedeny na trh. Nabízí kombinaci univerzálních vlastností a nízké ceny.

Kopolymery a homopolymery PVC jsou poměrně tuhé a nepružné. Tyto fyzikální vlastnosti mohou být pozměněny přidáním změkčovadel (plastifikátorů). Ty díky své nízké molekulární hmotnosti snižují vazebné síly mezi molekulami a zvyšují pružnost. Použití změkčujících přísad také usnadňuje přidání velkého množství plniv, pigmentů a poskytuje sloučeninu s akceptovatelnou úrovní pružnosti [1, 2, 3, 4].

Studie ukazují, že produkty ze změkčeného PVC mohou být zdrojem nestálých organických sloučenin (volatile organic compounds, VOCs), které uvnitř budov vedou ke zhoršení kvality ovzduší [5]

Změkčovadla také podléhají mikrobiální degradaci, ve vlhkém prostředí vedou k emisi VOCs a k plesnivění podlahových produktů. Některé studie ukazují, že tyto pak mohou působit jako endokrinní disruptory. [5]

PVC polymery obvykle vyžadují použití stabilizátorů, aby se předešlo změnám barevného odstínu, způsobeného tepelně vyvolaným rozkladem polymeru v průběhu používání. Tyto stabilizační přísady obvykle obsahují sloučeniny, které obsahují kovy jako baryum, zinek, kadmiové soli organických kyselin a sloučeniny organického cínu [4].

Úvahy naznačují potřebu dalšího výzkumu alternativních materiálů bez obsahu PVC pro použití uvnitř budov. Od samotného vývoje je produkt zpochybňován, je předmětem námitek a vědecké kritiky. Námitky jsou proti olovnatým stabilizačním systémům v PVC, jeho recyklaci a likvidaci.

Moderní postupy v syntéze polyolefinů založené na metallocenové katalýze mohou poskytnout podobnou pružnost k tváření jako PVC. Polyolefinové kopolymery jsou považovány za jednu z možných náhrad za PVC. V závislosti na množství komonomeru je dělíme na dvě skupiny. Menší množství komonomeru obsahují polyolefinové plastomery (POP), větší množství komonomeru obsahují polyolefinové elastomery (POE). Flexibilita v syntéze polymerů dává metallocenovým polymerům široké spektrum užitečných vlastností [6].

Sloučeniny na bázi polyolefinů mají oproti PVC několik důležitých výhod. POE může být zpracován bez použití změkčovadel, čímž se předejde problémům s emisí VOC a mikrobiální degradací. Druhou důležitou výhodou je možnost jejich recyklace [6].

Z těchto důvodů se jako vhodná alternativa PVC podlahoviny jeví podlahoviny na bázi polyolefinů, které splňují přísné požadavky na ekologické a zdravé bydlení.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERNÍ PODLAHOVÉ KRYTINY

Polymerní materiály představují skupinu látek, které disponují celou řadou vhodných vlastností právě pro výrobu podlahových krytin, jsou odolné proti stárnutí a opotřebením a proti chemikáliím (kyselinám, zásadám a olejům). Podlahy z těchto materiálů se také snadno čistí. Neodmyslitelnou výhodou je nízká pořizovací cena a široká škála designů. Vyznačují se svou schopností vratně se deformovat působením tlakové síly, ať už dynamické, či statické. Mezi pružné podlahové krytiny patří např. linoleum, asfaltové dlaždice, pryže a vinylové podlahy [1, 3].

Vyvinuly se z pokusů, kdy se na deskové podlahy pokládalo malované plátno nebo hadry, aby bylo dosaženo požadovaného dekoračního a tlumícího povrchu. Linoleum bylo poprvé představeno roku 1864 v Anglii. Toto datum je považováno za počátek výroby moderních podlahových krytin [1, 3].

Pružné podlahoviny urazily ve svém vývoji dlouhou cestu. Podlahové konstrukce a složení se neustále mění. Využívají výhod, které přinášejí pokrokové materiály a moderní technologie, kdy potřeby zákazníků tento proces vývoje značně urychlují [1, 3].

V dnešní době je nejpoužívanější materiál pro pružné podlahové krytiny PVC [1, 3].

1.1 Suroviny pro vinylové podlahoviny

Materiály pro výrobu podlah z kompozitního vinylu obsahují PVC polymer, plniva a přísady jako jsou změkčovadla, stabilizátory teploty, antimikrobiální lubrikanty, pigmenty, UV stabilizátory a další přísady zlepšující zpracování [3].

1.1.1 Polyvinylchlorid (PVC)

Vynikající vlastnosti PVC z něj tvoří materiál využitelný pro nejrůznější produkty. Pružné podlahové krytiny jsou jedním z nich. PVC má několik atribut, které z něj dělají materiál vhodný pro tento účel:

- dokáže pojmout vysoký obsah inertního plniva, což snižuje výslednou výrobní cenu;
- je čirý a bezbarvý (design a barva mohou být dodány);
- je v podstatě nehořlavý;
- dá se efektivně změkčovat;

PVC také poskytuje koncovému produktu vysokou rázovou odolnost, tuhost, tvrdost, a to i přes dávky plniva v řádu 200 až 300 phr (parts per hundredresin) [3].

V závislosti na požadovaných vlastnostech koncového produktu je jako pojivo používáný buď vinyl chlorid homopolymer (PVC) nebo kopolymer vinyl chloridu s vinylacetátem (VC-VAc). Obecně lze říci, že vinyl chlorid homopolymery jsou primárně použity pro podlahové krytiny v rolích, kdežto vinylové dlaždice obvykle obsahují kopolymery vinyl chloridu s vinylacetátem [3].

Ve výrobě podlahových krytin se používají suspenze a modifikované polymery PVC v procesech vyžadujících intenzivní míchání. Emulzně polymerizovaný polymer v procesech, které zahrnují pokrytí plastisolů [3].

1.1.2 Procesní stabilizátory

U jednotlivých polymerních materiálů je termooxidační stabilita rozdílná. Závisí především na chemické struktuře jednotlivých materiálů, dále pak na aditivaci. Na určitou dobu lze termooxidační degradaci polymerních materiálů potlačit, a to přidávkem vhodných aditiv. Na druhou stranu lze ale jinými aditivami náchylnost směsi k termooxidačním změnám podpořit. Polymerní materiály vystavené zpracovatelským podmínkám nebo povětrnosti podléhají v důsledku komplexních procesů, zejména fotooxidace a termooxidace, nežádoucím chemickým změnám svých makromolekul, tedy degradaci, která má za následek postupnou ztrátu jejich užitných vlastností. Nejobvyklejším způsobem ochrany proti degradaci je přidavek antidegradantů, v množství většinou do 1 %, což prakticky nevyžaduje změnu způsobu zpracování polymeru. Rozdělují se na světelné stabilizátory, antioxidanty, antiozonanty [7, 8].

1.1.3 Změkčovadla

Změkčovadla jsou látky, které se přidávají do plastů pro zlepšení jejich ohebnosti, plastičnosti, měkkosti a zpracovatelnosti. Principem působení změkčovadel je zvyšování tzv. vnitřní pohyblivosti makromolekulárních řetězců polymeru. Jejich přidavek způsobuje také snížení teploty skelného přechodu (T_g). Změkčovadlo má poskytnout požadovanou flexibilitu a zpracovatelnost pro konkrétní produkt tak, aby bylo dosaženo kompatibilitnosti s polymery. Jsou také zodpovědné za odolnost proti skvrnám, což je u podlahovin velmi důležité [7, 8, 9].

Výběr změkčovadla se odvíjí od druhu produktu. Nejčastěji se využívá tří typů, které se vzájemně kombinují. Univerzální plastifikátor je dioktylftalát (DOP). Rychle tavitelný a zajišťující odolnost proti skvrnám je např. benzyl-butyl ftalát (BBP), komponent zlepšující viskozitu je např. Kodaflex TXIB (2, 2, 4-trimetal-1,3-pentandiol-di-isobutyrate) [7, 8].

1.1.4 Plniva

Plniva se používají ke snížení ceny polymerního materiálu, zároveň zlepšují vlastnosti jako například rozměrovou stabilitu, voděodolnost, tuhost a tepelnou odolnost výsledného produktu. Používají se pro zlepšení elektrických izolačních vlastností, pro kontrolu lesku a snížení lepivosti vysoce měkčených sloučenin. Nicméně většina plniv má tendenci absorbovat změkčovadlo, čímž dochází ke zvýšení tuhosti měkčeného PVC [7, 8].

Pro podlahové krytiny se používají anorganická minerální plniva, převážně uhličitán vápenatý (CaCO_3), z důvodu nízké ceny a nízké absorpce změkčovadla. Uhličitán může být připraven ve vodné fázi, v suché fázi, ultra jemně broušený, pomocí vysrážení a s povrchovou úpravou. Měkčené PVC obsahuje obvykle 100 – 300 phr $\text{Ca}(\text{CO})_3$ [1, 7, 8].

1.1.5 Pigmenty a barviva

Pro barvení produktů ze změkčeného PVC se používají pigmenty (organické a anorganické), které jsou v polymerní matrici nerozpustné, a barviva, která se v polymerní matrici rozpouští.

Pigment je materiál, který mění barvu odráženého světla, což je způsobeno selektivním pohlcováním určitých vlnových délek. Výsledná barva je dána spektrem odražených vlnových délek světla. Používané pigmenty musí odolávat procesním podmínkám. Organické pigmenty mají lepší vybarvovací schopnost, což je způsobeno mnohem menšími rozměry částic, barvy jsou jasnější, velmi těžce se však dispergují. Jako příklad lze uvést žlutý isoacetoacetanilid. Anorganické pigmenty mají dobrou krycí schopnost, menší barvicí sílu. V porovnání s organickými pigmenty jsou chudé na odstíny, jejich dispergace je však snadnější, jsou také mnohonásobně levnější (sulfid antimonitý (Sb_2S_3), oxid titaničitý (TiO_2), saze) [7, 8].

Barviva se těžko rozpouštějí v polyolefinech, jsou drahá a většinou nejsou světlostálá, mohou ovlivnit mechanické vlastnosti polymeru, působí např. jako změkčovadla, redukují

tepelné vlastnosti, mohou s polymerem reagovat a tím podporovat degradaci. Obsahují ve své struktuře chromofor, který je nositelem barevnosti [7, 8].

1.1.6 Retardéry hoření

Retardéry hoření jsou látky, které zlepšují tepelnou odolnost materiálů proti hoření. Obecně platí, že obsah retardéru hoření v polymerní matrici závisí na jeho retardační účinnosti. U větších přídavek existuje možnost negativního ovlivnění mechanických vlastností polymeru. Retardéry hoření pro polymery můžeme rozdělit na tři základní typy: retardéry hoření na bázi hydroxidů kovů alkalických zemin, retardéry hoření na bázi sloučenin halogenidu a retardéry hoření na bázi fosforu [7, 8].

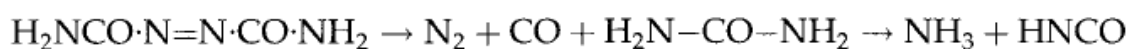
Nejčastěji se používají u PVC hydroxid hlinitý ($\text{Al}(\text{OH})_3$), hydroxid hořečnatý ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), oxid antimonitý (Sb_2O_3), oxid hlinitý trihydrát ($\text{Al}_2(\text{O})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), estery kyseliny fosforečné nebo chlorovaná uhlovodíková změkčovadla, oxid zinku nebo boru [7, 8].

1.1.7 Nadouvadla

Nadouvadla se používají pro tvorbu pěnové vrstvy. V průběhu zpracování se rozkládají za vzniku plynových bublin. Ovlivňují strukturu, snižují modul pružnosti, hmotnost, zlepšují schopnost akustické a tepelné izolace [7, 8].

Nadouvadla dělíme na fyzikální a chemická. Fyzikální nadouvadla tvoří těkavé kapaliny (organické nebo anorganické) nebo stlačené plyny (oxid uhličitý, dusík), které jsou rozpuštěny v polymeru pod tlakem. Když tlak klesá, rozpustnost plynu klesá také a nastává separace fází s vytvořením plyných komůrek. Jsou relativně levná, nezanechávají pevné zbytky a obecně snižují viskozitu (pokud jsou přidána v dostatečném množství).

Chemická nadouvadla produkují plyny chemickou reakcí při zpracování. Rozkladné reakce jsou především exotermní. Jedná se o kapaliny i pevné částice (prášky). Je nutné jejich přesné dávkování. Přitom je důležitá teplota rozkladu, která se snižuje pomocí aktivátorů (polyoly, močovina). Funkci aktivátoru pak ukončí např. přídavek dikarboxylové kyseliny. Nejčastěji se používá azodikarbonamid, jehož rozklad je pro ilustraci znázorněn na Obr. 1.



Obr. 1 Rozklad azodikarbonamidu [7]

Polymerní odlehčená vrstva, při které byla použita nadouvadla, může být u podlahových krytin použita jako spodní tepelně nebo zvukově odolná vrstva [7, 8].

1.1.8 UV absorbéry

Účinkem slunečního záření o vlnových délkách 290 – 400 nm dochází u měkčeného PVC k negativnímu jevu fotodegradace. Absorpce této energie vede k destrukci makromolekulární vazby a tvorbě volných radikálů, které dále iniciují a podílejí se na destruktivní řetězové reakci (Obr. 2). Dochází k rozkladu, změně barvy, síťování, zkrěhnutí, popraskání. Kyslík přítomný v prostředí danou reakci ještě urychluje, stejně jako zvyšující se teplota [7, 8].

| | |
|------------|---|
| Iniciace: | tvorba radikálů ($R\cdot$) |
| Propagace: | $R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$ $ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$ |
| Terminace: | $R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$ $ROO\cdot + ROO\cdot \rightarrow$ neaktivní produkty $R\cdot + ROO\cdot \rightarrow$ neaktivní produkty |

Obr. 2 Destruktivní řetězová reakce [7]

UV absorbéry, jak už jejich název napovídá, absorbují UV záření (množství UV světla absorbovaného chromofory) a přemění tuto energii na teplo ještě před tím, než materiál začne degradovat. Jedná se o polymerní rozpustné materiály, které mají vysoký absorpční koeficient.

Mechanismus disipace UV záření je vždy stejný, bez ohledu na chemickou strukturu. Jedná se o tautomery (zvláštní případ izomerie, jinak uspořádané dvojné vazby). Při absorpci UV záření dojde k přeměně látky, např. 2-hydroxybenzofenon existuje v keto formě a při absorpci UV záření přechází na enol formu. Následuje disipace energie a současně se enol forma změní zpět na keto formu (Obr. 3).

Saze a TiO_2 , které se používají jako pigmenty často plní funkci i UV absorbéru. Říká se jim světelné zástěny, působí jako fyzické překážky pro oba druhy záření (UV, viditelné spektrum) [7, 8].



Obr. 3 Mechanismus disipace UV záření [7]

1.1.9 Antimikrobiální látky

Antimikrobiální látky, které se rovněž nazývají biostabilizátory, se přidávají do polymeru, aby potlačily růst mikroorganismů na povrchu PVC.

Pokud v PVC nejsou obsaženy organické přísady jako např. změkčovadla, je PVC proti mikroorganismům odolné. Nicméně změkčovadla a přísady s podobnou strukturou slouží mikroorganismům jako zdroj živin. K napadení však dochází jen za určitých podmínek (pH, teplota, koncentrace). Změkčovadla vymigrovaná na povrch polymeru tvoří ideální živnou půdu pro mikroorganismy, které mohou způsobovat alergické reakce, nepříjemné pachy, křehnutí a předčasnou degradaci výrobku.

Většina antimikrobiálních přísad je dodávána ve formě suspenzí ve změkčovadle, které je vysoce mobilní a migruje v celém výrobku. Nejčastěji se používá oxybisfenoxyatsin (OBPA), komerčně dostupný ve zředěné formě jako vinyzen [7, 8].

1.2 Struktura vinylových podlahových krytin

Struktura vinylových podlahových krytin se dělí na homogenní a heterogenní. Na trhu jsou polymerní podlahové krytiny dostupné ve formě rolí a vinylových dlaždic. Jsou vyrobené kalandrováním, laminováním nebo lisováním z PVC polymeru nebo kopolymerů vinyl chloridu-vinyl acetátu (VC-VAc), plněné uhlíčanem vápenatým (CaCO_3) a dalšími přísadami [1, 3].

1.2.1 Homogenní vinylové podlahové krytiny

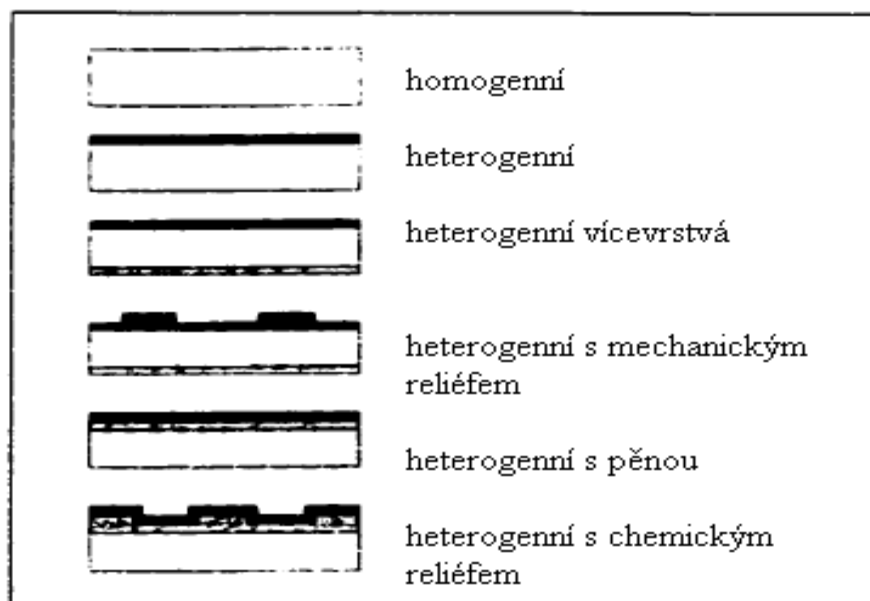
Homogenní podlahoviny mají stejné složení v celém svém objemu (Obr. 4). Do této skupiny materiálů lze zařadit i materiály s tenkou krycí vrstvou na povrchu. Jejich nespornou

výhodou je, že nášlapná vrstva je v celém jejich objemu, kdy v průběhu užívání nedochází k opotřebení jejich designu [1, 3].

Např. vinylové dlaždice se vyrábí pomocí lisování za vysoké teploty a tlaku. Jsou složeny z několika vrstev malých různě barevných vinylových granulí, jejichž uspořádání tvoří finální design. Vzhledem k tomu, že jsou tyto barevné granule součástí podlahy, a nejen na jejím povrchu, zůstává původní barevnost a design i během opotřebování podlahy [1].

Homogenní vinyly našly svoje využití v institucionálních budovách, jako jsou nemocnice, školy, průmyslové budovy, kde funkčnost a ekonomičnost převažují nad vzhledem.

Jde o sloučeninu PVC, která obsahuje 30 % pojiva (PVC polymeru a změkčovadlo) a plni-vo. Obvykle se vyrábí kombinací kalandrování a laminování [3].



Obr. 4 Struktury vinylové podlahové krytiny [1]

1.2.2 Heterogenní podlahové krytiny

Heterogenní podlahová krytina je tvořena z několika různých vrstev, které jsou obvykle nanášeny reverzním válcováním [1].

Struktura typické heterogenní podlahové krytiny je následující (Obr. 4):

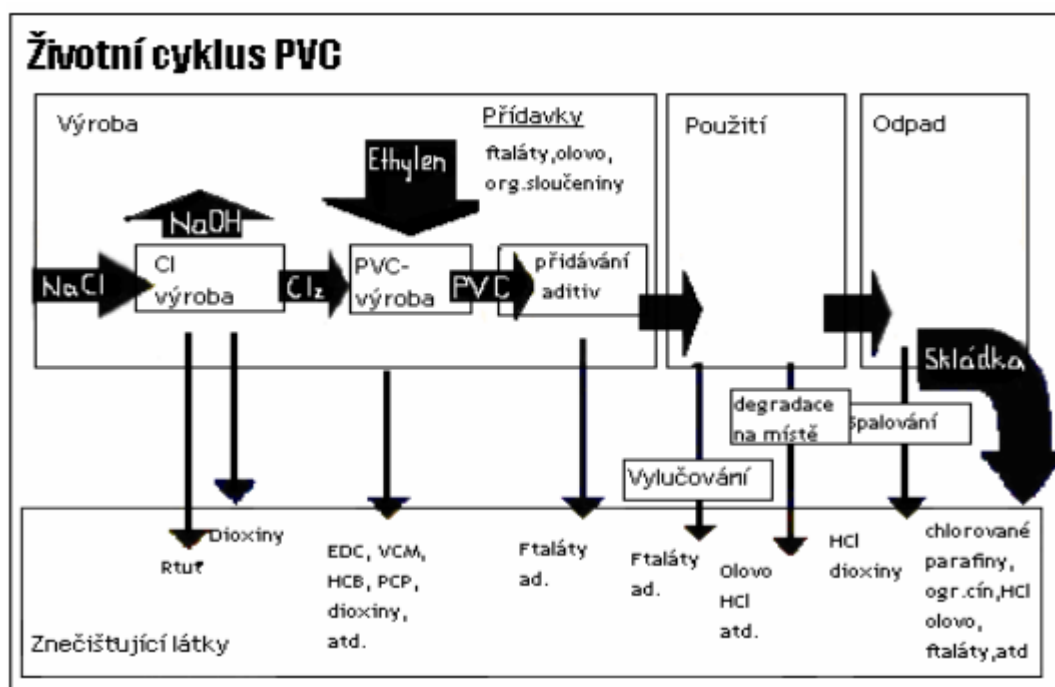
- podpůrná spodní vrstva;
- pěnová mezivrstva (pro odpružení);
- potisk – dekorační vrstva;
- průhledná vrstva chránící před opotřebením;

K dispozici je široká škála designů, které napodobují celou řadu materiálů, jako např. dřevo, břidlice, kámen, cihly. Podlaha může mít i reliéf, aby vytvářela dojem 3D, což ovšem způsobuje problém při údržbě tohoto typu podlahovin, jelikož případné nečistoty se v rýhách hromadí. Design může být vytištěn přímo na vinylovou vrstvu nebo na vrstvu zajišťující odpružení. Jelikož je design vytištěn pouze na povrchu a ne v celém objemu podlahoviny, v průběhu času dochází k jeho opotřebení, a to i přesto, že jej pokrývá zhruba 3 až 25 mm silná nášlapná vrstva z čirého vinylu nebo uretanu, jejímž úkolem je chránit tuto vrstvu před opotřebením. Vinylová vrstva je silnější, avšak uretanová je pevnější a odolnější proti opotřebení. Samozřejmě, čím silnější nášlapná vrstva, tím je podlaha kvalitnější a taky dražší [1].

Některé vinyly jsou dodávány s polstrovanou podložkou, která zajišťuje pružnost, pohodlí a izolaci hluku [1].

2 PVC A ZDRAVOTNÍ ZÁVADNOST

PVC je po celou dobu své existence spojeno s úniky škodlivých látek do životního prostředí (Obr. 5). Emise škodlivých látek, především těkavých organických sloučenin (VOCs) z podlahových krytin, jsou považovány za jeden ze zdrojů špatného ovzduší. Podlahové krytiny se používají ve velkém množství, mají velký poměr povrchu k objemu, vyžadují adhezi k substrátu a pravidelné čištění. Z těchto důvodů je zájem především o prozkoumání potencionálních vlivů na zdraví člověka [5].



Obr. 5 Životní cyklus PVC [10]

Účinky emise škodlivých látek mohou být přímé nebo nepřímé. V prvním případě uvolňují toxické látky samy podlahové krytiny. V druhém případě jsou zdroje emisí spojeny s aplikací a údržbou PVC podlahových krytin (pojiva, čističe, vosky) [5].

Hlavním důvodem kritiky PVC je nutnost použití změkčovadel při jeho zpracování. Ideální změkčovadla vykazují nulovou migraci z měkčeného výrobku. Zůstávají chemicky nezměněna i při dlouhodobém působení tepla, světla, vlhkosti, agresivních chemikálií a mikroorganismů. Ve skutečnosti však nejsou změkčovadla na strukturu polymeru chemicky vázána. V průběhu času dochází k jejich migraci, úniku a odpařování do okolí i za nízkých teplot, což nemusí být odhaleno ani citlivými analytickými technikami. Důsledky těchto pro-

cesů se projeví vytvrzením výrobku, značným smrštěním, poškozením přilehlých materiálů. V extrémních případech představují riziko pro zdraví a bezpečnost člověka i životního prostředí [11, 12].

Odpařování změkčovadla z měkčeného PVC je nejčastěji se vyskytující způsob úniku. Změkčovadla mohou migrovat do jiných pevných látek, kapalin a do povrchové vrstvy. Extrahovat je mohou různé organické kapaliny, které jsou s nimi mísitelné. K extrakci ve skutečnosti dochází po migraci změkčovadla k povrchu, kde mohou být extrahovány také vodou nebo směsí vody a povrchově aktivní látky [11].

Exsudace změkčovadla může být vyvolána vysokou vlhkostí, kdy voda sníží kompaktilitu změkčovadla s PVC. Hydrofóbní molekulární struktury změkčovadla extrakci vzdorují, avšak disperze povrchově aktivní látky ve vodě změkčovadlo rozptyluje s přechodem na povrch a následnou postupnou extrakcí. Výzkum ukázal, že změkčovadla mohou migrovat až do nášlapné vrstvy, která tvoří vrchní nátěr podlahové krytiny z PVC [11].

Nejvíce používaná změkčovadla ve výrobcích z PVC jsou ftaláty. Zatímco některé z ftalátů zřejmě zdraví ani životní prostředí nepoškozují, jiné jsou pro zdraví lidí nebezpečné. Je to především těchto šest ftalátů: di-isonyl ftalát (DINP), di-noktyl ftalát (DNOP), di-isodecyl ftalát (DIDP), benzyl-butyl ftalát (BBP), dibutyl ftalát (DBP) a di(2-ethyl-hexyl) ftalát (DEHP). Jejich použití bylo kvůli negativním zdravotním důsledkům omezeno. Hlavní nebezpečí, které je s těmito látkami spojováno, spočívá v jejich negativním vlivu na hormonální a reprodukční systém, mohou oslabit imunitu. Nezanedbatelné jsou také jejich účinky na játra, ledviny, plíce a na srážlivost krve. S jejich zvýšenými koncentracemi v prostředí může souviset také nárůst astmatu a alergií u dětí [13].

S problémem dopadu ftalátů na lidské zdraví jsou spojovány především ftaláty nízkomolekulární. Do lidského těla se mohou dostat několika způsoby, např. orální expozicí, přímým kontaktem se sliznicí či potravou [14, 15].

Z rozvoje astmatu u dětí byl podezřelý di-2-ethylhexyl ftalát (DEHP), nicméně z důvodu nedostatku objektivních informací se tento účinek nedal definitivně prokázat. Avšak řada studií prokázala poruchy organismu u všech zkoumaných jedinců. Ftaláty byly rovněž podezřelé z karcinogenity, což se opět nepodařilo prokázat. Mají negativní vliv zejména na reprodukční orgány. Zejména kojenci mužského pohlaví, kteří jsou jejich působení intenzivně vystavováni např. v inkubátoru, při dialýze. Ohrozit je mohou i jiné zdravotnické

pomůcky. Důsledkem může být dysfunkce Sorteliho buněk, které dodávají potřebné živiny a enzymy pro správný vývoj spermií, což zapříčiňuje následnou neplodnost. Riziko neplodnosti způsobené ftaláty nebylo u žen potvrzeno, stejně jako účinky u těhotných a kojících žen [14].

Většina studií, která se zabývala zdravotními riziky způsobených ftaláty, byla prováděna na laboratorních zvířatech. U myši a potkanů, kteří byly po dobu reprodukce vystaveni účinkům nízkomolekulárních ftalátů, se objevily následné poruchy u potomstva. Jednalo se např. o vady ocasu, kosterní abnormality, vývojové zpoždění a nitroděložní smrt. U samců docházelo k poruše Sorteliho buněk, u samic nastaly poruchy ovulace. Je však nutno podotknout, že testy prováděné na primátech takto závažných účinků nedosahovaly. V závislosti na druhu zvířete se tedy toxicita ftalátů významně liší. Tento rozdíl je způsoben rozdílnými metabolickými procesy jednotlivých druhů zvířat. Z tohoto důvodu nejsou testy dopadu ftalátů na lidské zdraví příliš průkazné [16].

Webb prokazuje, že změkčovadla urychlují biologické rozkladné procesy měkčeného PVC tím, že zvyšují houbovou přilnavost. Houby produkují esterázy, enzymy schopné ničit esterové vazby. Fragmenty molekul, které přitom vznikají, mohou být dále metabolizovány jak houbami, tak bakteriemi, což způsobuje další degradaci. Hlavní problém poškození substrátu nastává v okamžiku osídlení měkčeného PVC velkým počtem kolonií mikroorganismů. V práci Webb testoval vliv změkčovadla na přilnavost houby *Aureobasidium pullulans* na PVC [12].

Gumargalieva a kol. uvádí vliv mikroskopické houby *Aspergillus niger* na ztrátě dioktylftalátu (DOP) z PVC při biodegradaci. Došli k závěru, že proces degradace je díky jejímu působení daleko rychlejší. Houba napomáhá procesu pravděpodobně proto, že při biodegradaci účinně odstraňuje změkčovadlo z povrchu materiálu [16].

Jaakkola a kol. v práci zveřejněné v *American Journal of Public Health* spojují s podlahovinami z PVC vznik bronchiální obstrukce u malých dětí. Studie prováděná v Oslu ukazuje, že děti trpící bronchiální obstrukcí mají ve svých domovech častěji podlahovou krytinu na bázi PVC než děti zdravé. V samotné studii také potvrzují, že změkčovadla migrující z PVC sedimentují v domácím prachu, jelikož mají k těmto částicím velkou afinitu. Z toho důvodu je pravděpodobnost vzniku bronchiální obstrukce z PVC podlahové krytiny větší než z PVC tapety [17].

Rittfeldt a kol. potvrzují emise benzyl a benzal chloridu ze změkčovadla benzyl butyl ftalátu (BBP) z vinylových podlah. Tyto látky způsobují podráždění očí, sliznic dýchacích cest a vykazují karcinogenitu. Byly prokázány i emise mnoha dalších sloučenin [18].

Na základě velkého počtu hlášení o nepříjemném zápachu z vinylových podlah Gustafsson provedl ve Švédsku studii, která ukázala, že zápach byl spojen se vznikem vyšších alkoholů (např. 2-ethylhexanol), které vznikaly hydrolýzou ftalátových změkčovadel ve styku s vlhkým alkalickým betonem. Hydrolýzu ftalátových esterů mohou způsobovat také samonivelační zálivky [19].

Výskyt nízkomolekulárních těkavých sloučenin jako jsou např. ftaláty, polychlorované bifenyly (PCB) a 2,2,4-trimetyl-1,3-pentandiol diisobutyry (TXIB) ve vnitřním prostředí je způsoben jejich adsorpcí na částice prachu a vzduchu. Adsorbované sloučeniny se mohou uvolnit v případě zahřátí vzduchu na 70 °C a více např. pomocí elektrické žárovky, na radiátoru či chladicím panelu chladničky [20].

Andersson identifikoval 2-ethylhexanol v ovzduší kancelářských budov. Tato studie byla zahájena na základě stížností na výskyt příznaků iritace očí, nosu, krku, nepřírozené únavy a bolesti hlavy. Za původce jsou považovány estery ftalátu většinou DOP, které se používají jako změkčovadla ve vinylových podlahových krytinách [20].

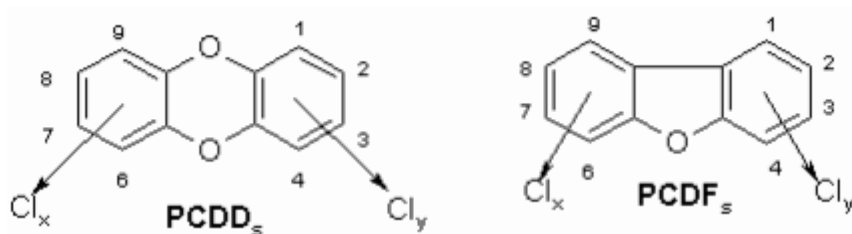
Práce [21] srovnává vliv na lidské zdraví vinylových podlah a alternativních materiálů: linolea, syntetické pryže a polyolefinů. Podle závěru studie u podlahových krytin na bázi PVC hrozí nebezpečí z látek karcinogenních, mutagenních nebo toxických v průběhu celé životnosti produktu. Z tohoto hlediska se považuje za nejméně vhodný ze všech zkoumaných materiálů.

PVC je problematickou látkou nejen pro zdravý člověka, ale i pro životní prostředí. Při jeho hoření dochází k uvolňování nebezpečných dioxanů a těžkých kovů, které se používají jako přísady. PVC je největším zdrojem těchto látek v životním prostředí, kde jejich koncentraci zvyšují i drobné prachové částice (Obr. 6) [10, 22, 23].



Obr. 6 Zdroje dioxinů [10]

Dioxiny jsou obecným názvem pro skupinu 210 toxických polychlorovaných organických heterocyklických sloučenin, které jsou odvozeny od dibenzo(b,e)(1,4)dioxinu, obsahujícího šestičlenný 1,4-dioxanový cyklus. Jedná se tedy o dibenzo-p-dioxiny (PCDDs) a polychlorované dibenzofurany (PCDFs) (Obr. 7). Vznikají nedokonalým spalováním chlorovaných organických látek, při sintrování, železných rud, bělení papíru a jako vedlejší produkt výroby chlorovaných herbicidů [10, 22, 23].



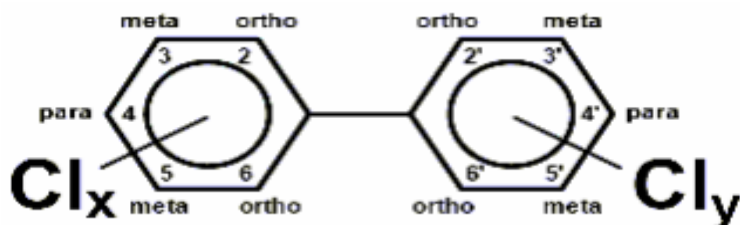
Obr. 7 Schéma struktury polychlorovaných dibenzo-p-dioxinů a dibenzofuranů [10]

Za normální teploty se jedná o pevné látky, které se v malé míře odpařují. Rozpustnost ve vodě je nepatrná, šíří se pomocí sorbce na kalové částice a plankton. Díky své rozpustnosti v tucích mají schopnost kumulace v tukových tkáních. Jedná se o mimořádně stabilní látky, které v životním prostředí přetrvávají po dlouhou dobu. V přírodě je rozkládá pouze ultrafialové záření. Jejich likvidace je velmi obtížná. Mohou se spalovat za velmi vysoké teploty (1200 °C), avšak i zde dochází k tzv. syntéze de-novo [10, 22].

Jedná se o vysoce toxické látky, nebezpečné již ve stopových koncentracích. Jelikož se jejich toxicita vzájemně liší, používá se přepočítávání na tzv. toxický ekvivalent (ITEQ), který vyjadřuje míru jedovatosti ve vztahu k nejtoxičtějšímu z nich 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxinu (TCDD). Není pro něj určena bezpečná dávka, předpokládá se jeho škodlivost v jakékoliv detekovatelné koncentraci. Některé zdroje však uvádějí, že TCDD je nejsilnější známý karcinogen [10, 22].

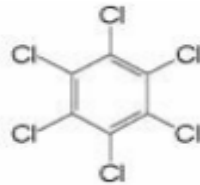
Dlouhodobé působení dioxinů a polychlorovaných bifenyly (PCB) vede k poškození imunitního a nervového systému, změnám endokrinního systému, zejména štítné žlázy a reprodukčních funkcí. U mužů mohou poškozovat strukturu varlat či způsobovat jejich zmenšení. U žen se může projevat poruchami vaječníků a vážnými onemocněními dělohy. Do těla dětí se dostávají pomocí placenty nebo mateřským mlékem, což může způsobovat vývojové vady, poškození nervového systému. V některých studiích se uvádí snížení inteligence, schopnosti soustředění a hyperaktivita. Při velmi vysokých dávkách způsobují trvalé poškození pokožky zvané jako chlorakné. V nízkých dávkách je jim připisována teratogenita (vývojová toxicita) a karcinogenita [10, 22].

Dalšími látkami, které při hoření PVC vznikají, jsou polychlorované bifenyly (PCB) (Obr. 8). Jedná se o vysoce stabilní chlorované látky, které jsou nerozpustné ve vodě a mají schopnost vázat se na tuky. Již při nízkých koncentracích dochází k poškození hormonálního a imunitního systému člověka. Při dlouhodobém a pravidelném styku s vysokými koncentracemi hrozí nebezpečí vzniku chlorakné, dysfunkce jater, dýchacích potíží a řada dalších onemocnění [10].



Obr. 8 Polychlorovaný bifenyl [10]

Hexachlorbenzen (HCB) podobně jako dioxiny nebo PCB vzniká jako nechtěný vedlejší produkt při spalování chlorovaných látek. Je s nimi srovnatelný i po stránce účinků na lidské zdraví, kde působí negativně na imunitní a hormonální systém člověka (Obr. 9) [10].



Obr. 9 Hexachlorbenzen [10]

Z těchto důvodů je nejlepším řešením předcházení vzniku těchto látek a jejich účinkům na životní prostředí.

Všechny tyto látky jsou zahrnuty mezi 12 perzistentních organických látek (POP's), jejichž eliminací se zabývá Stockholmská úmluva z roku 2001, podepsaná více než 150 státy. Mezi POP's se řadí takové látky, které [10]:

- vykazují toxické vlastnosti;
- jsou perzistentní (nepodléhají degradaci);
- se bioakumulují (chronická toxicita);
- se přenášejí ovzduším i vodou za hranice států;
- pravděpodobně vykazují významný škodlivý vliv na lidské zdraví nebo životní prostředí;
- se vyskytují jako jediná chemická substance nebo směs chemických látek;

3 ALTERNATIVNÍ MATERIÁLY PRO VÝROBU PODLAHOVÝCH KRYTIN NA BÁZI POLYMERU

V dnešní době je nejpoužívanější materiál pro podlahové krytiny PVC. Nejnovějším trendem je snaha o nahrazení tohoto materiálu jinými materiály, které jsou „ekologičtější“ (neobsahují chlór a především změkčovadla).

Za možnou alternativu k PVC lze považovat kaučukové a polyolefinové materiály a linoleum, které patří do skupiny přírodních materiálů.

3.1 Linoleum

Přírodní linoleum se vyrábí z lněného oleje, dřevité či kamenné moučky a pigmentů. Povrch je jako u ostatních elastických podlahových krytin odolný vůči zatížení i ohni. Po dosloužení výrobku se může kompostovat.

Jeho nevýhodou je vyšší pořizovací cena a nutnost podlahu speciálně ošetřovat (čištění pomocí vody a saponátu není vhodné) a voskovat [24].

3.2 Kaučukové podlahové krytiny

Kaučukové podlahové krytiny byly zavedeny roku 1920, jejich velký nástup však nastal až v roce 1950, kdy nahradily nepřiléhavé linoleum a asfaltové dlaždice. Oproti linoleu byly pružné, zvukově izolační, snadno se čistily a instalovaly. Byly však stejně náchylné na vlhkost, a proto se nedoporučovala jejich aplikace do vlhkých prostor. Nástup vinylových podlahových krytin znamenal opětovný pokles jejich oblíbenosti. V současnosti je některé firmy produkují, jelikož se osvědčily v podmínkách, kde jsou vysoké nároky na mechanickou odolnost, jako jsou např. sportovní stadiony, letiště [3].

Ve výrobě kaučukových podlahových krytin byl přírodní kaučuk nahrazen syntetickými. V současnosti je nejvíce používán styren-butadienový kaučuk (SBR), ke kterému mohou být přimíchány jiné, jako např. etylen-propylen-dien (EPDM) [3].

3.3 Polyolefinové podlahové krytiny

Polyolefiny reprezentují skupinu termoplastických polymerů, zahrnující různé druhy polyetyleny, polypropyleny a derivátů polybutadienu.

Kompozity založené na polyolefinové bázi mají oproti PVC následující výhody:

- mohou být vyrobeny bez použití změkčovadel;
- je zde potenciál pro využití recyklovaných polymerů (recyklátů);
- při výrobě polyolefinu se v průběhu polymerizace a tavení spotřebuje menší množství energie;
- odpad generovaný v průběhu zpracování a výroby může být recyklován a opět použit (např. polyetylen je nejčastěji recyklovaný termoplast);

V závěru lze říci, že polyolefiny jsou jak ekonomicky, tak ekologicky výhodnější oproti jiným polymerům [1, 25].

Polyolefiny mohou být klasifikovány na základě hustoty, která je o něco menší než hustota vody. Hustota souvisí s linearitou a krystalinitou polyolefinů, tudíž určuje jejich užité vlastnosti. Vyšší hustota značí vyšší linearitu, tuhost, pevnost v tahu, teplotu měknutí i křehkost. Naopak rázová houževnatost, pevnost v ohybu a odolnost proti prasknutí při vnější zátěži (ESCR) nebo odolnost vůči pomalému růstu prasklin s rostoucí hustotou klesají. Teplota použití je omezená hodnotou teploty skelného přechodu (T_g) a bodem tání (T_m). Nicméně míra zachování mechanických vlastností se lépe vztahuje k teplotě tepelné deformace nebo tepelné odolnosti podle Vicata. Měrné teplo je u polyolefinů v pořadí polyetylen > polypropylen > polybutylen. Polypropylen má však nejnižší hodnotu tepelné vodivosti a koeficient tepelné roztažnosti. Mají obecně dobré ESCR, i přesto všechny vyžadují určitý stupeň stabilizace proti všem formám degradace.

Vlastnosti výsledného produktu, zejména zpracovatelnost, fyzikální a mechanické vlastnosti rovněž závisí na molekulové hmotnosti (MW) polymeru a její distribuci (MWD) [26].

Polyolefiny se vyrábějí polymerizací základních olefinů za přítomnosti katalyzátorů. Polyolefiny, které jsou vyrobené pomocí Ziegler-Natta katalyzátorů, poskytují omezenou flexibilitu požadovaných vlastností pro různé aplikace.

Katalyzátor, který je při polymeraci použit, značně ovlivňuje strukturu a vlastnosti polyolefinů. Vzniká tím pádem široká škála materiálů, které mají různé vlastnosti a mohou být použity pro různé aplikace [2, 26].

3.3.1 Metallocenové polymery

Nová skupina polyolefinových polymerů založených na metallocenové katalýze poskytuje vyvážené vlastnosti požadované pro aplikace, jako jsou např. podlahové krytiny. Jejich

struktura může být vysoce definovaná s výbornými vlastnostmi, což představuje revoluci v průmyslu polymerů [27, 28].

Metalocenové katalyzátory obsahují ve své struktuře přechodný kov (nejčastěji skupiny 4b, jako jsou Ti, Zn nebo Hg), který je vložen mezi cyklopentadienylový kruh za vzniku stericky bráněného místa. Katalyticky aktivní atom kovu je tedy v omezeném prostředí. Tím dojde k omezení polymerační reakce na jedno místo. Katalyzátory přísně kontrolují umístění monomeru, délku bočních řetězců a větvení. Výsledný polymer má pak následující vlastnosti [27, 28]:

- užší MWD, tím pádem lepší ESCR, lepší optické vlastnosti;
- lepší pevnost a houževnatost;
- lepší těsnicí vlastnosti;
- zvýšenou pružnost a výkonnost;

Jako první započala výrobu metalocenových polymerů firma Exxon. Potom se jejich výrobou zabývaly téměř všechny petrochemické firmy. Firma Dow Chemical Company používá pro výrobu technologii INSITE a jejich výrobky nesou obchodní označení „Affinity POP“ a „Engage POE“. Dalšími firmami vyrábějící metalocenové polymery jsou např. BASF, BP Chemicals, Mobil, Mitsui and Philips atd [28].

3.3.2 Termoplastické elastomery a termoplasty

TPE je zkratka pro termoplastické elastomery. Jedná se o skupinu materiálů, která stojí na pomezí mezi termoplasty a elastomery. Spojuje v sobě dvě jejich nejvýznamnější vlastnosti, elasticitu elastomerů a zpracovatelnost termoplastů, dále odolnost proti stárnutí a svařitelnost. V podstatě se jedná o polymerní materiál, který obsahuje tvrdé a měkké domény, které jsou charakterizované různými teplotami zesklnění T_g nebo T_m . Nejedná se o nový materiál, ale díky neustálému zlepšování technologie výroby a modifikaci vlastností se v posledních deseti letech velmi výrazně rozšířilo pole aplikací pro TPE. S tím úzce souvisí i rozšíření do mnoha větví různého chemického složení, z nichž jsou pro nás nejvýznamnější termoplastické polyolefiny (TPO) [29].

Přehled nejčastěji používaných termoplastických elastomerů na polyolefinické bázi:

- kopolymery etylenu a α -olefinického monomeru (etylen/okten, etylen/buten);
- kopolymery etylenu a akrylových esterů;

- TPE-S – blokové kopolymery polyolefinů se styrenovými monomery;
- TPE-V (TPV) – termoplastické vulkanizáty;
- TPO – často se též používá výstižnější název – flexibilní polyolefiny (FPO), nazýváme tak směsi klasického elastomeru s polypropylenem nebo polyetylenem, tedy s nejvýznamnějšími používanými termoplasty.

Základ těchto směsí nejčastěji tvoří etylen/propylenové kaučuky (EPM) nebo etylen/propylen/dienové kaučuky (EPDM). Jelikož není přesná hranice ani omezení v míchání složek, existuje v současné době široká škála materiálů, jež lze definovat jako TPO a které mají velmi odlišné chemické složení.

TPO jsou jako náhrada konvenčních termoplastů používány už od začátku 80. let minulého století v různých venkovních i vnitřních aplikacích jak ve stavebnictví, tak v automobilovém průmyslu [29].

Schopnost metallocenových polyolefinů včlenění do různých komonomerů vede k vzniku polyolefinových plastomerů (Polyolefin Plastomers – POPs) a polyolefinových elastomerů (Polyolefin Elastomers – POEs). Pokud při kopolymeraci etylenu s vyšším α -olefinem nepřesáhne jeho množství 20 %, vznikají nám plastomery (POPs), ukazující lepší vlastnosti než polyolefiny za nižších hustot. Kopolymery, u kterých množství vyššího α -olefinu přesáhne 20 %, jsou považovány za polyolefinové elastomery (POE), které vykazují vlastnosti elastomerů [30, 31].

Polyolefinové plastomery a elastomery se používají v plastikářském i gumárenském průmyslu pro různé aplikace.

Používají se jako náhrada EPDM, PVC, EVAc, EMA a blokových kopolymerů styrenů, díky jejich zlepšené elasticitě, pevnosti v tahu a optickým vlastnostem. Mají lepší zpracovatelnost, transparentnost, vynikající houževnatost za nízkých teplot, nízké moduly a extrahovatelnost plastifikátorů. Používají se tudíž ve zdravotnictví, kde nahrazují plastifikovaný PVC [31].

Porovnání vlastností metallocenového etylenového kopolymeru s běžnými materiály je znázorněno v Tab. 1.

Tab. 1 Porovnání vlastností metallocenového etylenového kopolymeru s běžnými materiály [28]

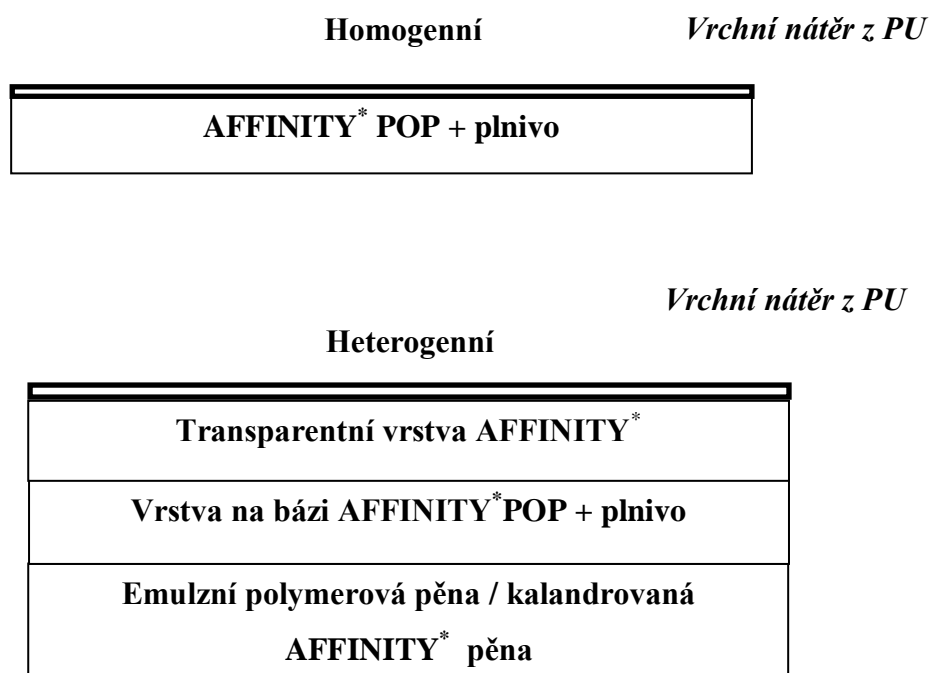
| | LLDPE | EVA | měkčený PVC | Ionomer | Metallocenový kopolymer |
|------------------------------|-----------|-----------|----------------|-----------|----------------------------|
| Hustota [g/cm ³] | 0,92-0,93 | 0,94-0,95 | 1,2-1,4 | 0,95-0,97 | 0,87-0,92 |
| Bod tání [°C] | 122-128 | 67-97 | - | 66-88 | 60-120 |
| Modul pružnosti [Kpsi] | 40-100 | 1-14 | 1-25 | 4-52 | 2-15 |
| Pevnost v tahu [Kpsi] | 1,9-4 | 0,6-2,4 | 1.5-35 | 1,8-4,8 | 1,6-4 |
| Tepelná stabilita | dobrá | špatná | reálná | dobrá | výborná |
| Chuť/vůně | nepatrná | ano | ano | ano | ne |

4 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Vývoj nového materiálu vhodného pro podlahové krytiny zahrnuje výzkum materiálu následujících vlastností: vysoké odolnosti proti statickému a dynamickému zatížení, odolnosti proti vlhkosti a oděru, stálobarevnosti. Musí zabraňovat šíření požáru a kouře, být odolný proti skvrnám, mít dobrou odrazivost světla, akustiku a hlavně musí být bez emisí těkavých organických látek. Zároveň by měl být vhodný pro podlahové vytápění, mít snadnou instalaci a údržbu.

Manar a kol. srovnávali vlastnosti podlahovin z PVC s podlahovinami z plněných polyolefinových kompozitů (LLDPE, HDPE/POP - 50/50 s plnivem CaCO₃ v množství 200 phr), kde prokázali dobré mechanické vlastnosti [32].

Betso, Kale a Hemphill popisují výhody katalyzátorů s omezenou geometrií tzv. Constrained Geometry Catalyst (CGC) a kopolymerů etylenu při použití v podlahových krytinách. Použití této technologie vede k vytvoření nových homogenních a heterogenních podlahových krytin. Dále se zabývali testováním podlahových krytin z AFFINITY PoPů (Obr. 5) od firmy The Dow Chemical Company, které ukázalo zřejmé výhody ve srovnání s tradičně používanými materiály v podlahovinovém průmyslu [1].



Obr. 10 Typická struktura podlahoviny na bázi POPů [1]

Johnson patentoval formulaci podlahové krytiny bez halogenu. Tvrdí, že podlahové krytiny mohou být vyrobeny pouze z termoplastického vysoce plněného kopolymeru etylenu a metakrylové kyseliny, jejichž obsah by měl být mezi 40 – 95 hm. %. Obsah plniv může být u podlahových krytin vysoký a dosahuje 60 – 90 hm. %. Nejčastěji se používá uhličitan vápenatý, jíl, oxid křemičitý a hlinitý, trihydroxid hlinitý [33].

Thoen a kol. patentovali složení plněných polymerů, které mohou být použity jako zvuková izolace nebo absorbery energie, ať už na podlahy, či stěny a stropy. Uvádí, že termoplastické, značně nahodilé kopolymery připravené polymerací jednoho nebo více α -olefinů s jedním nebo více vinylidenovými monomery a případně s dalšími polymerovatelnými nenasyčenými etylenovými monomery, mohou být smíchány s větším množstvím jednoho nebo více anorganických plniv, se kterými vykazují vysoký stupeň kompaktibility. Výrobky vyrobené z tohoto typu materiálu vykazují podstatné zlepšení tvrdosti a tažnosti při zachování obecně dobrých vlastností, jako jsou např. deformace při přetržení, napětí při přetržení a energie při přetržení [34].

Viet Dao tvrdí, že filmy/desky vyrobené z LDPE, LLDPE, HDPE a/nebo PP smíchané s jinými polymery, které obsahují od 20 do 1000 phr plniva s alespoň 65 phr metallocenového polymeru, mohou být použity jako podlahové krytiny, případně jako desky na obložení stěn. Mají výborné zvukově izolační vlastnosti. Jako metallocenové polymery můžeme použít etylen s oktanem nebo etylen s hexanem, pentanem nebo butanem. Metallocenové kopolymery mají hustotu mezi 8,87 – 0,935, index toku taveniny 0,1 – 30. Při výrobě desek a filmů mohou být přidána také plniva (CaCO_3 nebo BaSO_4) a změkčovadla (minerální olej a/nebo soli mastných kyselin nebo aminu) [35].

Simpson a kol. patentovali složení a výrobní proces pro desky vhodné jako podlahové krytiny. Uvedený materiál obsahuje polyalkenové polymery s poměrně úzkou distribucí molekulových hmotností (MWD), v dokonalé směsi s alespoň jednou přísadou obsahující plnivo [36].

Naoyuki a kol. patentovali polyolefinové polymery vhodné pro použití v podlahových krytinách. Jejich složení bylo charakterizováno obsahem 70 až 80 hmot. % kopolymeru etyle-

nu a C4-8 α -olefinu s teplotou tání 80 - 110 °C, entalpií tání 60 – 120 J/g a hustotou 0,87 - 0,925 g. Druhou možností byl obsah 2 – 30 % polymeru obsahujícího nejméně jednu polární skupinu vybranou ze skupiny nenasycených karbonylových, etherových a hydroxylových. Složení plně vyhovuje materiálovým vlastnostem, včetně pružnosti a zátěžových vlastností. Mohou být zpracovány metodou válcování nebo vytlačování [37].

Thoen a kol. formulovali vícevrstevnou pěnovou podlahovinu, která neobsahovala PVC, změkčovadla ani stabilizátory na bázi těžkých kovů. Vrchní vrstva, která je vícevrstevná, je spojena s latexovou nebo polyolefinovou polymerní pěnou. Polyolefin z transparentní horní vrstvy je ve formě taveniny nebo disperze. Tabulka 2 znázorňuje složení a vlastnosti materiálů, které se k tomuto účelu používají.

Tab. 2 Složení a vlastnosti transparentní vrstvy v PVC free podlahovinách [38]

| Složení polyolefinu | Shore D Tvrdot DIN- 53505 | Hustota polymeru g/cc | 2% Modul MPa ASRM- D638 | Odolnost proti po- škrábání Width, Microns ISO-4586-2 | Poškrábání Vizuální ISO-4586-2 | Abraze mm ³ DIN- 53516 | % Zákal At 1 mm ASTM- D1000-61 |
|--------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|--|--------------------------------------|--|---|
| 30% polymer A 70% polymer B | 54,3 | 0,901 | 197,3 | 145 | 0,2 | 58 | 81 |
| 60% polymer A 40% polymer B | 65 | 0,902 | 574,9 | 114 | 0,2 | 63 | 89 |
| 30% polymer C 70% polymer B | 49,3 | 0,913 | 107,4 | 156 | 0,1 | 28 | 84 |
| 60% polymer A 40% polymer B | 47,6 | 0,923 | 127,2 | 126 | 0,1 | 38 | 76 |
| 30% polymer D 70% polymer B | 47,6 | 0,916 | 66,9 | 142 | 0,2 | 33 | 92 |
| 60% polymer D 40% polymer B | 43,3 | 0,932 | 54,4 | 136 | 0,2 | 80 | 76 |
| 30% polymer E 70% polymer B | 49,6 | 0,916 | 116,4 | 144 | 0,1 | 44 | 84 |
| 60% polymer E 40% polymer B | 51,6 | 0,931 | 168,4 | 143 | 0,1 | 65 | 71 |
| 100% polymer E | 58 | 0,9501 | 220,4 | 100 | 0,5 | 162 | 44 |
| 100% polymer B | 44 | 0,902 | ND | 150 | 0,1 | 15 | 68 |
| 100% polymer C | 51,6 | 0,938 | 157 | 123 | 0,2 | 49 | 56 |
| 100% polymer D | 43 | ND | 22,7 | 150 | 0,3 | 650 | 48 |

Polymer A = APPRYL PP3050NMI polypropylenový polymer (Atochem)

Polymer B = AFFINITY 1880, lineární etylen/1 okten kopolymer ($I_2=1$ g/10 min MI dle ASTM D-1238 podmínky 190°C, hustota 0.903 g/cc, The Dow Chemical Company)

Polymer C = PRIMCOR 1410, kopolymer kyseliny etylen/akrylové obsahující kolem 9.5 % hm. akrylové kyseliny, $I_2 = 1.5$ g/10 min MI dle ASTM D-1238 podmínky 190°C, The Dow Chemical Company)

Polymer D = PRIMACOR 5990, kopolymer kyseliny etylen/akrylové obsahující kolem 20 % hm. akrylové kyseliny, $I_2 = 1.3$ g/10 min MI dle ASTM D-1238 podmínky 190°C, The Dow Chemical Company)

Polymer E = SURLYN 1702, ionomer etylen metakrylové kyseliny neutralizován soli Zn (DuPont Chemical Company)

Spodní vrstva může být z ethylenu a α -olefinového interpolymery. Krystalinita polymeru je menší než 40 %. Pro zlepšení adheze, mezi jednotlivými vrstvami, se navrhuje použití folie z polyolefinu, který je ve formě taveniny, netkaného (skelného) rouna nebo tkaného textilního materiálu. Jednotlivé vrstvy jsou k sobě připojeny vhodnými způsoby laminace. Při výrobě mohou být použity zařízení pro zpracování běžného PVC [38].

Podlahová krytina bez halogenu obsahuje kopolymer a homopolymer polypropylenu, zesíťovaný etylenový polymer, organická a anorganická plniva, retardéry hoření a antistatika. Použitý kopolymer etylenu a polypropylenu pochází z italské firmy Himont SRL, P. Ie Donegani 12, I-44100 Ferrara pod obchodním označením Adflex Q100F (je vhodné, aby byl bod tání pod teplotou 170 °C, hustota mezi 0,89 – 0,91 g/cm³). Preferovaným polypropylenem je švédský Borealis AB, S-44486 Stenungsund pod obchodním označením Embryon HG 770J (index toku taveniny je 25 g/10 min, hustota 0,903 g/cm³). Preferovaný zesíťovaný polyetylen je LE 4421 a LE 4438 od společnosti Borealis AB [39].

Park a kol. popisují [40] způsob výroby jednotlivých vrstev podlahových krytin nebo podlah z styren-butadienových kopolymerů (termoplastického elastomeru) pomocí kalandrování, které zahrnuje následující kroky:

- formování transparentní vrstvy, tištění dezénu a výrobu nepěnové vrstvy, každá z vrstev obsahuje jako základ polymer hydrogenovaného styren-butadienu (náhodný kopolymer), styren-butadienový blokový kopolymer a polystyrenové polymery pro kalandrování;
- formování rozměru;
- tepelné laminování jednotlivých vrstev;
- ošetření laminátu povrchovou vrstvou činidla;

Manfred a Dietmar navrhuje způsob výroby heterogenního plochého materiálu, obsahujícího alespoň jednu homogenní a jednu nosnou vrstvou. Hlavní vrstva má určitý barevný design, horní vrstva je transparentní, odolná proti opotřebení, složena ze směsi jednoho nebo více olefinů a jednoho nebo více termoplastických elastomerů [41].

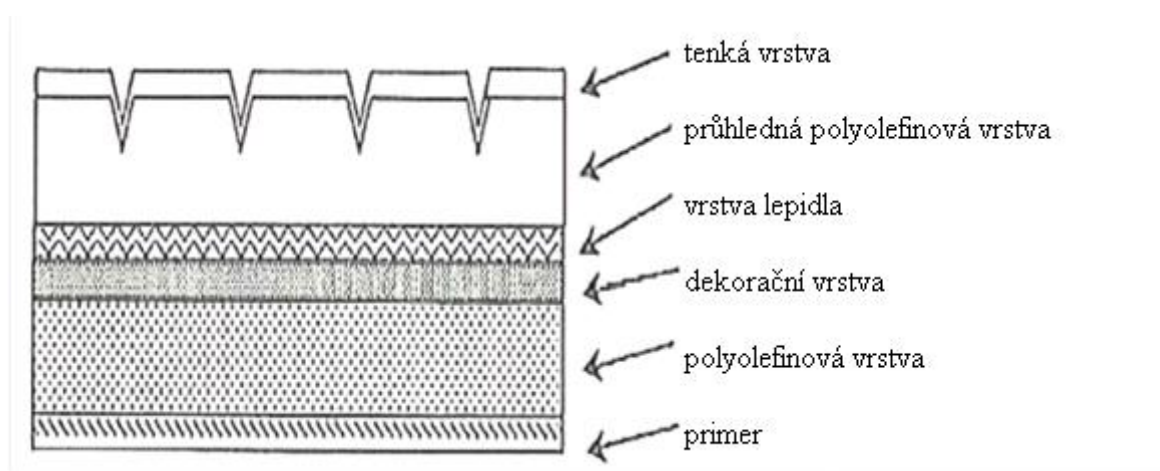
Muller a Stehfest upozornili na výrobu PVC free podlahovin s transparentní vrstvou na bázi EVA. Kopolymer z LDPE a/nebo LLDPE, který obsahuje do 2 % příměsí, je válcován do tvaru fólie, která je následovně dublována a triplována s transparentní vrstvou [42].

Oppermann popisuje práškovou směs, kde na 100 hmotnostních dílů termoplastů připadá 0 – 100 hmotnostních dílů plniva, 0,5 – 7 hmotnostních dílů nadouvadla a 0 – 30 hmotnostních dílů aditiva. Tato směs je nanášena na základní část podlahoviny, následně tavena při teplotě 70 – 110 °C, válcovaná a pěněná při teplotě 120 – 200 °C. Výroba stejné, rovnoměrné tloušťky je však náročná [43].

Bulthuis a kol. však navrhuje proces, při kterém je prášek polymeru nanášen v přebytku, přičemž je povrch pohyblivý. Povrch je ohříván, dochází ke slinování a přebytek prášku je následovně z povrchu odstraněn [44].

4.1 Konstrukce PVC – free podlahových krytin

Nejjednodušší heterogenní podlahová krytina bez obsahu PVC má na povrchu transparentní vrstvu – vrchní část, která může obsahovat vrstvu laku, tzv. coated layer, chránící a krycí dekorační vrstvu vytvořenou obráceným potiskem. Se spodní vrstvou jsou spojeny různými technologickými způsoby, např. laminací. Jednou z možností je tzv. hot melt, čili laminace pomocí tavných lepidel, kterou lze použít na filmy nebo textilie [1]



Obr. 11 Struktura polyolefinové podlahoviny [1]

4.2 Polyolefinové podlahové krytiny bez obsahu PVC dostupné na trhu

Polyolefinovou podlahovinu bez obsahu PVC nabízí firmy Amtico, Tarkett, DLW Armstrong, Allstate Rubber, Ceres Natural Flooring and UpoFloor.

Podlahovina od firmy Amtico s názvem Stratica je složena ze dvou různých vrstev polymerů. Spodní část je tzv. Lotryl, kopolymer etylenu nebo kombinace několika druhů polyetylenů, který je plněný křídou nebo jílem. Desén podlahoviny je otisknut do této vrstvy. Transparentní povrchová vrstva je tvořena Surlynem, výrobkem firmy DuPont. Jedná se o kopolymer etylenu s metakrylovou kyselinou. Surlyn se používá např. jako povrchová vrstva golfových míčků, jelikož vykazuje výborné vlastnosti. Vrstva o tloušťce 0,65 mm poskytuje stejnou životnost jako 2x silnější vrstva z PVC bez změkčovadel. Amtico nabízí také bezrozpouštědlové adhezivní systémy pro použití s podlahovinou Stratica v různých prostorách a epoxidové systémy pro použití v mokrých interiérech [45].

Firma Tarkett vyrábí podlahoviny s názvem Supernova. Veřejnosti byla představena v srpnu roku 1996, jako polyolefinová podlahovina. Jedná se o homogenní kombinaci polyetylenu a polypropylenu s nízkým obsahem pigmentů (< 6%) a příměsí pro zlepšení zpracovatelnosti. Povrchová vrstva je tvořena tenkým filmem polyuretanu, který prodlužuje životnost této podlahové krytiny. Tento produkt však nebyl pro použití schválen, z důvodu nevhodnosti s ohledem na životní prostředí, čili není dostupný na trhu [46].

LifeLine podlahová krytina od finské firmy Upofloor je tvořena z 80 % přírodním minerálním plnivem a 20 % termoplastickým polymerním pojivem. Podlahovina neobsahuje PVC, změkčovadla, ftaláty, halogeny, chlor ani těžké kovy. Je impregnovaná prvkem inomeru (kopolymer etylenu a metakrylové kyseliny), který vykazuje výbornou odolnost proti opotřebení a poškrábání. LifeLine podlahy jsou čisté, hygienické a odolné chemikáliím (kyselinám, zásadám i rozpouštědlům). Jejich údržba je jednoduchá a nenáročná (není nutné voskování). Zabraňují růstu všem druhům bakterií, neprodukuje do vzduchu žádné emise. Zkouška emisí byla prováděna technickým výzkumným střediskem ve Finsku, který potvrdil nulové hodnoty emise VOCs. Jsou rovněž ohnivzdorné a negenerují při hoření toxické zplodiny jako PVC a kaučukové podlahoviny. Materiál je zcela recyklovatelný, lze jej likvidovat spalováním s následným využitím této energie. LifeLine produkty zahrnují kolekci dlažby, fólie i obkladů. Technická specifikace je uvedena v Tabulce 3. Struktura je znázorněna na Obr. 12 [47].



Obr. 12 Struktura LifeLine podlahoviny [47]

Tab. 3 Technická specifikace LifeLine podlahové krytiny [48]

| Vlastností | Test | Výsledek |
|-----------------------------------|-----------------|--|
| Tloušťka | EN 428 | 2,0 mm |
| Ohnivzdornost | EN 13501-1 | B _{fl} - s1 |
| Hmotnost | EN 430 | 3,600 g/m ² |
| Emise | M1 | |
| Odolnost vůči bodovému zatížení | EN 433 (2,5 h) | < 0,05 mm |
| Zvuková izolace | ISO 717/2 | ΔL _w n. 3 dB |
| Rozměrová stálost | EN 434 (6h 50C) | < 0,1 % (EN 434 (6h 50 °C)) |
| Zkouška kolečkovou židlí | EN 425 | vhodné, 0 mm |
| Odolnost vůči opotřebení | EN 660-2 | Skupina T (< 2,0 mm ³) |
| Stálobarevnost | EN ISO 105-B02 | 7 |
| Protiskluznost | EN 13893 | DS (> 0,3) |
| Nabíjení | EN 1815 | < 2 kV (antistatic) |
| Flexibilitnost | EN 435 | 40 mm |
| Podlahové topení | | Vhodné (max. tempota 28 °C) |
| Odolnost vůči zapáleným cigaretám | EN 1399 | 4 (5 nejlepší) |
| Růst bakterií | | Nepůsobí jako substrát pro bakteriální růst. |

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce byla příprava a charakterizace mechanických vlastností podlahovin bez obsahu PVC a srovnání s PVC podlahovinou.

V návaznosti na uvedenou problematiku hlavními cíli práce jsou:

1. zpracování literární rešerše zabývající se podlahovými krytinami;
2. v praktické části popis jednotlivých charakterizačních mechanických metod pro charakterizaci podlahovin;
3. provedení mechanických zkoušek jednotlivých vzorků PVC- free podlahovin a srovnání s mechanickými vlastnostmi PVC podlahoviny;
4. vyhodnocení výsledků a navržení optimálního složení podlahoviny;

6 POUŽITÉ MATERIÁLY

Z patentové a literární rešerše vyplývá, že připravená podlahová krytina na bázi polyolefinových termoplastů by měla být složena z více vrstev, jedná se tedy o podlahovinu heterogenní. Každá vrstva polymerní podlahové krytiny má splňovat specifické vlastnosti, např. spodní vrstva by měla zajišťovat podlahovině pevnost, rozměrovou stálost. Horní transparentní vrstva by měla poskytovat vysokou odolnost proti opotřebení, dále by měla být odolná proti chemickým látkám (kyselinám, zásadám, olejům) a navíc být dobře omyvatelná. Dekorační vrstva zajišťuje jen vizuální vzhled výrobku. Mezi jednotlivými vrstvami musí vzniknout tak silná adheze, aby podlahovina tvořila jeden celek a nedocházelo k delaminaci vrstev, ale naopak přenosu vlastností z jedné vrstvy na druhou.

6.1 Podmínky přípravy vzorků podlahových krytin

Pro výrobu třívrstvé podlahové krytiny (Obr. 13) byl použit následující postup technologické výroby.

Horní transparentní nášlapná vrstva byla vyfouknuta ze dvou typů ionomerů Surlynu 1707 a Surlynu 1650. V případě Surlynu 1707 se jedná o ionomer připravených pomocí sodných katalyzátorů, v případě Surlynu 1650 jde o inomer připravený z katalyzátorů zinku. Teploty zpracování se u této technologie pohybovaly v rozmezí od 175 °C na vstupu materiálu do vytlačovacího stroje do 210 °C při výstupu z vyfukovací hlavy. Vyfouknutá fólie o tloušťce 140 – 160 μm byla rozříznuta a namotána do nábalu. Proces byl proveden na laboratorní lince BOCOMATIC EB 25.

Spodní vrstva podlahové krytiny byla vyrobena z komerčního produktu Spartech od firmy PolyOne, který obsahuje termoplastické polyolefiny, retardéry hoření, vápenec jako plnivo a další přísady. V některých případech byl k tomuto materiálu zamíchán na vytlačovacím stroji polypropylen, aby výsledný materiál získal vyšší tvrdost. Spodní vrstva byla připravena metodou vytlačování s širokoštěrbinovou hlavou na laboratorním stroji BOCOMATIC EB 30.

Vytlačování pásu spodní vrstvy přes širokoštěrbinovou hlavu probíhalo v teplotním poli od 165 °C na začátku procesu do 210 °C na hlavě vytlačovacího stroje. Po vytlačení byla fólie zchlazena a vyhlazena pomocí chladicího tříválce do rovnoměrné tloušťky 1,8-

1,9 mm. Šířka fólie po následovném odřezání okrajů činila 25 cm. Fólie byla opět namotána do návinů.

Dekorační vrstva na bázi PP, která měla dekor dřeva vytvořený pomocí akrylátových barev, byla zakoupena od firmy Renolit. Na její spodní straně byl použit primer.

Připravené vzorky spodní vrstvy měly nerovnoměrné, nízké povrchové napětí jak v délce, tak v šířce. Hodnoty povrchové energie se pohybovaly v rozmezí 35 - 42 dyn. Z tohoto důvodu byla potřeba aktivace jejich povrchu na minimální hodnotu 46 dyn, aby byla zajištěna dostatečná adheze. Z počátečních hodnot 35 dyn bylo aktivací pomocí plasmatu dosaženo homogenního nárůstu povrchové energie v celé ploše vzorku na hodnotu 72 dyn. Povrchové napětí bylo vyhodnocováno pomocí speciálních inkoustů. Kontrola měření povrchové energie byla provedena pomocí zařízení Fibro PGX, které provádělo měření kontaktního úhlu.

Spojování vícevrstvé podlahoviny, která byla složena z nášlapné, dekorační a spodní vrstvy z termoplastických polyolefinů bylo provedeno za použití termoplastického PUR lepidla pomocí metody hot-melt na lince Barberán. Ocelový dávkovací válec měl teplotu 180 °C a otáčel se rychlostí 1m/min. Pryžový nanášecí válec, který nebyl vyhříván, měl tvrdost 60 Sh a otáčel se rychlostí 10 m/min ve směru linky. Spodní transportní válec z pryže se otáčel rychlostí 10 m/min.

Nejdříve byla provedena laminace pomocí PUR lepidla spodní vrstvy s dekorační fólií. Pomocí oboustranné lepicí pásky byla spodní fólie připevněna k podkladové MDF desce. Po průchodu pod nanášecím válcem byla zavedena pod přítlačný válec, kde došlo k přilepení dekorační fólie, která byla odvíjena z role.

Laminát, který byl připraven v předchozím kroku, byl opět přilepen oboustrannou lepicí páskou k podkladové MDF desce. Po nanesení lepidla na horní dekorační vrstvu byla obdobným způsobem přilepena horní nášlapná vrstva z ionomeru.

V obou případech byla dodržena 40 – 50 % vlhkost vzduchu, nutná k vytvrzení reaktivního PUR lepidla.

Na vybrané vzorky s označením A7, A8 a A12 byla použita povrchová úprava Hot Coating (HC), která měla za cíl především vyrovnat nerovnoměrnosti povrchu.

Tato vrstva byla následovně překryta vrstvou laku (Top Coating), který se vytvrdil pomocí UV záření a sloužil jako vrchní transparentní velmi odolná vrstva. K vyhlazení povrchu zde sloužil třetí válec. Tato vrstva materiálu byla připravena pro vzorky A1, A7, A8 a A12.

K úplnému vytvrzení PUR lepidla dochází až po 10 dnech, kdy je dosaženo dostatečné adheze, což se jeví jako značně nepraktické z důvodu potenciální výroby.



- 1- spodní vrstva
- 2- dekorační vrstva
- 3- nášlapná vrstva
- 4- PUR lak

Obr. 13 Struktura PVC free podlahoviny

6.2 Složení směsi

Skladba a složení jednotlivých vzorků podlahových krytin jsou uvedeny v Tabulce 4 a Tabulce 5.

Tab. 4 Skladba heterogenních podlahových krytin

| Označení vzorku | Skladba podlahoviny |
|-----------------|-------------------------------|
| A1 | A1 + DF + S1707 + TC (bez HC) |
| A7 | A7 + DF + HC + TC |
| A12 | A12 + Papír + HC + TC |
| B1 | B1 + DF + S1707 |
| B3 | B3 + DF + S1650 |
| T1 | T1 + DF + S1707 |
| T3 | T3 + DF + S1650 |
| A35 | A1 + DF + S1707 |
| A42 | A1 + DF + S1707 |

Tab. 5 Složení jednotlivých heterogenních podlahových krytin

| | |
|-------|---|
| A | termoplastický elastomer (TPO HIF) Spartech PP |
| DF | dekorační fólie s primerem od firmy Renolit s dekorem dřeva |
| HC | hot-coating (vrstva laku) komerční lak od firmy Kleiberit |
| TC | top-coating vrstva UV laku - komerční lak od firmy Kleiberit |
| B | TPO Spartech PP + 50 % PP Borealis |
| T | TPO Spartech PP + 50% PP Tatren |
| S1707 | DuPont Surlyn 1707 |
| S1650 | DuPont Surlyn 1650 |
| papír | papírové dekorační fólie od výrobce Süddecor |
| 35 | spodní a nášlapná vrstva bez aktivace (povrchová energie spodní vrstvy 35 dyn) |
| 42 | spodní a nášlapná vrstva bez aktivace (povrchová energie spodní vrstvy 42 dyn) |

7 EXPERIMENTÁLNÍ METODY A ZAŘÍZENÍ

7.1 Tahové zkoušky

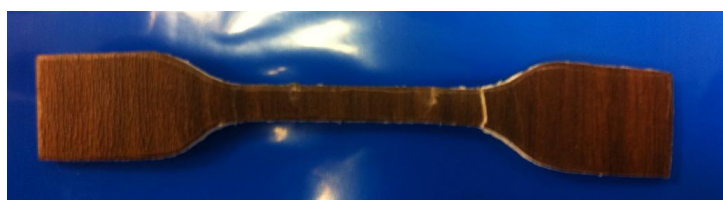
Tahová zkouška patří k základním metodám hodnocení mechanických vlastností materiálů. Po upevnění zkušební tělesa ve tvaru lopatky do hlavy trhačského stroje dochází k protahování ve směru hlavní podélné osy konstantní rychlostí až do doby porušení zkušební vzorku. Rychlost má být volena tak, aby došlo k přetržení zkušební tělesa během 60 s. V průběhu celé zkoušky je trvale zaznamenáváno prodloužení a zatížení tělesa. Výsledkem měření je tahová křivka udávající závislost napětí v tahu (zatížení) na deformaci (poměrné prodloužení). Celá tahová křivka poskytuje přesnější informaci o deformačním chování materiálů za různých podmínek zkoušení.

Tahová zkouška byla provedena dle normy ČSN EN ISO 527 – 1: Stanovení tahových vlastností – Základní principy a ČSN EN ISO 527-2 na měřicím přístroji Testometric M350-5CT (Obr. 14). Výsledná data byla vyhodnocena programem winTest Analysis. Zkušební tělesa byla vyseknuta z jednotlivých podlahových krytin dle normy ISO 527-1 ve tvaru lopatičky o rozměrech 75 x 5 mm. Rychlost protahování byla zvolena na 200 mm/min, s počáteční vzdáleností čelistí 32 mm. Měření bylo provedeno 5x u každého typu podlahoviny jak ve směru podélném, tak ve směru svislém.

U vzorku s označením A7 docházelo při jeho přípravě vysekáváním ve tvaru lopatiček k praskání horní transparentní ochranné vrstvy, která byla tvořena PUR laky, a dekorační vrstvy, jak ve směru kolmém (Obr. 15), tak ve směru příčném (Obr. 16). Z toho důvodu musely být u tohoto typu materiálu připraveny vzorky o velikosti totožné se vzorky pro testování adheze, a to o velikosti 20 x 100 mm. Napětí, které na tento vzorek působilo, působilo tedy na větší plochu.



Obr. 14 Měřicí přístroj Testometric M350-5CT



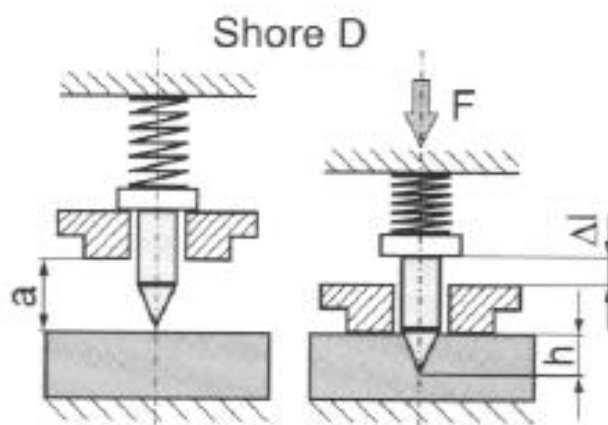
Obr. 15 Praskání horní a dekorační vrstvy při vysekávání u vzorku A7 ve směru kolmém



Obr. 16 Praskání horní a dekorační vrstvy při vysekávání u vzorku A7 ve směru příčném

7.2 Tvrdost

K určení tvrdosti jednotlivých vzorků podlahových krytin byla použita metoda Shore D, která používá komolý kužel s ostrým hrotem, který je vtlačěn pomocí pružiny (Obr. 17). Hloubka vtlačení udává míru tvrdosti. Tato metoda je vhodná pro tvrdší materiály, např. termoplasty. Přístroj je opatřen stupnicí tvrdosti od 0 – 100.



Obr. 17 Tvrdoměr typu Shore D

Zkouška tvrdosti byla provedena dle normy ČSN ISO 7619- 1 za použití tvrdoměru od firmy Polymertest (Obr. 18). Zkušební tělesa byla připravena dle normy ISO 23529. Jejich minimální tloušťka musí být 6 mm. U těles tenčích může být požadované tloušťky dosaženo složením z několika vrstev (ne však více než tří), což bylo provedeno v našem případě. Měření musí být provedeno ve vzdálenosti nejméně 12 mm od každého okraje. Vzorek byl kondicionován při teplotě 23 °C po dobu jedné hodiny. Při stejné teplotě byla provedena zkouška, s časovým intervalem 15 s od počátku měření. Měření bylo provedeno u každého typu podlahové krytiny 5x na různých místech zkušebního tělesa v minimální vzdálenosti 6 mm od sebe.



Obr. 18 Tvrdoměr typu Shore D od firmy Polymertest

7.3 Vrubová houževnatost Charpy

Zkouška vrubové houževnatosti spočívá v namáhání materiálu rázem. Jedná se o sílu koncentrovanou do velmi krátké doby. Může být provedena jednou ze tří metod (Charpy, Izod, Dynstat). V našem případě byla použita metoda Charpy, při které je vrubová houževnatost definována jako kinetická energie kyvadlového rázového kladiva nutná k přeražení zkušební tělesa vztažená na původní plochu příčného průřezu po odečtení vrubu. Tato metoda má širší rozsah použitelnosti než metoda Izod, kterou se zabývá ISO 180.

$$A_{cN} = \frac{W_B}{b_N \cdot h} \cdot 10^3$$

kde

A_{cN} ... vrubová houževnatost [kJ/m²]

W_B ... deformační energie spotřebovaná při přeražení zkušební tělesa a odečtená na stupnici zkušebního zařízení [J]

b_N ... šířka zkušební tělesa pod vrubem [mm]

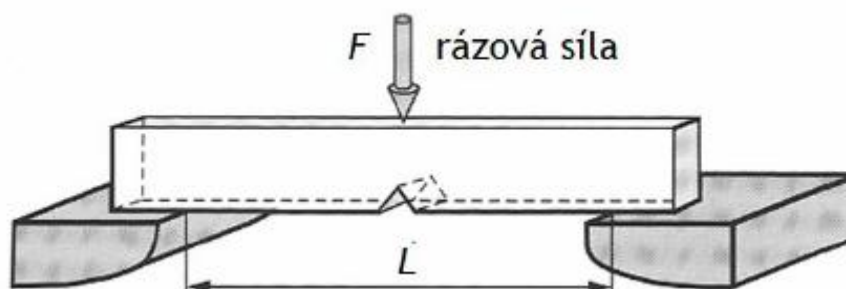
h ... tloušťka zkušební tělesa [mm]

N ... typ vrubu

Zkouška byla provedena dle normy ISO 179/ 1eA na rázovém kladivu RESIL IMPACTOR junior od firmy Ceast (Obr. 19). Zkušební tělesa byla vyseknuta z připravených podlahových krytin o rozměru 10 x 60 mm v jejich podélném směru. Zkušební tělesa nesmí být zkroucená, musí mít vzájemně kolmé povrchy. Tělesa byla opatřena 2 mm V vrubem typu A pomocí přístroje NOTCHVIS od firmy Ceast, dle normy ISO 2818. Vrub má zajistit, aby lom proběhl uprostřed a kolmo na podélnou osu vzorku. Vzorky byly na podpěru položeny tak, aby vrub směřoval na opačnou stranu, než ze které docházelo k nárazu kladivem, a aby byl střed vrubu umístěn přesně v rovině rázu. Dochází tedy k rázu na užší stranu (Obr. 20). Zkouška byla provedena při teplotě 23 °C, při které byla i 16 h kondicionována. Rázová rychlost byla u vzorků s označením T a B 1,31 m/s, s nominální energií rázového kyvadla 1,88 J. U vzorků s označením A a PVC, byla rychlost 3,7 m/s a nominální hodnota rázového kyvadla byla 15 J. Měření bylo provádělo 5x u každého typu podlahové krytiny.



Obr. 19 Rázové kladivo RESIL IMPACTOR junior

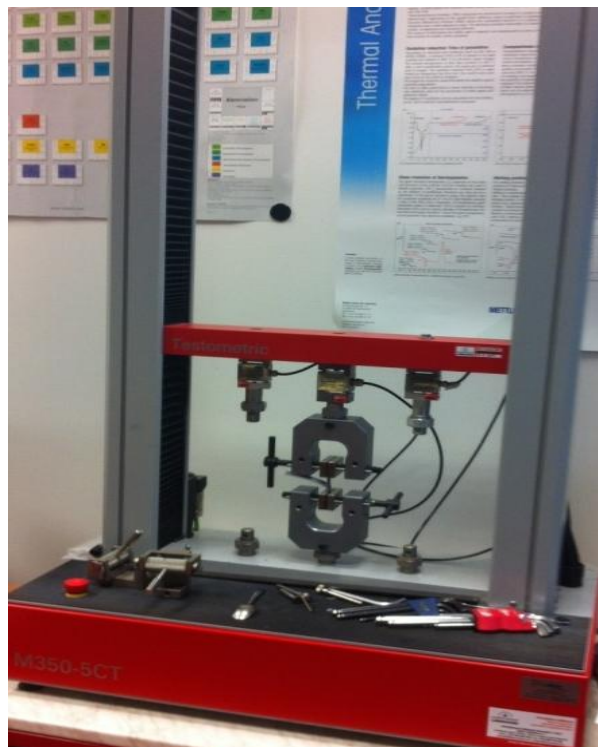


Obr. 20 Schéma vrubové deformace metodou Charpy

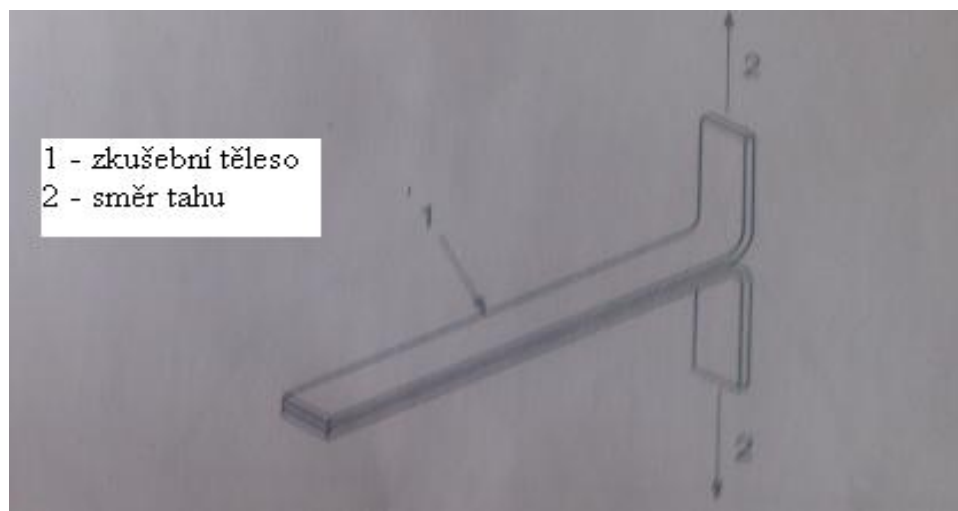
7.4 Adheze

Adhezí nebo-li přilnavostí obecně rozumíme působení přitažlivých mezimolekulárních sil na rozhraní mezi adhezivem (lepidlem) a povrchem lepeného materiálu (adherentu). Mezi jednotlivými vrstvami podlahoviny jsou mezifázová rozhraní. Na tomto rozhraní může docházet k mechanickým, fyzikálním a chemickým vazbám. Fyzikální vazba úzce souvisí se smáčivostí, která se dá vyjádřit povrchovým napětím nebo povrchovou energií. Pokud není smáčení dostatečné, povrch jednotlivých vrstev není čistý nebo dochází na rozhraní k pnutí, které je důsledkem rozdílné tepelné roztažnosti a fázových přeměn, nejsou vazebné síly na rozhraní dostatečně velké a dochází k delaminaci podlahových krytin. Řekneme, že koheze materiálu byla větší než adheze lepeného spoje. Drsnost povrchu zlepšuje adhezi, pokud k lepení používáme smáčivá lepidla. Pokud používáme lepidla nesmáčivá, plocha povrchu musí být co nejvíce hladká.

Zkouška byla provedena dle normy ISO 24345, která se zabývá stanovením odolnosti proti oddělení dvou vrstev pružné podlahové krytiny odlupem, na měřicím přístroji Testometric M350-5CT (Obr. 21). Síla zde působí na šířku jedné vrstvy, čímž dochází k oddělování od sousední vrstvy (Obr. 22). Výsledná data byla vyhodnocena programem winTest Analysis. Zkušební tělesa byla vyseknuta z jednotlivých podlahových krytin ve tvaru pásků o rozměrech 20 x 100 mm. Zkušební tělesa byla kondicionována při teplotě 23 °C po dobu 24 h. Při této teplotě byla následovně provedena i zkouška. Rychlost protahování byla 50 mm/min. Podmínkou je, aby byl přístroj schopen tuto rychlost udržovat po celou dobu měření. Měření bylo provedeno 5x u každého typu podlahoviny.



Obr. 21 Měřicí přístroj Testometric M350-5CT



Obr. 22 Působení síly při testování adheze jednotlivých vrstev

7.5 Abrazivní opotřebení

Stálost úpravy při otěru nebo oděru je schopnost úpravy materiálu odolávat účinkům otíracího nebo odíracího materiálu za daných podmínek zkoušky, tj. zatížení, počtu cyklů atd.

Pro hodnocení materiálu na abrazivní opotřebení byl v této diplomové práci použit přístroj na zkoušení povrchových úprav, kde jsme pro naše potřeby vycházeli z normy ČSN 64 7031, metoda D: oděr brusným plátnem, která se používá pro zkoušení syntetických usní (Obr. 23). Tato zkouška se doporučuje pro materiály, u nichž se vyžaduje vysoká odolnost. V našem případě jsme však při samotném vyhodnocování zkoušky nevycházeli ze stupnice změny vzhledové úpravy při oděru, ale z hmotnostního úbytku materiálu.

Byla připravena dvě zkušební tělesa z každého typu podlahoviny o rozměrech cca 150 x 30 x 2 mm. Testovala se vždy horní nášlapná vrstva laminované podlahoviny. Zkouška byla prováděna za laboratorní teploty 23 °C. Pro oděr byl použit smirkový papír s označením 120 a třecí hlava o hmotnosti 1,5 kg. Smirkový papír byl vystřížen na pásy o rozměrech 15 x 200 mm pro každý požadovaný cyklus a napnut konstantním momentem síly 0,98 N. m. Počet třecích cyklů byl nastaven na 2500. Oděr byl vypočítán jako hmotnostní úbytek vzorku po drhnutí smirkovým papírem, stanovený jako průměrná hodnota ze dvou měření.



Obr. 23 Příklad přístroje na zkoušení povrchových úprav

8 VÝSLEDKY A DISKUZE

8.1 Tahové zkoušky

U všech typů podlahovin byla provedena tahová zkouška s rychlostí protahování 200 mm/min, jak ve směru podélném, tak ve směru kolmém. Z naměřených dat byly získány hodnoty maximální síly, napětí a tažnosti, síly, napětí a tažnosti při přetržení a moduly pružnosti, které jsou shrnuty v Tabulce 6.

Tab. 6 Výsledky tahové zkoušky u vzorků ve směru podélném

| Označení fólie | Síla [N] | Napětí [MPa] | Tažnost při nejvyšší pevnosti [%] | Síla při přetržení [N] | Napětí při přetržení [MPa] | Tažnost při přetržení [%] | Youngův modul [MPa] |
|----------------|----------|--------------|-----------------------------------|------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------|
| PVC | 75,80 | 9,02 | 84,47 | 72,31 | 8,61 | 89,78 | 114,34 |
| A1 | 32,62 | 8,88 | 387,16 | 33,5 | 3,99 | 477,00 | 20,15 |
| A7 | 204,60 | 4,87 | 23,78 | 169,9 | 4,03 | 48,60 | 35,46 |
| A12 | - | - | - | - | - | - | - |
| B1 | 173,05 | 20,60 | 21,89 | 147,0 | 17,50 | 334,4 | 182,72 |
| B3 | 173,02 | 20,60 | 18,90 | 150,8 | 17,95 | 311,2 | 211,97 |
| T1 | 142,86 | 17,01 | 19,22 | 113,4 | 13,50 | 240,8 | 180,39 |
| T3 | 146,41 | 17,43 | 18,56 | 120,4 | 14,33 | 185,4 | 203,46 |
| 35 | 40,31 | 4,80 | 375,93 | 39,3 | 4,68 | 379,3 | 39,48 |
| 42 | 37,09 | 4,42 | 23,83 | 28,5 | 3,39 | 370,8 | 34,84 |

Tab. 7 Výsledky tahové zkoušky u vzorků ve směru příčném

| Označení fólie | Síla [N] | Napětí [MPa] | Tažnost při nejvyšší pevnosti [%] | Síla při přetržení [N] | Napětí při přetržení [MPa] | Tažnost při přetržení [%] | Youngův modul [MPa] |
|----------------|----------|--------------|-----------------------------------|------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------|
| PVC | 63,09 | 7,51 | 85,60 | 62,333 | 7,42 | 89,33 | 103,72 |
| A1 | 31,94 | 3,80 | 33,95 | 25,50 | 3,04 | 155,50 | 17,25 |
| A7 | 154,54 | 3,68 | 15,79 | 146,00 | 3,48 | 18,00 | 30,68 |
| A12 | - | - | - | - | - | - | - |
| B1 | 141,68 | 16,87 | 17,22 | 117,17 | 13,95 | 53,50 | 169,64 |
| B3 | 152,66 | 18,17 | 16,53 | 124,83 | 14,86 | 64,83 | 184,22 |
| T1 | 117,83 | 12,81 | 15,18 | 102,50 | 12,20 | 35,50 | 160,13 |
| T3 | 122,38 | 14,57 | 14,53 | 108,00 | 12,86 | 32,17 | 169,16 |
| 35 | 30,10 | 3,58 | 22,83 | 10,50 | 1,25 | 372,33 | 29,61 |
| 42 | 28,58 | 3,40 | 21,40 | 9,83 | 1,17 | 362,00 | 26,66 |

Z tabulky 6 vyplývá, že materiál PVC dosahuje hodnot Youngova modulu v podélném směru přibližně 114 MPa, napětí při přetržení 8,61 MPa a jeho deformace je necelých 85 % při relativně nízké síle 75,8N. Zmíněné hodnoty pro PVC jsou v příčném směru nepatrně nižší. Tento stejný trend vykazují všechny vzorky PVC free podlahovin.

Při srovnání PVC materiálu s ostatními polymerními PVC free vzorky se ukazuje, že materiály vykazují téměř dvojnásobný Youngův modul v rozmezí hodnot 180 – 212 MPa v podélném směru a 170 - 185 MPa ve směru příčném u vzorků s obsahem 50 % PP, (B1, B3, T1, T3). Dále dosahují přibližně dvojnásobného napětí při přetržení v podélném směru 13,5 - 17,95 MPa a 12,2-14,86 MPa ve směru příčném. U vzorků A1, 35 a 42 je situace zcela odlišná.

Vzorky vykazují velmi malý Youngův modul v obou směrech, mají nízké napětí a vysokou tažnost při přetržení. U vzorku A7 je pozorován trend, kdy na vzorek působí vysoká síla, srovnatelná se vzorky s obsahem PP, avšak jeho deformace (tažnost při přetržení %) a Youngův modul jsou nesrovnatelně nižší, než je tomu u těchto vzorků.

U vzorku A12, kde byla jako dekorační fólie zvolena fólie z papíru, nebylo možné změřit mechanické vlastnosti v tahu, protože již při nízké deformaci docházelo k přetržení této vrstvy.

Z výsledků vzorků A1 vyplývá, že jejich mechanické vlastnosti (Youngův modul, napětí při přetržení) jsou mnohem nižší, než je tomu u PVC. U vzorků 35 a 42 dochází v průběhu zkoušky k delaminaci vzorků, která je způsobena nízkou adhezí vrstev.

Oproti tomu vzorky T, B vykazují vyšší hodnoty Youngova modulu, napětí při přetržení a tedy lepší mechanické vlastnosti než PVC podlahovina.

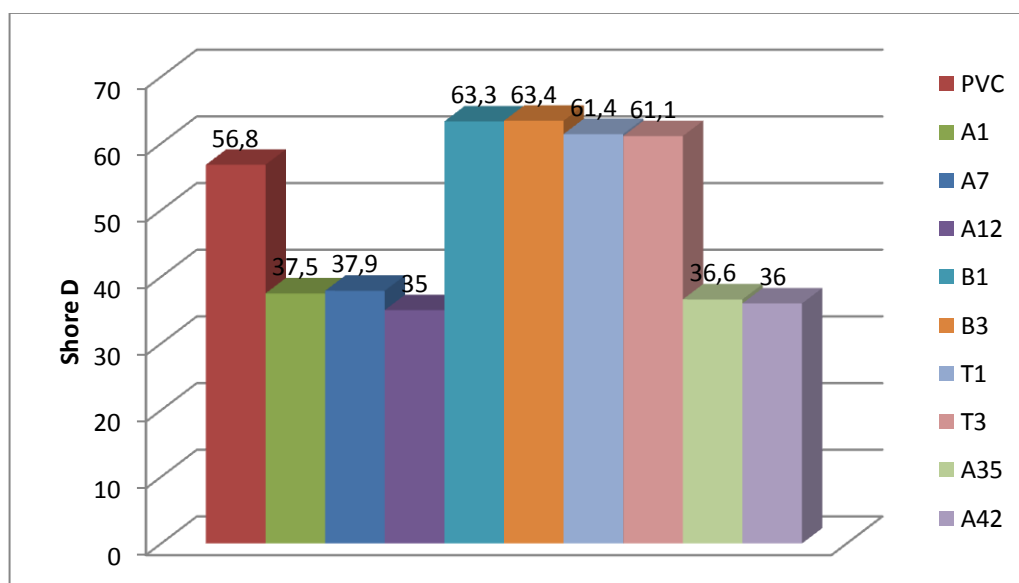
8.2 Tvrdost

U všech typů podlahovin byla provedena tvrdost typu Shore D. Výsledky jsou shrnuty v Tabulce 8.

Tab. 8 Výsledky zkoušky tvrdosti metodou Shore D

| Označení vzorku/ číslo měření | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | ø |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|-------------|
| PVC | 57,5 | 55 | 57 | 57,5 | 57 | 56,8 |
| A1 | 38 | 37 | 37 | 38 | 37,5 | 37,5 |
| A7 | 37 | 38 | 37,5 | 39 | 38 | 37,9 |
| A12 | 34,5 | 35 | 34 | 36 | 35,5 | 35 |
| B1 | 63,5 | 64 | 63 | 63 | 63 | 63,3 |
| B3 | 64 | 63,5 | 63,5 | 63 | 63 | 63,4 |
| T1 | 61 | 61,5 | 61 | 62 | 61,5 | 61,4 |
| T3 | 61 | 61 | 61,5 | 61,5 | 60,5 | 61,1 |
| 35 | 37 | 37 | 37 | 36 | 36 | 36,6 |
| 42 | 35 | 36 | 36 | 37 | 36 | 36 |

Výsledky tvrdosti typu Shore D jsou vzájemně porovnány na Obrázku 24.



Obr. 24 Porovnání výsledku tvrdosti PVC s ostatními druhy materiálů

Komerčně vyráběné podlahové krytiny, např. z PVC, musí odolávat nejrůznějším tlakům a zatížení, např. nábytkem, proto je zapotřebí, aby taková podlahová krytina byla dostatečně tvrdá. Přitom ale stále elastická a ohebná z důvodů snadné manipulace při instalaci a možnosti namotávání fólie do nábalu při výrobě.

U podlahové krytiny z PVC byla tvrdost typu Shore D stanovena na hodnotu 56,8. Této hodnotě se nejvíce přibližovaly a nepatrně ji převyšovaly vzorky s označením B1, B3 a T1, T3. Jedná se o vzorky, které obsahovaly 50% přídavek PP v podkladní spodní vrstvě. U vzorků typu B1 a B3 se jednalo o PP Borealis, který vykazoval nepatrně vyšší hodnoty Shore D 63 než vzorky T1a T3 s obsahem 50% PP Tatren, který vykazoval hodnoty 61 Shore D. Ostatní vzorky vykazovaly nízké, nedostatečné hodnoty tvrdosti a pro reálné aplikace by tyto podlahoviny nebyly vhodné. Pro získání dostatečné tvrdosti by bylo zapotřebí tyto podlahoviny buď obohatit o další vrstvu, jako např. výztuž z polyesterových vláken, nebo změnit složení spodní vrstvy přidáním např. polypropylénové složky v patřičném zastoupení.

8.3 Vrubová houževnatost

Zkouška vrubové houževnatosti byla provedena metodou Charpy. Výsledky této metody jsou shrnuty v Tabulce 9.

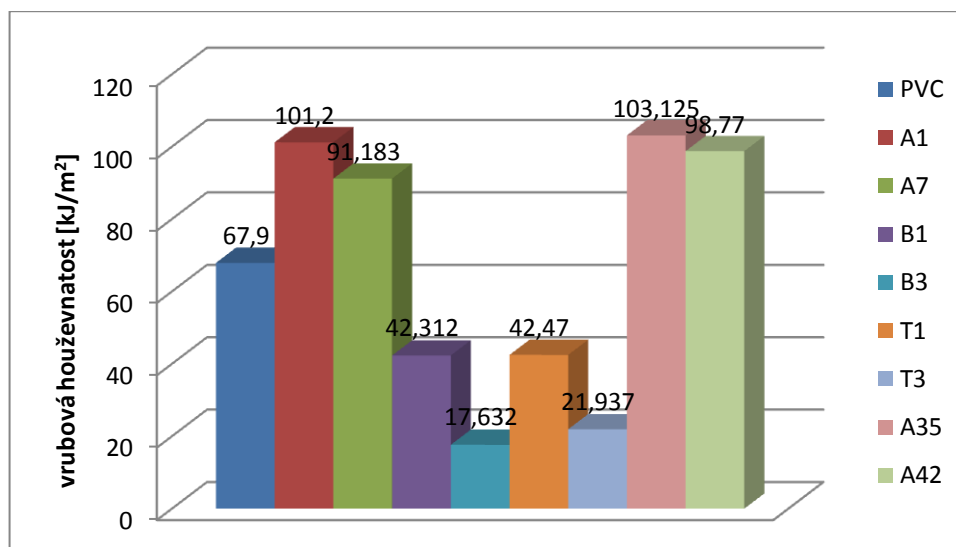
Tab. 9 Výsledky vrubové houževnatosti u jednotlivých typů podlahovin

| Označení vzorku | Maximální síla F_m [N] | Směrodatná odchylka [N] | Vrubová houževnatost A_b [kJ/m ²] | Směrodatná odchylka [kJ/m ²] | Typ přeražení |
|-----------------|--------------------------|-------------------------|---|--|---------------|
| PVC | 178,38 | 10,19 | 67,9 | 6,26 | C |
| A1 | 159,68 | 18,09 | 101,2 | 12,14 | H |
| A7 | 116,15 | 10,29 | 91,183 | 13,674 | H |
| A12 | - | - | - | - | - |
| B1 | 270,64 | 14,32 | 42,312 | 4,62 | C |
| B3 | 236,13 | 10,65 | 17,632 | 2,64 | C |
| T1 | 239,52 | 14,47 | 42,47 | 6,67 | C |
| T3 | 287,11 | 37,37 | 21,937 | 4,60 | C |
| 35 | 117,05 | 4,86 | 103,125 | 12,95 | H |
| 42 | 122,24 | 3,96 | 98,77 | 9,56 | H |

Z výsledků z Tabulky 9 vyplývá, že potřebná energie pro přeražení tělíska z PVC musí dosahovat hodnot nejméně 67,9 kJ/m². Ve srovnání s ostatními vzorky PVC free podlahových krytin se ukazuje trend, kdy vzorky s přidavkem PP složky vykazují nižší hodnoty vrubové houževnatosti, a to v rozmezí hodnot 17-42 kJ/m² u vzorků B1, B3, T1, T3, avšak odolávají vyšší síle při deformaci. Navíc je patrné, že podlahoviny, které obsahují ve své struktuře jako nášlapnou vrstvu Surlyn 1707, dosahují vyšších hodnot vrubové houževnatosti oproti vzorkům s nášlapnou vrstvou ze Surlynu 1650. Vzorky A1, A7, 35, 42, které nebyly přitvrzeny PP, dosahují vysokých průměrových hodnot vrubové houževnatosti v rozmezí hodnot 91-103 kJ/m² při nižší maximální síle.

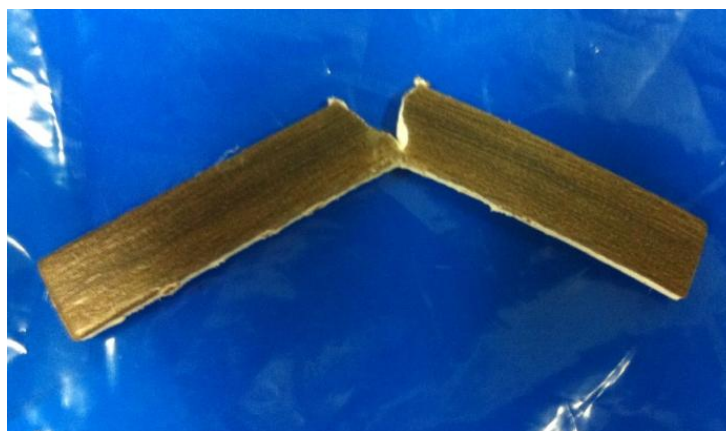
U vzorku s označením A12 nemohla být zkouška provedena z důvodu delaminování a praskání svrchní a dekorační vrstvy.

Na Obrázku 25 jsou pro přehlednost zobrazeny výsledky vrubové houževnatosti jednotlivých typů podlahovin porovnáním s PVC podlahovou krytinou.



Obr. 25 Porovnání vrubové houževnatosti PVC s ostatními typy materiálů

Nejčastějším typem přeražení je u vzorků s označením T, B a PVC přeražení typu C, tj. úplné přeražení tělesa, kdy dochází k rozdělení tělesa na dva kusy, což je příznačné pro méně houževnaté materiály. U vzorků typu A docházelo k přeražení typu H, tzv. kloubovému přeražení, čili neúplnému přeražení, kdy obě části zkušebního tělesa drží pohromadě pouze tenkou obvodovou vrstvou v podobě kloubu bez zbytkové tuhosti (Obr. 26). I tato skutečnost (typ přeražení) poukazuje na to, že materiály, které nebyly obohaceny o PP, jsou více houževnaté.



Obr. 26 Kloubové přeražení vzorků

U vzorků s vyšší vrubovou houževnatostí musela být použita vyšší rychlost rázového kyvadla (3,7 m/s), nominální hodnota rázového kyvadla se zvýšila na 15 J. Rázové kladivo se tedy nespouštělo z výšky 40 °, ale z výšky 150 °.

Z výsledků vyplývá, že pro vhodnou podlahovou krytinu, která by se nejvíce podobala podlahové krytině z PVC, je potřeba jejich optimalizace. Aby bylo možno použít vzorky na bázi podlahoviny typu A, je zapotřebí snížit rázovou houževnatost přídavkem např. PP, ale v menším množství, než je tomu v případě vzorků B a T, tedy přídavkem menším než 50 %.

8.4 Adheze

Výsledky zkoušky testování adheze jsou shrnuty v Tabulce 10.

Tab. 10 Výsledky adheze mezi jednotlivými vrstvami

| Označení vzorku | adheze mezi svrchní a dekorační vrstvou | | adheze mezi dekorační a spodní vrstvou | |
|-----------------|---|----------------------------|--|----------------------------|
| | Pevnost v lepení [N/mm] | Směrodatná odchylka [N/mm] | Pevnost v lepení [N/mm] | Směrodatná odchylka [N/mm] |
| PVC | * | * | 1,65 | 0,09 |
| A12 | ----- | ----- | 0,02 | 0,01 |
| B1 | 3,52 | 0,75 | - | - |
| T1 | 1,57 | 0,35 | 3,48 | 0,71 |
| T3 | 2,05 | 0,88 | - | - |
| 35 | 0,66 | 0,26 | 0,30 | 0,08 |
| 42 | 0,76 | 0,26 | 0,32 | 0,13 |

*PVC složená ze dvou vrstev, (dekorační vrstva- spodní vrstva)

U vzorků s označením A1, A7, a B3 byla adheze vrstev jak mezi svrchní a dekorační vrstvou, tak mezi dekorační vrstvou a spodní vrstvou tak vysoká, že docházelo k utrnutí jedné z vrstvy při odtahu materiálu ihned na začátku měření testu adheze. V případě testování adheze mezi vrchní vrstvou a dekorovanou vrstvou praskla vždy svrchní vrstva (Surlyn). V případě měření adheze mezi dekorovanou vrstvou a spodní vrstvou praskla vždy dekorační vrstva. To naznačuje, že mezi danými materiály došlo k velmi silnému spojení (adhezi), vyššímu než je samotná pevnost (koheze) jednoho ze spojovaných materiálů.

V případě PVC podlahoviny byl testován vzorek, který byl složen ze spodní PVC vrstvy a dekorační vrstvy na bázi PVC. Hodnota adheze mezi vrstvami činila 1,65 N/mm. Pro celkový výrobek, v našem případě třívrstvé podlahové krytiny na bázi PVC free podlahovin, musí být vždy brána nejnižší hodnota pevnosti spoje. Na základě tohoto faktu můžeme srovnat údaj získaný z měření PVC mezi spodní a dekorační vrstvou (1,65N/mm) se spojem mezi vrchní a dekorační vrstvou námi vytvořených PVC free podlahovin.

Ovšem tento spoj musí vykazovat stejných nebo vyšších hodnot pevnosti v lepení než v případě PVC.

U vzorků B1, T1 a T3 se povedlo změřit adhezi minimálně u jednoho spoje PVC free podlahovin. Tyto hodnoty vykazují vysoké adhezivní vlastnosti spoje mezi vrchní a dekorační vrstvou v případě vzorku T1 i mezi dekorační a spodní vrstvou.

U vzorků 35 a 42 nebyla před samotnou laminací vrstev provedena aktivace jejich povrchu, což se silně projevuje na nízké adhezivní síle jak mezi vrchní a dekorační vrstvou, tak mezi dekorační a spodní vrstvou.

Vzorek A 12 vykazoval nízkou adhezi ve spoji mezi dekorační vrstvou z papíru a spodní vrstvou. Mezi horní vrstvou a dekorační vrstvou nebylo možné adhezi změřit, docházelo k trhání dekorační vrstvy již při přípravě.

Z daného testu vyplývá, že všechny připravené polymerní PVC free podlahoviny, s výjimkou vzorků s označením A 12, 35 a 42, mají srovnatelnou nebo převyšující pevnost jednotlivých spojů ve srovnání s PVC podlahovinou a provedená technologie, tedy laminace za použití PUR lepidla, se jeví jako adekvátní alternativa pro přípravu vícevrstevných fólií. Ovšem za předpokladu, že budou povrchy těchto materiálů předem aktivovány, např. plazmou, a dojde u nich tedy ke zvýšení povrchové energie, která má značný vliv na výsledky adheze.

8.5 Abrazivní opotřebení

Všechny vzorky byly hodnoceny pomocí přístroje na zkoušení povrchových úprav. Výsledky jsou shrnuty v Tabulce 11.

Tab. 11 Výsledky testu abrazivního opotřebení založené na hmotnostním úbytku

| Označení vzorku | č. měření | m_0 [g] | m_k [g] | Průměrná hodnota úbytku hmotnosti [g] |
|-----------------|-----------|---|--------------|--|
| PVC | 1 | 9.624 | 9.609 | 0.018±0.003 |
| | 2 | 9.595 | 9.574 | |
| A1 | 1 | 15.619 | 15.508 | 0.115±0.004 |
| | 2 | 14.982 | 14.864 | |
| A7 | 1 | 14.426 | 14.395 | 0.029±0.002 |
| | 2 | 14.531 | 14.504 | |
| A12 | 1 | nebylo možné změřit kvůli odlepování jednotlivých vrstev. | | |
| | 2 | | | |
| B1 | 1 | 12.690 | 12.666 | 0.032±0.006 |
| | 2 | 13.387 | 13.347 | |
| B3 | 1 | 12.308 | 12.206 | 0.097±0.005 |
| | 2 | 12.347 | 12.255 | |
| T1 | 1 | 13.282 | 13.186 | 0.095±0.001 |
| | 2 | 12.005 | 11.911 | |
| T3 | 1 | 12.886 | 12.780 | 0.103±0.004 |
| | 2 | 12.905 | 12.806 | |
| 35 | 1 | 15.555 | 15.469 | 0.094±0.008 |
| | 2 | 16.043 | 15.941 | |
| 42 | 1 | 14.828 | 14.731 | 0.097±0.005 |
| | 2 | 16.039 | 15.939 | |

m_0 – počáteční hmotnost vzorku [g]

m_k – hmotnost vzorku po cyklu 2500 drhnutí smirkem [g]

Abrazivní opotřebením bylo provedeno u všech svrchních vrstev zlamovaných vzorků PVC-free podlahovin a výsledky byly srovnány s abrazivním opotřebením PVC podlahoviny.

Průměrná hodnota úbytku ze dvou měření u podlahové krytiny z PVC byla stanovena na 0,018 g. Této hodnotě se nejvíce blíží výsledky vzorků s označením A7 s průměrnou hodnotou opotřebením 0,029 g, a vzorek B1 s úbytkem hmotnosti 0,032 g.

Předpokládáme, že dobrých výsledků u vzorků A7 bylo dosaženo díky speciální vrstvě PUR laku naneseného pomocí technologie top coatingu. Srovnatelného výsledku jsme však dosáhli i u vzorku B1, kde tato povrchová úprava nebyla provedena. Na povrchu tohoto vzorku byl ionomer Surlyn 1707. Stejných hodnot by se podle uvážení mělo dosáhnout i u vzorku T1, kde byl použit stejný povrch. Podobného výsledku však dosaženo nebylo, hmotnostní úbytek byl 3x vyšší. Tato skutečnost (vyšší oděr) může být zapříčiněna nižší adhezí mezi svrchní nášlapnou vrstvou a zbylým materiálem (dekorační vrstvou), kdy během testu mohlo dojít k nepatrné delaminaci vlivem smýkání třecí hlavy přístroje po povrchu vzorku a narušení svrchní vrstvy.

Zbylé materiály vykazují přibližně stejných hodnot, avšak vyšších v porovnání s PVC.

U vzorku A1 docházelo k největšímu abrazivnímu opotřebením. Tento fakt může být ovlivněn při výrobě tohoto vzorku, kdy byla vynechána vrstva PUR lepidla tzn. (hot-coating), která slouží k vyrovnání nerovností povrchu. Následkem toho vrchní PUR lak (top coating) nemusel dobře a hlavně rovnoměrně povrch pokrýt. Dalším faktorem může být nízká adheze mezi Surlynem a vrstvou laku na povrchu. Při mechanickém opotřebením tak může dojít k odlupu, odlomení či odstranění celých kusů laku.

ZÁVĚR

Podlahové krytiny mohou být vyrobeny z nejrůznějších materiálů. Velké zastoupení na trhu mají tzv. elastické podlahové krytiny na bázi vinylu, jejichž hlavní složkou je PVC, jehož nespornou výhodou jsou univerzální vlastnosti a nízká cena.

Mezi velké nevýhody patří nutnost použití změkčovadel. Ty mohou být zdrojem nestálých organických sloučenin (VOCs), které mohou zhoršovat kvalitu ovzduší a v extrémních případech vést až k zdravotním komplikacím. Dále potřebují použití stabilizátorů, které ve své struktuře obsahují kovy jako baryum, zinek atd., což komplikuje jejich recyklaci a likvidaci. Tyto faktory vedou k potřebě dalšího výzkumu vedoucímu k alternativním materiálům bez obsahu PVC.

Při moderním postupu syntézy polyolefinů, která je založena na katalýze pomocí metallocenových katalyzátorů, vznikají materiály, které poskytují podobnou pružnost jako PVC, avšak bez nutnosti použití změkčovadel. Jejich další výhodou je možnost recyklace a opětovného použití. Dále je při jejich polymerizaci a tavení spotřebováno menší množství energie. Jsou tedy jak ekonomicky, tak ekologicky výhodnější.

Polyolefinové kopolymery, které se dají použít pro výrobu elastických podlahových krytin, jsou tedy považovány za jednu z možných náhrad PVC podlahových krytin.

Cílem méj díplomové práce bylo provedení a vyhodnocení mechanických vlastností podlahovin, které neobsahovaly PVC, a jejich následné srovnání s mechanickými vlastnostmi komerční podlahoviny z PVC. Z výsledků tahové zkoušky vyplývá, že vzorky s označením B a T převyšovaly PVC v mechanických vlastnostech a měly tedy tyto vlastnosti lepší. K stejnému závěru dospěla i zkouška tvrdosti, kdy opět vzorky s označením B a T dosahovaly nepatrně vyšších hodnot tvrdosti Shore D ve srovnání se vzorky z PVC podlahové krytiny. Ovšem po provedení zkoušky vrubové houževnatosti je patrné, že k dosažení podobných vlastností jako u PVC musíme snížit obsah PP u vzorků s označením B, T, a tím dojde ke zvýšení hodnoty rázové houževnatosti. Naopak u vzorků s označením A je nutno k základnímu materiálu dodat přídavek např. PP nebo ji obohatit o další vrstvu, jako např. výztuž z polyesterových vláken, čímž dojde ke snížení hodnoty vrubové houževnatosti. Přitom dojde i k zlepšení doposud nízkých mechanických vlastností a tvrdosti. Všechny materiály, jejichž povrch byl aktivován plasmou (A1, A7, B1, B3, T1, T3), vyka-

zovaly vyšší hodnotu adheze lepeného spoje než PVC podlahová krytina. Z toho důvodu se aktivace povrchu jednotlivých vrstev zdá být nutnou technologií, která musí být do procesu zařazena ještě před samotným procesem laminování pomocí PUR lepidla. Poslední zkouška, která se zabývala abrazivním opotřebením, ukazuje, že podobného výsledku jako u PVC bylo dosaženo pouze u vzorků s označením A7 a B1. Tento fakt demonstruje skutečnost, že samotná vrchní nášlapná vrstva z ionomeru Surlyn 1707 může sloužit jako dostatečně odolná vrchní vrstva, která odolává abrazivnímu opotřebením. Alternativou a náhradou za vrchní vrstvu ze Surlynu může být použití PUR laku (top coating). Předpokládáme, že u vzorku s označením A7 bylo dobrého výsledku dosaženo právě díky této technologii.

Na základě výše popsaných výsledků bych doporučovala modifikovat naše třívrstevné podlahové PVC free krytiny tak, aby spodní vrstva u všech obsahovala polypropylenovou složku, ne více než 50 hm. %. Dále aby dekorační vrstvy podlahoviny byly laminovány přednostně se Surlynem 1707 a v případě zvýšení odolnosti proti oděru byla ještě přidána vrstva PUR laku. Z technologického hlediska je velmi důležité, aby všechny vrstvy měly povrchovou energii větší než 42 dyn, čili je nutná jejich předchozí aktivace, která významným způsobem přispěje k získání vysokých adhezních sil mezi jednotlivými vrstvami.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] VYAS, N: *Polyolefin Elastomer Blends as an Alternativ to Poly(vinyl chloride) Flooring*. A Thesis in the Department of Building, Civil and Environmental Engineering. Concordia University, Montreal, Canada, 2002.
- [2] MICHELSEN, T. Bulding materials (Plastics).In: OTHMER, K. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th ed. New York: Wiley, 1999, s. 628-663. Volume 4. ISBN 9780471238966.
- [3] ELVERS, B., J. F. ROUNSAVILL. and G. SCHULZ. Floor Coverings. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5th ed. New York: Wiley, 1988, s. 269-277. Volume A11. ISBN 9783527201624.
- [4] ELVERS, B., J. F. ROUNSAVILL. and G. SCHULZ. Plastics, Additives. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5th ed. New York: Wiley, 1988, s.474-507. Volume A20. ISBN 9783527201624.
- [5] GODISH, T. *Sick buildings: definition, diagnosis, and mitigation*. Boca Raton: Lewis Publishers, 1995. ISBN 08-737-1346-X.
- [6] SCHEIRS, J. and W. KAMINSKY. *Metallocene-based polyolefins: preparation, properties, and technology*. New York: Wiley, 2000, Volume 2. ISBN 04719991212.
- [7] MURPHY, J. and W KAMINSKY. *Additives for plastics handbooks: preparation, properties, and technology*. 2nd ed. New York: Elsevier Science, 2001. ISBN 18-561-7370-4.
- [8] FLICK, E. W. and W. KAMINSKY. *Plastics Additives: an Industry Guide: preparation, properties, and technology*. 3rd ed. Burlington: Elsevier, 2001. Volumes 1-3. ISBN 978-081-5518-624.
- [9] COLLETTI, T. A., J. T. RENSHAW and R. E. SCHAEFER. Stain Resistance in Resilient Sheet Flooring Application. The Role of Plasticezer. *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 1998, Volume 4, No. 4, s. 233-239.

- [10] DIVILOVÁ, Ž. *PVC a jeho aplikace v lékařství*. Zlín, 2006. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů. Vedoucí bakalářské práce Ing. Alena Kalendová, Ph. D.
- [11] WILSON, A. S. *Plasticisers: principles and practice*. London: Institute of Materials, 1995. ISBN 978-090-1716-767.
- [12] WEBB, J. S. Plasticizers Increase Adhesion of the Deteriogenic Fungus *Aureobasidium pullulans* to Polyvinyl Chloride. *Journal of Applied and Environmental Microbiology*. American Society of Microbiology, 1999, Volume 65, No. 8, s. 3575-3581.
- [13] PVC a ftaláty. In: *Arnika* [online]. ©2010 [cit. 2014-04-14]. Dostupné z: <http://arnika.org/pomucky-z-pvc-ve-zdravotnictvi>
- [14] JAAKKOLA, J. J. K. and T. L. KNIGHT. The Role of Exposure to Phthalates from Polyvinyl Chloride Products in the Development of Asthma and Allergies: A Systematic Review and Meta-analysis. *Environmental Health Perspectives*. 2008, Volume. 116, No. 7, s. 845-853. DOI: 10.1289/ehp.10846. Dostupné z: <http://www.ehponline.org/ambra-doi-resolver/10.1289/ehp.10846>
- [15] WYPYCH, G. *Handbook of plasticizers*. Toronto: ChemTec Publishing, 2004. ISBN 978-159-1247-050.
- [16] GUMARGALIEVA, K. Z et-al. The influence of biodegradation on the loss of a plasticiser from poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability*. 1999, Volume. 63, No. 1, s. 111-112. DOI: 10.1016/S0141-3910(98)00071-8. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391098000718>
- [17] JAAKKOLA, J. J. Interior surface materials in the home and the development of bronchial obstruction in young children in Oslo, Norway. *American Journal of Public Health*. 1999, Volume. 89, No. 2, s. 188-192. DOI: 10.2105/AJPH.89.2.188. Dostupné z: <http://ajph.aphapublications.org/doi/abs/10.2105/AJPH.89.2.188>

- [18] RITTFELDT, L. et-al. Indoor air Pollutants Due to Vinyl Floor Tiles. In: *Proceedings 3rd international Conference on Indoor Air Quality and Climate*. Stockholm, 1984. Volume 3.
- [19] HIRVOEN, A. et-al. Thermal Desorption of Settled Household Dust. In: *Proceedings 5th International Conference on Indoor Air Quality and Climate*. Volume. 3, s. 743-746.
- [20] ANDERSSON, B. et-al. Mass spectrometric identification of 2-ethylhexanol in indoor air: recovery studies by charcoal sampling and gas chromatographic analysis at the micrograms per cubic metre level. *Journal of Chromatography A*. 1984, Volume. 291, No. 2, s. 257-263. DOI: 10.1016/S0021-9673(00)95027-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967300950271>
- [21] LENT, T., SILAS, J. D. a J. VALLETTE. Chemical Hazards Analysis of Resilient Flooring for Healthcare, *Health Environments Research and Design Journal*. 2010, Volume3, No. 2, s. 97-117.
- [22] Dioxiny In: *Arnika* [online]. ©2010 [cit. 2014-04-14]. Dostupné z: <http://arnika.org/dioxiny-pcdd-pcdf>
- [23] Co jsou to dioxiny In: *Celostatnimedica* [online]. ©2004 [cit. 2014-11-04]. Dostupné z: <http://www.celostnimedica.cz/co-jsou-dioxiny.htm>
- [24] Přírodní linoleum In: *Amadeopodlahy* [online]. [cit. 2014-05-04]. Dostupné z: <http://www.amadeopodlahy.cz/248-1119-prirodni-linoleum.htm>
- [25] GHOSH, M. K a S. MAITI. Polyolefins Technology – A Comprehensive review. *Journal of Polymer Materials*. 1999, Volume 16, No. 2, s. 113-134.
- [26] Olefin Polymers. In: OTHMER, K. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th ed. New York: Wiley, 1999, s. 703-784. Volume 17. ISBN 9780471238966.
- [27] FELDMAN, D. and A. BARBALATA. *Synthetic polymers: technology, properties, applications*. London: Chapman, 1996. ISBN 978-041-2710-407.

- [28] SCHEIRS, J. and W. KAMINSKY. *Metallocene-based polyolefins: preparation, properties, and technology*. New York: Wiley, 2000. Volume 1. ISBN 04719991212.
- [29] DUCHÁČEK, V. Termoplastické elastomery – moderní polymerní materiály. *Chemické listy* [online]. 1997, ročník 91, číslo 1, s. 23-29 [cit. 2014-04-15]. Dostupné z: www.chemicke-listy.cz/docs/full/1997_01_23_29.pdf
- [30] MACADAMS, J. Markets Expanding Very Rapidly and Technology Growing at Unequaled Rate. *Modern Plastics Encyclopedia*. 1995, s. B3-B5
- [31] REISCH, M. S. Thermoplastic Elastomers Target Rubber And Plastics Markets. *Chemical Engineering News*. 1996, Volume. 74, No. 32, s. 10-14. DOI: 10.1021/cen-v074n032.p010. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cen-v074n032.p010>
- [32] BANI-HANI, M. et al. Highly Filled Polyolefin Plastomer Formulations for Possible Replacement in Flooring. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999, Volume 74, No. 5, s 1156 – 1168.
- [33] JOHNSON, J. *Halogen Free Resilient Flooring* . [patent]. US Patent 5391612 A
- [34] THOEN, J. A. et-al. *Filled Polymer Composite*. [patent] US Patent 5973049
- [35] VIET DAO, D. *Sheets or Film Products Obtained from Plastic Compounds*. [patent] Patent No. WP 99/07784
- [36] SIMPSON, B. et-al. *Flooring Covering* [patent] Patent No.WO/96/04419
- [37] NAOYUKI, N. et-al. *Polyolefin Resin Composition and Building Material containing the same* [patent] Patent No. WO 0119912
- [38] THOEN, J. et-al. *PVC-free Foamed Flooring and Wall Covering*. [patent] US Patent 5910358
- [39] BLOMKVIST et-al. *Floor covering material*. [patent] US Patent 5824727
- [40] PARK et-al. *Non-PVC flooring made of thermoplastic elastomer and method for producing the same* [patent] US Patent 7935429

- [41] MANFRED, K. and H., DIETMAR. *Fabric-like flexible flat material of halogen compounds-free man-made fibres of wear-resistant surface, in particular for designed flooring lay, and method for making of heterogenous flat material*. [patent] DE Patent 4438888
- [42] BASTIN, P. *Di Croce Pascal*. [patent] AU 200935580
- [43] OPPERMANN et-al. *Method of forming latex PVC and plasticizer-free foamed floor or wall coverings*. [patent] US Patent 5407617
- [44] STEEGE, W., G. R. BULTHUIS and J. REM. *Process for the preparation of a film*. [patent] EP 721 829 B1
- [45] In: *Amtico* [online]. ©2014 [cit. 2014-08-04]. Dostupné z: <http://www.amtico.com/>
- [46] In: *Tarkett* [online]. [cit. 2014-08-04]. Dostupné z: <http://www.tarkett.com/en>
- [47] In: *Upofloor* [online]. [cit. 2014-08-04]. Dostupné z: <http://parketti.upofloor.fi/en>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

| | |
|-----------------------|--|
| $H_2NCO=NCONH_2$ | azodikarbonamid |
| $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ | oxid hlinitý trihydrát |
| $Al(OH)_3$ | hydroxid hlinitý |
| BBP | benzyl-butyl ftalát |
| CGC | katalyzátory s omezenou geometrií |
| $CaCO_3$ | uhličitan vápenatý |
| DBP | dibutyl ftalát |
| DEHP | di(2-ethyl-hexyl) ftalát |
| DIDP | di-iso-decyl ftalát |
| DINP | di-isonylftalát |
| DNOP | di-noktyl ftalát |
| DOP | dioktylftalát |
| EPDM | etylen-propylen-dienový kaučuk |
| EPM | etylen-propylenový kaučuk |
| ESCR | odolnost proti prasknutí při vnější zátěži |
| HCB | hexachlorbenzen |
| Kodaflex TXIB | 2,2,4-trimetal-1,3-pentadiol-di-isobutyát |
| $Mg(OH)_2$ | hydroxid hořečnatý |
| MW | molekulová hmotnost |
| MWD | distribuce molekulové hmotnosti |
| OBPA | oxybisfenoxyatsin |
| PCB | polychlorované bifenyly |
| PCDDs | dibenzo-p-dioxiny |

| | |
|--------------------------------|--|
| PCDFs | dibenzofurany |
| POE | polyolefinové elastomery |
| POP | polyolefinové plastomery |
| POPš | perzistentní organické látky |
| PVC | polyvinylchlorid |
| PVC – free | podlahoviny bez obsahu PVC |
| phr | parts per hundredresin |
| SBR | styren-butadienový kaučuk |
| Sb ₂ O ₃ | oxid antimonitý |
| Sb ₂ S ₃ | sulfid antimonitý |
| TCDD | 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxin |
| TiO ₂ | oxid titaničitý |
| TPO | termoplastické polyolefiny |
| T _g | teplota skelného přechodu |
| T _m | teplota tání |
| TPE | termoplastické elastomery |
| TPE-S | blokové kopolymery polyolefinů se styrenovými monomery |
| TPE-V | termoplastické vulkanizáty |
| TXIB | 2,2,4-trimetyl-1,3-pentandiol diisobutyrat |
| VC-VAc | kopolymer vinyl chloridu s vinylacetátem |
| VOCs | nestálé organické sloučeniny |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|--|----|
| <i>Obr. 1 Rozklad azodikarbonamidu [7].....</i> | 16 |
| <i>Obr. 2 Destruktivní řetězová reakce [7].....</i> | 17 |
| <i>Obr. 3 Mechanismus disipace UV záření [7]</i> | 18 |
| <i>Obr. 4 Struktury vinylové podlahové krytiny [1]</i> | 19 |
| <i>Obr. 5 Životní cyklus PVC [10]</i> | 21 |
| <i>Obr. 6 Zdroje dioxinů [10]</i> | 25 |
| <i>Obr. 7 Schéma struktury polychlorovaných dibenzo-p-dioxinů a dibenzofuranů [10].....</i> | 25 |
| <i>Obr. 8 Polychlorovaný bifenyl [10]</i> | 26 |
| <i>Obr. 9 Hexachlorbenzen [10]</i> | 27 |
| <i>Obr. 10 Typická struktura podlahoviny na bázi POPů [1]</i> | 33 |
| <i>Obr. 11 Struktura polyolefinové podlahoviny [1].....</i> | 38 |
| <i>Obr. 12 Struktura LifeLine podlahoviny [47].....</i> | 39 |
| <i>Obr. 13 Struktura PVC free podlahoviny</i> | 45 |
| <i>Obr. 14 Měřicí přístroj Testometric M350-5CT.....</i> | 48 |
| <i>Obr. 15 Praskání horní a dekorační vrstvy při vysekávání u vzorku A7 ve směru kolmém.....</i> | 48 |
| <i>Obr. 16 Praskání horní a dekorační vrstvy při vysekávání u vzorku A7 ve směru příčném</i> | 48 |
| <i>Obr. 17 Tvrdoměr typu Shore D</i> | 49 |
| <i>Obr. 18 Tvrdoměr typu Shore D od firmy Polymertest</i> | 50 |
| <i>Obr. 19 Rázové kladivo RESIL IMPACTOR junior</i> | 52 |
| <i>Obr. 20 Schéma vrubové deformace metodou Charpy.....</i> | 52 |
| <i>Obr. 21 Měřicí přístroj Testometric M350-5CT.....</i> | 54 |
| <i>Obr. 22 Působení síly při testování adheze jednotlivých vrstev</i> | 54 |
| <i>Obr. 23Přístroj na zkoušení povrchových úprav</i> | 55 |
| <i>Obr. 24 Porovnání výsledku tvrdosti PVC s ostatními druhy materiálů</i> | 59 |
| <i>Obr. 25Porovnání vrubové houževnatosti PVC s ostatními typy materiálů.....</i> | 62 |
| <i>Obr. 26 Kloubové přeražení vzorků</i> | 62 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|--|-----------|
| <i>Tab. 1 Porovnání vlastností metallocenového etylenového kopolymeru s běžnými materiály [28]</i> | <i>32</i> |
| <i>Tab. 2 Složení a vlastností transparentní vrstvy v PVC free podlahovinách [38].....</i> | <i>35</i> |
| <i>Tab. 3 Technická specifikace LifeLine podlahové krytiny [48].....</i> | <i>40</i> |
| <i>Tab. 4 Skladba heterogenních podlahových krytin</i> | <i>45</i> |
| <i>Tab. 5 Složení jednotlivých heterogenních podlahových krytin.....</i> | <i>46</i> |
| <i>Tab. 6 Výsledky tahové zkoušky u vzorků ve směru podélném</i> | <i>56</i> |
| <i>Tab. 7 Výsledky tahové zkoušky u vzorků ve směru příčném.....</i> | <i>57</i> |
| <i>Tab. 8 Výsledky zkoušky tvrdosti metodou Shore D.....</i> | <i>59</i> |
| <i>Tab. 9 Výsledky vrubové houževnatosti u jednotlivých typů podlahovin</i> | <i>61</i> |
| <i>Tab. 10 Výsledky adheze mezi jednotlivými vrstvami</i> | <i>64</i> |
| <i>Tab. 11 Výsledky testu abrazivního opotřebení založené na hmotnostním úbytku</i> | <i>66</i> |