Znalecký posudek

o příčinách poruch plastbetonové podlahoviny [redacted]

59 stran

23. 11. 1981

Ing. CSc Richard A. B a r e š
c/o Ústav teoretické a aplikované mechaniky
Československé akademie věd
Vyšehradská 49, 128 49 P r a h a 2

Čj. Z 98/223/81
Praha, 23. 11. 1981

Z n a l e c k ý p o s u d e k

o příčinách poruch plastbetonové podlahoviny [redacted]

V srpnu 1981 byl jsem požádán o provedení znaleckého posudku poruch syntetických podlahovin provedených n.p. Stavoindustria Bratislava v objektu [redacted]

Téhož měsíce jsem dostal písemnou objednávku np. Stavoindustria, podn. Ředitelství, Stromová 9, 832 06 Bratislava, podepsanou vedoucím střediska vývoje Ing. Vl. Janíškem, pod čj. 43/79/81/Ing.Bý se 14. 8. 81 tohoto znění:

„Na základě telefónneho dohovoru objednávame u Vás posúdenie plastbetónových podláh na [redacted] ktoré vykazujú vady.

Jedná sa o posúdenie príčin tvorby puchierov, návrh sposobu ich odstránenia a celkové posúdenie čo do spoľahlivosti.

Vzhľadom na náš termín, kedy musíme opravu vykonať, tj. 30. 9. 1981 Vás prosíme, aby ste obhliadku a posudok urobil čím skor."

Znalecký posudek je nezbytný k rozhodnutí o oprávněnosti reklamace zahraničního zákazníka a jako podklad pro plnění smluvních závazků mezi odběratelem a dodavatelem.
Dodavatel stavby včetně podlahovin byl n.p. Stavoindustria.

Dne 1. 9. 1981 provedl jsem prohlídku objektu na místě za přítomnosti zástupců n.p. Stavoindustria
s. Ing. Mádlové, stavbyvedoucí, HSV Trnava
s. Májka, ved.výst. kontroly, ISP Bratislava
s. Ing. Bystrického, vývojové pracoviště Bratislava
a zástupce uživatele s. Janíčka.

Současně jsem byl seznámen přítomnými zástupci s projektem a informován o některých skutečnostech při provádění stavby a o vzniku a rozvoji poruch podlahoviny. Byl mi též předán "Plán poškozeného plastbetonu" v jednotlivých částech objektu, zaznamenávající stav v lednu 1981 a v srpnu 1981.

Rovněž jsem odebral vzorky podlahoviny k analytickým rozborům a vzorky podkladních vrstev ke zjištění jejich vlhkosti.

Další vzorky podlahoviny z míst určených znalcem byly odeslány později Ing. L. Bystrickým a předány znalci spolu s výsledky zjištění vlhkosti podkladního betonu na velkých vzorcích dne 2. 10. 1981.

S ohledem na to, že k identifikaci poruch se není možno obejít bez provedení řady chemických analýz, přizval jsem s výslovným souhlasem zadavatele ke spolupráci konsultanty, specialisty analytiky, Ing. Konečného a Ing. M. Strejbla z Ústavu organické chemie a biochemie ČSAV.

Veškerá nezbytná zařízení, přístroje a materiály potřebné k analysám a dalším zkouškám byly ve smyslu § 14 zákona 36/67 Sb. zapůjčeny nebo poskytnuty bezplatně Ústavem organické chemie a biochemie a Ústavem teoretické a aplikované mechaniky Československé akademie věd.

K posudku byly použity tyto další podklady:

/1/ - Technologický předpis n.p. Armabeton "Podlahoviny ze syntetických pryskyřic" z ledna 1979

/2/ - Technologický předpis n.p. Armabeton "Podlaha Betoplast" z června 1973 a TEP 12/76

/3/ - Technické podmínky pro "Podlahu Betoplast" z ledna 1977

/4/ - R. A. Bareš: Polyesterové plněné systémy, 1978, ÚTAM-ČSAV, Praha

/5/ - Technologický reglement č. 200 pro výrobu "Patix 211 a Patix 225" PCHZ Žilina z 1. 7. 1976

/6/ - Technické podmínky pro "Syntetickou podlahovinu Patix 225" /TPD 57-015-77/ platné od 1. 2. 1978, Žilina

/7/ - Technické podmínky pro "P urychlovač III" /PIN 32-836-75/

/8/ - Technické podmínky pro "Iniciatory P" /PIN 32-128-78/

/9/ - R.A. Bareš "Všeobecné posouzení technologie a užití podlahoviny Fortit a Betoplast, odb. expertisa, Praha, únor 1979

/10/ - V. Černák, Z. Hájek, J. Mleziva "Vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic I, Plasty a kaučuk 11, 1974, č. 6, str. 165-168

/11/ - R.A. Bareš - Pozemní stavby č. 11/1980

/12/ - R.A. Bareš - Stavivo, č. 6,7,8,9,10/1980

/13/ - R.A. Bareš - Stavební ročenka 1980, SNTL, 1979

/14/ - J. Mleziva - Polyestery, SNTL, 1978

/15/ - St. Bechyně - Technologie betonu, sv. 5, SNTL, 1961

/ / - R.A. Bareš - Znalecké posudky Z 98/023/21, Z 86/011/81 a další.

N á l e z

1. Popis objektu a jeho provádění

Stavba technického střediska [redacted] je přízemní, halová budova, složená z několika částí na členěném půdoryse, s podlahovinou z polyesterového plastbetonu.
Podkladní betony byly provedeny na podzim 1978, střechy však byly dokončeny až o rok později. Je proto nanejvýš pravděpodobné, že alespoň v omezených lokalitách docházelo k opakovanému vlhčení podkladních betonů dešťovými srážkami a k vysychání betonu prakticky nedocházelo.

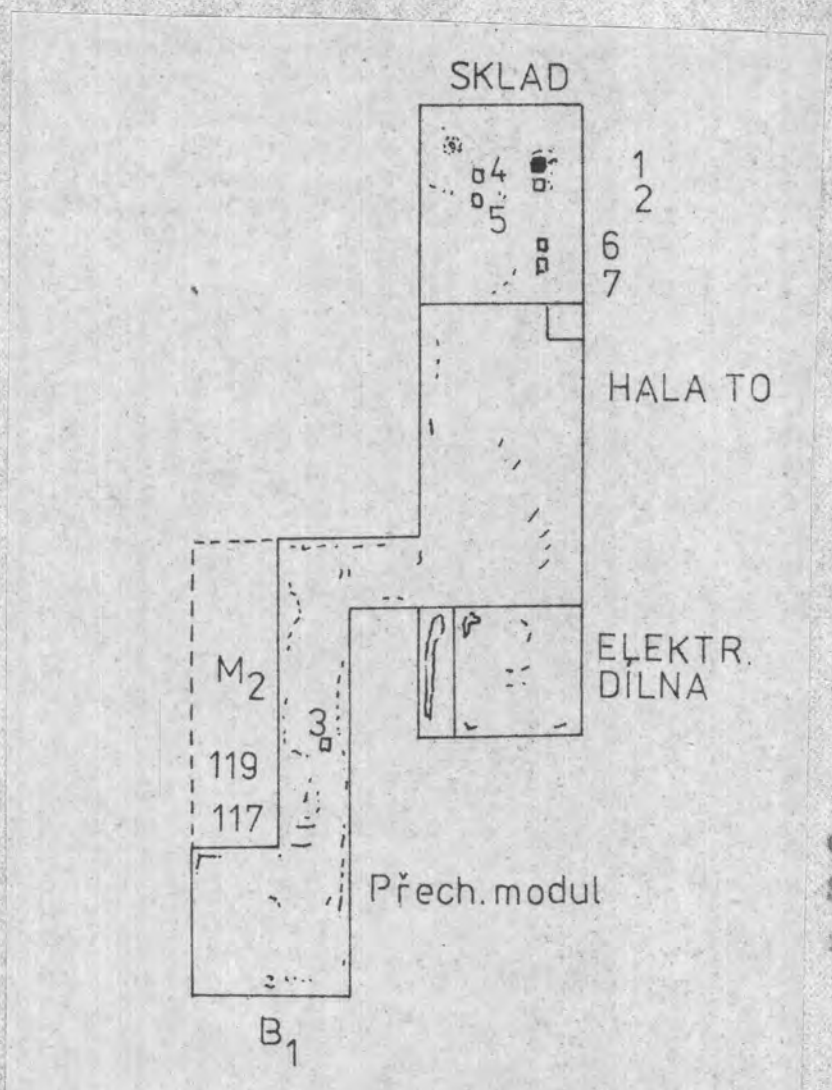
Plastbetonová podlahovina byla pokládána na podzim 1979. V prvé polovině roku 1980 /duben - červen/ byly zjištěny poruchy podlahoviny /např. ve skladě/, ve formě velkých výdutí /ø 10-30 mm i více/. V červenci až září 1980 byly provedeny opravy podlahoviny spočívající v odstranění poškozených částí, znovuuložení plastbetonové vrstvy vyztužené navíc u spodního povrchu skelnou rohoží a vytvoření nové povrchové vrstvy v celém rozsahu objektu k dosažení barevné jednolitosti. Pro povrchovou vrstvu byl použit s výjimkou chodby Fatix, na chodbě Sadurit /epoxy - styrénová směs/.

K dalším poruchám stejného charakteru, převážně na místech neopravovaných výměnou plastbetonu, docházelo během podzimu a zimy 1980 a stav poruch v lednu 1981 byl zaznamenán uži-

vatelem budovy do schematických výkresů. Poruchy se dále rozšiřovaly a další jejich záznam byl proveden v srpnu 1981. Tento záznam odpovídá zhruba stavu při prohlídce objektu znalcem, tj. v září 1981.

Během letního období 1981 /v mezidobí mezi provedenými záznamy poruch/ docházelo z větší části k poruchám u okrajů /ukončení/ podlahoviny, u zdiva, u oken.

V současné době je budova již v provozu a současný stav poruch je schematicky vyznačen na obr. 1, kde jsou vyznačeny též místa provádění sond.



obr. 1
Schematické znázornění poruch a sond

2. Skladba podlahy

Skladba podlahy je navržena v projektu takto /shora/:

plastbeton	2 cm
beton 170	12,5cm
izolace proti zemní vlhkosti	
podkladní beton	10 cm

Izolace podle mně předloženého projektu je uložena pouze horizontálně až k vnějšímu kraji zdiva /základů/, není zatažena vertikálně nad úroveň vnějšího terénu. Vnikání vlhkosti podél horizontální izolace z vnějšku není tedy zabráněno.

Neposuzoval jsem míru shodnoti skutečného a projektového řešení celkového uspořádání ani stavebních detailů, když jsem neměl k dispozici úplný projekt ani stavební deník; pro vyžadované posouzení příčin poruch podlahoviny nejsou však tyto skutečnosti rozhodující. Nemohu posoudit ani způsob provádění stavby a některé rozpory ve tvrzeních projektanta, provádějícího závodu a investora např. v časové návaznosti jeh otlivých prací /doba zastřešení aj./.

Okolo celé budovy je proveden betonový chodníček s nevýrazným spádem od budovy.

3. Podlahovina

Ke zjištění předepsané technologie provádění podlahoviny vyžádal jsem si od jejího dodavatele technologický předpis. Podle sdělení Ing. L. Bystrického, n.p. Stavoindustria, vlastní předpis nemá a používá technologického předpisu pro podlahovinu Betoplast n.p. Armabeton Praha z května 1976 s tím, že namísto směsi pryskyřice ChS Polyester 104 a ChS Polyester 200 používá stejné množství polyesterové, mírně plněné pryskyřice označené jejím výrobcem Považskými chemickými závody Žilina jako "Syntetická podlahovina Patix 225". Složení této pryskyřice vyplývá z technologického reglementu č. 200 PCHZ Žilina pro výrobu pryskyřice Patix 234 a 211. Žádná ze složek z nichž byla podlahovina vyrobena, se v původním stavu do dnešního dne nedochovala, a nebylo tedy možno přímo posoudit shodnost reglentovaného a skutečného složení výchozích surovin.

Podlahovina Betoplast, podle jejíhož technologického předpisu - podle údaje dodavatele - byla provedena i podlahovina v posuzovaném objektu s již zmíněnou záměnou pryskyřice, záměnou iniciátoru P VI za PV a záměnou urychlovače P I za P III, se pokládá na základní penetrační nátěr /provedený zde údajně též acetonem zředěným Patixem 225/ a skládá se ze dvou částí:

- nosné vrstvy složené ze spojovací vrstvy a vlastního plastbetonu

- povrchové úpravy, složené z vyrovnávací vrstvy a nášlapné vrstvy.

Složení jednotlivých vrstev a postup podle technologického předpisu n.p. Armabeton Praha je následující:

Penetrační nátěr:

ChS Polyester 104	90 hm.d.
ChS Polyester 200	10 hm.d.
aceton techn.	100 hm.d.
P-urychlovač I/40	1 hm.d.
P-iniciátor VI	2-4, doporučeno 3 hm.d.

Nosná vrstva

ChS Polyester 104	75 hm.d.
ChS Polyester 200	25 hm.d.
P-urychlovač I/40	1-2, doporučeno 1 hm.d.
P-iniciátor VI	2-4, doporučeno 3 hm.d.
signocel	2 hm.d.
písek JUK	70 hm.d.
písek PBT	630 hm.d.

Nejdříve se smíchá základní směs ChS 104, ChS 200, P I/40; z ní se odebere 8 kg a přidá P VI v množství 200 cm^3 /100 - 300 cm^3 podle teploty/, promíchá a přidá 3 kg JUK. Z této směsi se odebere cca 1,5 kg a rozprostře jako spojovací vrstva před kladením plastbetonu. Ke zbytku se přidá písek PBT /30 kg/,

promíchá a ukládá (bezprostředně) na spojovací vrstvu.

Vyrovnávací vrstva

ChS Polyester 104	90 hm.d.
ChS Polyester 200	10 hm.d.
P-urychlovač I/40	1-2, doporučeno 1 hm.d.
P-iniciátor VO	2-4, doporučeno 3 hm.d.
signocol	5 hm.d.
aerosil	1 hm.d.
JUK	100 hm.d.
roztok PAR-5	1 hm.d.

Nášlapná vrstva

ChS Polyester 104	90 hm.d.
ChS Polyester 200	10 hm.d.
P-urychlovač I/40	1-2, doporučeno 1 hm.d.
P-iniciátor VI	2-4, doporučeno 3 hm.d.
signocol	5 hm.d.
roztok PAR-5	5 hm.d.

Parafinový roztok PAR 5

styren	100 hm.d.
parafin 52-54	5 hm.d.
lukoil H 10	0,2 hm.d.

Podklad má být podle tohoto technologického předpisu z cementového betonu min. tl. 4 cm, vyzrálého min. 28 dní, celistvý, soudržný, nepopraskaný, neodutý, s pevností min.

17 MPa, s rovinností ±3 mm/2m. Beton musí být proveden ze zavlhlé směsi, povrch zatřen dřevěným hladítkem, nesmí být zapračován cementem, uhlazen ocelovým nebo plastovým hladítkem, znečištěn asfaltem, oleji nebo nátěrovými hmotami. Beton podložky musí být naprosto suchý /max 3% hm. vlhkosti/ a musí být zajištěno, aby jím nemohla prostupovat vlhkost k penetračnímu nátěru /rubu podlahoviny/ a to ani v době provádění, ani v době užívání podlahoviny.

Okraje dilatačních spar, přiznaných pracovních spar a všechna ukončení ve vratech, dveřích atd., tedy i tam, kde podlahovina navazuje na jiný druh podlahovin apod., musí být osazeny ocelovým úhelníkem tak, že jeho vodorovné rameno směřuje od spáry nebo ukončení k podlahovině a jeho povrch je v úrovni povrchu podlahoviny.

Optimální podmínky pro provádění jsou 20°C a do 60% RV. Teplota podkladu nesmí klesnout pod 10°C a přesáhnout 20°C, teplota prostředí po celou dobu provádění a min. 1 týden před zahájením prací a 28 dní po dokončení nesmí klesnout pod 15°C.

Jednotlivé složky použité v daném případě pro přípravu směsi jsou /podle reglementu č. 200 PCHZ Žilina z 1. 7. 1976 a jeho dodatků/:

Patix 225 - nenasycená polyesterová pryskyřice, tj. roztok nenasyceného polyesteru na basi dietylenglykolu, propylenglykolu, anhydridu kyseliny ftalové a maleinové v monomerním styrenu

/množství styrenu max. 30% hmot./. Polyesterová pryskyřice Patix 225 je směsí pryskyřice Patix 211 /na basi dietylenglykolu/ a Patix 324 /na basi monopropylenglykolu/ v molárním poměru 1:1.

Přísady jsou suchý mletý vápenec a titanová běloba typu Rutil.

Pryskyřice Patix 324 je monopropylenglykol- fumarát -O--ftalátový polymer ředěný styrenem s přídavkem parafinu v poměru vstupních surovin hmotnostně cca 1:0,59 : 0,88 : 1,18 : 0,003, stabilizovaný 0,04% hydrochinonu.

Pryskyřice Patix 211 je dietylenglykol- fumarát -O-- ftalátový polyester ředěný styrenem s přídavkem parafinu v poměru hmotnostním cca 1:0,38 : 0,58 : 0,58 : 0,0004, stabilizovaný cca 0,1% hydrochinonu, přičemž přidávaný styren je již předstabilizovaný /45 mg hydrochinonu na 1 kg styrenu/.

Homogenizace obou směsí /v hmotnostním poměru násad 1 : 0,92/ se provádí cca 4 hod.; do směsi se pak přidá 15 titanové běloby typu rutil a 9% mletého vápence /hmotnostně/ a znovu se mísí po dobu 4 hodin. Viskozita výrobku se může pohybovat v rozmezí 400 - 1400 Pa s /při 20°C/, čís. kyselosti max. 40 mg KOH/g.

Při přípravě penetračního roztoku z Patixu 225 povoluje reglement, je-li viskozita vyšší než očekávaná, dále doředit získaný výrobek styrenem podle instrukcí mistra.

P katalysátor V je podle TPD 32-128-78 směs 80% methylcyklohexanonperoxidu a 20% methylcyklohexanolu.

P urychlovač III je podle PND 32-836-79 roztok kobaltoktoatu v lakařském benzinu.

Dávkování je podle TPD 97-013-77 1% P katalysátoru V a 0,5% P urychlovače III na hmotnost Patixu při 20°C. Doba použitelnosti Patixu je podle stejných TPD 4 měsíce ode dne dodávky.

4. Popis poruch

Poruchy plastbetonové podlahoviny se projevují převážně vytvářením velkých puchýřů povrchové vrstvy /obr. 2/ a jejich následným popraskáním /provozem/ obr. 3, v okrajových částech

Obr. 2

Vytváření velkých puchýřů v povrchové vrstvě

Popraskání puchýřů provozem a miskovité zdvihání okrajů

Obr. 3

/u ukončení podlahoviny/ miskovitým zdvihánim povrchové vrstvy oddělené od plastbetonu /a příp. mechanickým porušením/, v některých případech též vznikem paprskovitých trhlin povrchové vrstvy s miskovitým zdvihánim okrajů u trhliny.

Při odběru vzorků bylo zjištěno, že povrchovou vrstvu, která je relativně tuhá, lze snadno oddělit v jisté hloubce od plastbetonu, resp. že plastbeton od jisté hloubky pod povrchovou vrstvou /1-3 mm/ je nesoudržný až rozpadavý, s minimální kohesní pevností /obr. 4/ a působí dojmem mokrého lepkavého písku. Vrchní /krycí/ vrstva /dvojnásobné tloušťky/ je

ohebná, dá se bez porušení a většího úsilí ohnout do úhlu 90 i více stupňů.

Výskyt poruch v objektu je náhodný, nebyla zjištěna žádná zřejmá souvislost s okolím nebo způsobem namáhání /kromě již zmíněného zdvihání okrajů podlahoviny/ a zdá se, že chyba, která poruchy zavinila je systematická.

V místech, kde byly provedeny opravy stržením staré podlahoviny a položením nové /vystužené navíc skelnou rohoží ve spodní, spojovací vrstvě/, nebyl zatím zjištěn výskyt nových poruch.

Obr. 4

Nesoudržnost (rozpadavost) plastbetonové nosné vrstvy pod povrchovou vrstvou

5. Obsah vlhkosti v podlaze

Ke zjištění vlhkosti podkladníhobbetonu byly provedeny ve dvou místech ve skladu sondy ručním odsekáním a vzorky jak podlahoviny, tak betonu uloženy bezprostředně do polyetylenových lahví. Vzhledem k nedostatečné vybavenosti nářadím byl z těchto sond odebrán pouze vzorek povrchové části betonu do hloubky cca 3-4 cm pod jeho povrch. Vzorek č. 1 byl odebrán na místě s puchýřem v povrchové vrstvě, vzorek č. 2 na místě zdánlivě dobrém /bez dutého zvuku při poklepu/. Po odkrytí tohoto místa bylo zjištěno, že plastbeton je obdobně porušen /malá kohesní soudržnost/. Další sonda byla provedena několik metrů dále, opět na místě subjektivně dobrém, bez poruch. Zde bylo zjištěno, že jde o část opravovanou, přičemž jak spojovací vrstva, tak plastbeton i krycí vrstva jsou pevné, neporušené. Plastbeton lze poměrně snadno oddělit od spojovací, skelnými vlákny vyztužené vrstvy, a tuto vrstvu opět od betonu.

Další dvě dondy č. 4 a 5 byly provedeny rovněž ve skladu, v místech, kde nedošlo zatím k žádným vnějším poruchám a kde na poklep byl plastbeton znělý /dále od oken, těsně u bílé čáry označující dopravní pruh/. Po odkrytí povrchové vrstvy však bylo zjištěno, že i zde je plastbeton zcela rozrušen, je měkký až rozpadavý.

Sonda č. 8 byla odebrána na chodbě /M2/, se stejným výsledkem.

Ke zjištění vlhkosti podkladního betonu v celé tloušťce byly odebrány další dva vzorky betonu č. 6 a 7 větších rozměrů

až k vodotěsné izolaci /tl. cca 12,5 cm/.

Zjištěné hodnoty obsažené vlhkosti v betonu jsou uvedeny v tab. 1

Vzorek č.	Popis vzorku	obsah vlhkosti v % suché hmotnosti	Množství volné vody v l/m^2	Množství volné vody v l/m^2 nad rovnovážnou vlhkost
1	Povrchová vrstva betonu o tl. cca 4 cm	4,36%	-	-
2		4,48%	-	-
6	Celá vrstva betonu až k izolaci	12,1%	33,3	25,0
7		26,8%/1/	73,7	65,4

6. Teplotní spád

Teplotní spád v podlaze bude zřejmě až na výjimečné krátké časové údobí v zimních měsících, kdy se prostory nevytápí, pozitivní charakter, tj. teplota horního povrchu bude vyšší než teplota spodního povrchu /podloží/. V letním období přispívá ke zvýšení teploty horního povrchu velká prosklená plocha některých částí budovy, vystavená po většinu dne slunečnímu záření, v zimním období při vytápění je vyšší teplota uvnitř budovy nezbytná.

V důsledku převážně pozitivního teplotního spádu nebude docházet k větší cirkulaci vlhkosti ve stropním systému a zejména nebude vlhkost transportována a soustřeďována pod nepropustnou podlahovinu. Naopak, převážnou část roku bude vlhkost přítomná v podlaze transportována ke spodnímu povrchu betonu, tj. k vodotěsné izolaci. Ke změně by mohlo dojít jen v tom případě, že

by nasycenost betonu vodou se zvyšovala /např. zatékáním vody od dešťových srážek z vnějšku budovy po horizontální izolaci/ tak, že by došlo k úplnému prosycení /promáčení/ celé tloušťky betonu pod podlahovinou. Tuto možnost nelze vyloučit, což potvrzuje i vlhkost betonu v sondě 7 jež se již blíží maximální možné hodnotě nasycenosti vodou špatného betonu /s velkým vodním součinitelem a špatným zpracováním - podle druhu betonu je nejvyšší možné nasycení vodou cca 30% hmotnosti betonu [14, str. 62]/.

Že přítomná vlhkost v betonu je účinně transportována teplotním spádem od jeho horního povrchu svědčí i sondy 1 a 2, kde v horních vrstvách betonu o tloušťce cca 4 cm byla zjištěna vlhkost max. 4,2%, tedy slabě nad rovnovážnou hodnotou.

Z uvedeného lze vyvodit, že s největší pravděpodobností vlhkost přítomná v betonu zatím nepůsobila ani chemicky ani fyzikálně /rozkliňujícím účinkem/ přímo na polyesterovou podlahovinu. O tom svědčí ostatně i okolnost, že penetrace, příp. spojovací vrstva jak původní podlahoviny, tak nové podlahoviny /v tomto případě vyztužené skelnými vlákny/ není narušena a podle subjektivního hodnocení v odkrytých sondách má požadované vlastnosti.

7. Chemické analýzy podlahoviny

Dřívější zkušenosti s podlahovinami nenasycených polyesterových pryskyřic ukázaly, že vedle fyzikálních příčin /např. rozkliňujícího účinku přetlakem vodních par/ jsou nejčastějšími

příčinami poruch jevy chemické povahy. Proto byla hlavní pozornost věnována chemickým analyzám podlahoviny, jež byly provedeny s použitím nejmodernějších metod a zařízení.

Extrakce byly prováděny v Soxhletově extrakčním přístroji.

Plynově chromatografická měření byla prováděna na plynovém chromatografu PYE 104/64 s FID detektorem, s dělící kolonou 3% SE - 30 na Gaschromu Q. Plynová chromatografie patří k nejúčinnějším dělicím metodám,x/ které jsou dosud známy a použije-li se integrátor tj. zařízení na zpracování naměřených hodnot umožňuje i kvantitativní stanovení; pro integraci byl použit Minigrátor fy Spectra-Physics. Práce byly prováděny převážně při teplotách 60 a 90°C.

---

x/ Plynovou chromatografií jsou rozdělovány těkavé látky v plynné fázi v soustavě plyn-kapalina. Metoda využívá různé rozpustnosti par analyzovaných složek ve vhodné kapalině, zakotvené na nosiči. Celá analysa probíhá v průtoku nosného plynu a jednotlivé více nebo méně oddělené komponenty jsou vymývány, vhodným způsobem detekovány /např. plameno-ionizačním detektorem/ a registrovány automatickým zapisovacím systémem v závislosti na čase. Doba potřebná od nástřiku vzorku až do vymytí určité komponenty se nazývá eluční čas a je za stejných podmínek analýzy pro každou látku charakteristickou konstantou.

Srovnáním elučních časů se dají tedy ze získaných záznamů obdržet podklady pro identifikaci obsažených látek i pro posouzení složitosti analyzované směsi. Pro potřebu tohoto posudku bylo nutno připravit jako standard o -fenylendimetanol, 1,3 -propylenglykol k zajištění přesné identifikace látek přítomných ve zkoumaných vzorcích. Ostatní standardy 1,2 -dietylenglykol, etylenglykol, dietylenglykol, 1,4 -butandiol, kyselina benzoová, kyselina ftalová, kyselina maleinová, kyselina fumarová, kyselina adipová, kyselina jantarová, fenyletylenglykol byly k dispozici z dřívějších prací.

Pro infračervanou spektrometrii[xx] byl použit Infrared Spectrometr fy PERKIN- ELMER.

Pro hmotovou spektrometrii[xxx] bylo použito zařízení MS 902 fy AEI s připojeným plynovým chromatografem PYE 104/64.

Vnější charakter porušení podlahoviny, zejména povrchové vrstvy /puchýře, praskání/, naznačuje především nedostatečnou mechanickou pevnost nosné vrstvy plastbetonu. Měkkost nebo rozpadavost nosné vrstvy po odkrytí gelcoatu a zápach po organických látkách tuto domněnku potvrdily a proto byla na ni při analysách soustředěna největší pozornost. Nízkou pevnost plastbetonu mohou v podstatě způsobit dvě příčiny:

- velký nedostatek pojiva
- přítomnost nízkomolekulárních látek.

Úplnou rozpadovost či měkkost s dojmem vlhkosti může působit pouze druhá z uvedených příčin.

7.1. Množství pojiva

Vyžíháním vzorku nosné vrstvy /plastbetonu/ do červeného žáru byl stanoven nespalitelný zbytek. Úbytek na váze činil

---

xx/ Infračervená spektrometrie je spektrální převážně kvalitativní metoda založená na typické absorbci infračerveného záření různých vlnových délek zkoumanou látkou. V organické chemii se používá k určení typických funkčních skupin, které se ve zkoumané látce vyskytují a které infračervené záření pro ně specifickým způsobem absorbují.

xxx/ Hmotová spektrometrie je moderní fyzikálně analytická metoda pro identifikaci organických látek, sledující rozpad molekuly zkoumané látky při jejím bombardování letícími elektrony; podle velikosti a chemického složení vzniklých molekulových fragmentů lze stanovit chemické složení a strukturu původní látky.

11,3%, což je o 1,7% méně, než by odpovídalo hmotnostnímu procentu podle technologického předpisu n.p. Armabeton /13%/. Při dokonalé polymeraci vhodné pryskyřice však i zjištěné množství pojiva je dostatečné k zabezpečení pevnosti vyšší než 60 MPa v tlaku. Pokud do plastbetonové směsi je dodáváno stejné množství Patixu jako je ChS Polyesteru, potom skutečná organická část ve směsi /s ohledem na obsah anorganického plniva v Patixu/ by měla být 11,9%, což je v dobré shodě se získaným výsledkem uváží-li se, že jistá část styrenu obvykle před polymerací odtěká.

Z uvedeného lze mít za prokázané, že hmotnostní podíl Patixu ve směsi s pískem byl dávkován podle technologického předpisu n.p. Armabeton. Současně lze vyvodit, že nebylo zvětšeno množství Patixu tak, jak by odpovídalo obsahu plniva v něm, aby bylo dosaženo stejného poměru pojiva a plniva jako v technologickém předpisu n.p. Armabeton.

7.2 Přítomnost nízkomolekulárních látek

Plastbeton z nosné vrstvy byl extrahován chloroformem. Velikost extraktu je měřítkem stupně polymerace pojiva; extrahovatelný podíl může být tvořen nižšími polymery /oligomery/, nezreagovanou pryskyřicí, zbytky výchozích surovin /z výroby pryskyřice, iniciátoru a urychlovače/, nečistotami surovin nebo látkami vzniklými vedlejšími reakcemi při chybách technologie výroby plastbetonu atd., vesměs látkami zhoršujícími vlastnosti výsledného výrobku.

Množství extraktu v daném případě činí 30,9% organických látek /stanovení ze vzorků, odebraných z pěti míst podlahy/, což je podstatně více, než je obvyklé při správné polymeraci /kolem 11% při vytvrzování za normální teploty/. Lze mít tedy za prokázané, že pojivo v plastbetonu je nevyhovující. Přítomnost nízkomolekulárních extrahovatelných látek může být v podstatě způsobena těmito vlivy:

- nedostatečným zesítěním polymeru při polymeraci
- hydrolysou polymeru vznikající působením vlhkosti
- oxidací ještě nezpolymerované pryskyřice /resp. styrénu v ní obsaženého/ vzdušným kyslíkem.

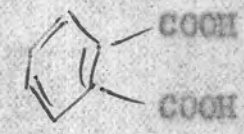
K určení druhu nízkomolekulárních látek přítomných v plastbetonu a tím ke stanovení pravděpodobných příčin poruchy pojiva byl proveden částečný rozbor jednak chloroformového extraktu, jednak zbytku neextrahovatelných látek v plastbetonu.

Stejným způsobem provedená extrakce povrchové vrstvy dala extrahovatelný podíl 13,3%, což je sice více než přípustných cca 11%, avšak podstatně méně, než 30,9% plastbetonu. Protože lze předpokládat, že při provádění byly použity suroviny stejné výrobní šarže jak pro plastbeton, tak pro povrchovou vrstvu lze mít z toho za prokázané, že na vadě plastbetonu se podílelo více příčin.

7.2.1 Nedokonalá polymerace pojiva

Kyselina fumarová HOOC . CH
                    ||
                    CH . COOH

spolu s kyselinou ftalovou



jsou v normálně vytvrzeném plastbetonu zabudovány do polymerní sítě polyesterového pojiva.

Kyselina ftalová je vázána na glykoly v polymeru pouze esterovou vazbou, jež se dá účinkem vody a alkálií /tzv. hydrolysou

$$-C(=O)-O-R \xrightarrow{KOH} -COOH + ROH \;/,$$

nebo účinkem metylalkoholu /tzv. metanolysou

$$-C(=O)-O-R \xrightarrow{CH_3OH} -COOCH_3 + ROH/$$

z polymerní vytvrzené sítě hydrolyticky či metanolyticky odštěpit. Tohoto efektu není možno docílit u kyseliny fumarové, neboť není vázána jen esterově.

K nedokonalé polymeraci pojiva může dojít ze dvou příčin:
- špatnou jakostí použité pryskyřice a vytvrzujících látek
- vlivem chybné technologie výroby plastbetonu.

Objektivně by bylo možno stanovit kvalitu pryskyřice a ostatních složek pojiva pouze zkouškou výchozích látek. Protože složky pojiva nebyly již v době zpracování tohoto posudku k dispozici, bylo nutno se spokojit jen s analysou polymeru. To

je ovšem daleko obtížnější a některé údaje nelze již zjistit vůbec.

Špatná jakost pryskyřice a vytvrzujících látek může být zapříčiněná jak vinou výroby /nevhodné suroviny, nedostatečná čistota, chybně vedená reakce/, tak nevhodným skladováním, případně překročením předepsané doby použitelnosti složek.

Chybná technologie výroby plastbetonu může být způsobena jak nevhodným poměrem složek, zejména nedostatečným množstvím iniciátoru nebo urychlovače, zanesením inhibujících nečistot atd., tak nedokonalým mísením, neúčinným zpracováním nebo nevhodným prostředím při vytvrzování. Ve všech případech kromě přímého vlivu chyby na dokonalost polymerace, mohou tyto chyby přispívat k dalším chemickým dějům /oxidace, hydrolyza/, nebo je i vyvolat.

Ke stanovení volných látek v extraktu byla ~~provedena jeho silylace~~. ~~Protože jde o velmi složitou směs organických látek, bylo nutno ji napřed rozdělit na jednotlivé složky a ty potom vhodnou metodou identifikovat~~. Jak bylo uvedeno dříve, nízkomolekulární látky jsou těkavé a lze je dělit ve formě par na koloně plynového chromatografu. Netěkavé látky lze pokládat za polymery s tak velkou molekulou, že již nemohou výrazně ovlivňovat fyzikální vlastnosti pryskyřice.

~~Aby se~~ vytvořily optimální podmínky pro dělení, je nejlépe kyseliny převádět na těkavější ~~metylestery~~ a alkoholy na trimetylsilyetery. ~~Tyto deriváty~~ lze pak extrakcí hexanem oddělit

~~na koloně od polymerů.~~

Vzorek extraktu byl převeden na trimetylsilylderivát silylační směsí sestávající z trimetylchlorsilanu, hexametyldisilazanu a pyridinu. Silylovaný vzorek se zahříval s touto směsí na 65°C 1 hodinu. Poté se přebytečné činidlo odpařilo, zbytek extrahoval hexanem a reakční směs se analyzovala pomocí plynové chromatografie /záznam 1/x/.

Touto cestou byla prokázána přítomnost 3,7% volného dietylenglykolu /DEG/ a dále 1,1% fenyletylenglykolu /FEG/. Touto metodou nebyla sice prokázána přítomnost volné kyseliny fumarové ani styrenu, avšak v souvislosti s velkou hodnotou chloroformového extraktu je pravděpodobné, že polymerace neproběhla žádaným způsobem a došlo ke vzniku molekul o menší molekulové váze, než je potřebné k zajištění žádaných mechanických vlastností polymeru. Ve správně upracované pryskyřici by neměly volné alkoholy být přítomny vůbec, nebo jen ve stopách. Přítomnost dietylenglykolu lze vysvětlit dvojím způsobem: buď zůstat nezreagovaný z výroby vlivem nedodržení reakčního režimu /teplota, čas/, nebo vznikl dodatečně až v podlase hydrolysou pryskyřice vyvolanou působením přítomné vody.

Přítomnost fenyletylenglykolu ukazuje spíše na druhou možnost. Fenyletylenglykol vzniká oxidací přítomného styrénu a svědčí o působení vzdušného kyslíku transportovaného např. vodou v surovinách do směsi. Voda inhibuje polymeraci, tím se umožňuje oxidace styrénu, vápenaté soli přítomné ve formě plniva v Patixu

---

x/ Chromatogramy, stejně jako ostatní dokumentace o výsledcích analýz, jsou uloženy u zhotovce

vější rozkladné produkty a tím se posunuje reakční rovnováha ve prospěch hydrolysy.

V extraktu nebyl nalezen dibutylftalát, který je součástí iniciátoru P VI /který má být použit podle technologického předpisu n.p. Arm beton/. Souhlasí to s údajem výrobce plastbetonu i technickými podmínkami pro Patix o použití iniciátoru PV namísto P VI. Protože mechanismus rozkladu použitého peroxidu není dosud uspokojivě objasněn, není ani možno zpětně určit v jakém množství byl použit, ani v jakém byl stavu.

Kontrola přítomnosti urychlovače byla provedena kvalitativní zkouškou. Vzorek extraktu byl spálen v kelímku a k popelu byl přidán borax. Silným zahřátím byl borax roztaven. Zbarvení taveniny do modra prokázalo přítomnost kobaltu z urychlovače; namodralé zbarvení bylo stejné jako u pokusu provedeného se vzorkem z krycí vrstvy, která byla relativně dobře vytvrzena. Z toho lze míti za prokázané, že urychlovač byl dávkován v mezích stanovených technologickým předpisem pro podlahovinu.

7.2.2 Rozbor nízkomolekulárních látek v plastbetonu

Probíhá-li v plastbetonu hydrolysa polymeru, objeví se hydrolytické sploditny vzniklé z původní suroviny; mohou to být např. glykoly /dvojsytné alkoholy/ a karbonové kyseliny, v daném případě ftálová.

Vpředu uvedený rozbor /přítomnost 3,7 % DEG/ nevylučuje možnost hydrolýzy polymeru. K upřesnění odpovědi jsou nezbytné další analýzy, zejména ke stanovení kyseliny ftálové a glykolů.

Polyesterová pryskyřice je velmi citlivá k inhibici; může jí způsobit řada různých látek, jejichž vnesení do systému nelze v daném případě vyloučit, avšak většinou ani přímo prokázat.

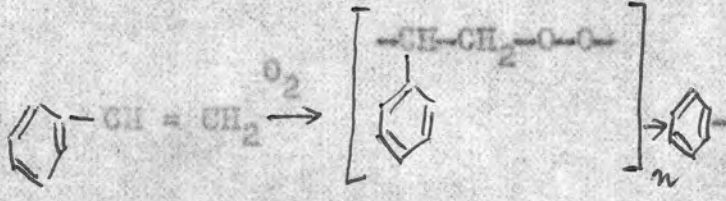
Jako možný inhibitor polymerace, který by způsobil nedostatečné zesítění polymeru v plastbetonu, přichází v úvahu především voda jako nosič kyslíku. Na modelových směsích /4/ bylo prokázáno, že přítomnost vody v plastbetonu tuhnutí skutečně prodlužuje: 2 % vody v písku až na 10 dnů i více. Na druhé straně bylo prokázáno, že voda sama nebrání zesítění polymeru /při polymeraci v bloku/ a působí spíše jako vnitřní mazadlo /či sekundérní vytvrzovadlo/. Jaké bylo skutečné množství vody vnesené do směsi při přípravě posuzovaného plastbetonu nelze nyní zjistit.

Nositelem inhibičních látek může být též nevhodný písek /např. s obsahem kysličníku zinečnatého, křemičitanů, uhlíku apod., nebo písek kontaminovaný zeminami či fenoly při sušení/. Za přítomnosti vody může inhibovat polymeraci dále obsah uhličitanů /mletý vápenec v pryskyřici/. Při použití zinkové běloby místo titanové, nebo i nevhodné běloby titanové /enatasové, příp. hrubě mleté rutilové/ nedojde případně k vytvrzení vůbec. Stejně působí i příměs kysličníku chromitého /pokud není povrchově upraven kysličníkem hlinitým/.

Všechny inhibující látky především umožní dlouhodobý styk pryskyřice se vzdušným kyslíkem, působícím škodlivě na průběh polymerační reakce. Voda navíc zprostředkuje transport kyslíku do směsi. Že k takovému působení kyslíku na nevytvrzenou pryskyřici skutečně došlo svědčí již předchozí rozbor /obsah PEG/.

K oxidaci vzdušným kyslíkem ještě nezpolymerované pryskyřice může dojít při příliš dlouhé době tvrdnutí, způsobené nejen přítomností inhibitorů ve směsi /voda apod./ ale i např. nedostatkem iniciátoru nebo urychlovače, nevhodným nebo dlouhým skladováním složek, značným nadbytkem styrenu, nesprávným poměrem výchozích složek pryskyřice atd.

Při vystavení pryskyřice vzdušnému kyslíku dochází k oxidaci styrenu, tj. k inhibici tvorby radikálů, a vznikají charakteristické oxidační zplodiny. Oxidace styrenu se projevuje nejdříve vznikem chemicky nestálého peroxidického polymeru, který se dále rozkládá na benzaldehyd a formaldehyd:



Styren styrenperoxid benzaldehyd formaldehyd

Benzaldehyd je kapalina, formaldehyd plyn a proto narušují soudržnost struktury materiálu. Benzaldehyd charakteristicky zapáchá po hořkých mandlích a ve vyšetřovaném narušeném plastbeto-

nu je ho skutečně velmi zřetelně cítit zejména u čerstvě odebraného vzorku i přes intenzivní zápach styrenu.

Působením vzduchu se benzaldehyd oxiduje na kyselinu benzoovou, která je bez zápachu. Proto u vzorků déle exponovaných vzdušnému kyslíku se charakteristický zápach ztrácí /např. též v okolí trhlin, nebo porušení povrchové vrstvy podlahoviny/. Současně při otevření povrchu rychle vytěká i formaldehyd.

Peroxid styrenu, jako meziprodukt oxidace, může být i polymerní povahy a jeho vznik může případně vyvolat i dojem tuhnutí nosné vrstvy, ovšem za relativně delší čas. Protože jde o polymer chemicky nestálý, je tento jev pouze dočasný. Rozklad peroxidu styrenu dochází až po jisté /delší/ době, zřejmě až po položení krycí vrstvy.

7.2.2.1 Kyselá hydrolysa /metanolysa/ extraktu

Ke zjištění dalších látek byl vzorek extraktu podroben kyselé metanolyse. Vznikají při ní metylestery kyselin a volné alkoholy, které pro potřebu plynové chromatografie se převedou na trimetylsilyetery.

Vzorek extraktu byl rozpuštěn v tetrachlormetanu a přidáno stejné množství 5% roztoku chlorovodíku v metanolu. Směs zataven do ampule byla zahřívána 4 hod. na 80°C. Po vychladnutí byl chlorovodík neutralizován uhličitanem stříbrným, sraženina odcentrifugována, roztok odpařen do sucha a silylován silylačním

směsí jako v předchozím případě /kap. 7.2.1/. Vzorek byl rozdělen na plynovém chromatografu a porovnán s modelovými látkami. Hlavní komponenty byly identifikovány a stanoven jejich obsah /záznamy 2,3,4/.

Vedle velkého množství DEG a malého množství PG byla nalezena řada oxidačních produktů: kyselina benzoová, vzniklá oxidací benzaldehydu vzdušným kyslíkem, fenylety lenglykol, jehož vyšší obsah než v nehydrolyzovaném vzorku ukazuje na to, že byl z části chemicky vázán, dále acetofenon, kyselina ftalová /v malém množství, vysvětlitelném relativní stálostí esterů kyseliny ftalové proti hydrolyze/, kyselina maleinová a fumarová. Poměrně velké množství nenasycených kyselin nasvědčuje nedostatečné iniciaci polymerace. Poměr kyseliny maleinové a fumarové 1 : 2 svědčí o tom, že výroba pryskyřice neproběhla v optimálních podmínkách a nedošlo k žádanému, alespoň 90%nímu přesmyku maleinové kyseliny na fumarovou.

Kvantitativní výsledek rozboru metanolyzovaného extraktu je tento:

- DEG	27,8%
- PG	1,4%
- kyselina ftálová	1,4%
- kyselina maleinová	2,7%
- kyselina fumarová	5,3%
- kyselina benzoová	1,6%
- FEG	3,6%
- acetofenon	0,25%
další rozpustné látky blíže nedefinované/včetně styrenu/	55,9%

Po přepočtu na celkový obsah organických látek v plastbetonu jsou odpovídající množství srovnána s hodnotami, které mají být v soustavě podle výrobního reglementu /v %/:

	rozbor	reglement
DEG	8,59	13,4
PG	0,43	16,7
kys. ftálová	0,43	23,6
kys. maleinová	0,83	-
kys. fumarová	1,64	15,7
kys. benzoová	0,49	-
FEG	1,11	-
acetofenon	0,08	-
ostatní rozpustné /včetně styrenu/	17,27	-
styren	nestanoven	28,6

Obsah nenasycených kyselin v extraktu činí cca 16% všech nenasycených kyselin do soustavy dodaných.

Poměr DEG: PG v extraktu je 20 : 1 proti poměru 0,92 : 1 v pryskyřici podle reglementu. Přestože je známo, že nižší glykoly jsou vázány v esterové molekule polyesteru pevněji, takže při hydrolytických štěpeních se jich uvolní méně /než např. DEG/, je nepoměr obou složek tak velký, že svědčí o nesprávném míšení Patixu 211 a 324 nebo chybné výrobě pryskyřice.

Přítomnost oxidačních látek dokazuje působení kyslíku na nevytvrzenou pryskyřici.

7.2.2 Alkalická hydrolyza extraktu

Ke stanovení obsahu dalších látek v extraktu, které se nepodařilo odštěpit kyselou hydrolysou /např. kyselinu ftalovou, propylenglykol/ byla provedena hydrolyza s použitím energičtějších alkalických činidel.

Vzorek extraktu byl refluxován 4 hod. v roztoku hydroxydu draselného v metanolu a pak zneutralizován plynným chlorovodíkem do kyselé reakce. Vyloučený chlorid draselný byl odfiltrován, filtrát zataven do ampule a zpracován jako v předchozím případě /kap. 7.2.2.1/ při metanolyze /záznam 5/.

Byly nalezeny stejné látky vzniklé oxidací styrenu jako v předchozím případě. Množství uvolněné kyseliny ftalové je poměrně značné. Tento rozbor neumožnil stanovit nenasycené kyseliny, které se daným postupem kazí adičními reakcemi.

Kvantitativní výsledek rozboru alkalicky hydrolyzovaného extraktu, spolu s přepočtenými hodnotami na celkový obsah organických látek a hodnotami, které mají být v soustavě podle reglementu jsou v další tabulce.

	% z extraktu	% z org. látek	% reglement
DEG	30,0	9,27	15,4
PG	1,0	0,31	
kys. ftalová	36,4	11,25	23,6
kys. benzoová	1,7	0,52	-

	% z extraktu	% z org. látek	% reglement
PEG	2,9	0,90	-
kys. fumarová	-	-	15,7
ostatní rozpustné látky /včetně styrenu/	28,0	22,25	-
styren	nestanoven	nestanoven	28,6

Poměr DEG : PG v extraktu stanovený touto metodou je 30:1 /proti reglementovanému poměru 0,92 : 1/. Přítomnost oxidačních látek je zjištěna v přibližně stejném rozsahu jako při kyselé hydrolyse a oxidace styrenu tím byla potvrzena.

7.2.2.3 Hydrogenace extraktu

Aby bylo možno přesněji stanovit obsah propylenglykolu byla použita ještě účinnější metoda rozkladu. Protože vodík má absolutně nejmenší molekulu, je největší pravděpodobnost, že vznikne i do míst hustě prostorově uspořádaných a bude reagovat s látkami tam přítomnými.

Vzorek extraktu byl rozpuštěn v suchém eteru, byl přidán lithiumaluminium - hydrid a zahříván pod zpětným chladičem 4 hodiny. Pak byla reakční směs ochlazena a rozložena vodným roztokem hydroxidu sodného. Po chvíli stání byla směs zfiltrována, ether odpařen a byla provedena silylace silylačním činidlem a další zpracování jako v předchozích případech /záznam 6/.

Během hydrogenace se karbonylové skupiny kyselin vodíkem zredukují na metylenové skupiny a z kyseliny vznikne alkohol, což způsobí rozpad esterové vazby a uvolnění jednotlivých komponet.

Kyselina benzoová je tedy stanovena jako benzylalkohol a kyselina ftalová jako o-fenylendimetanol. Lze předpokládat, že tímto postupem se uvolní prakticky celý přítomný objem kyseliny ftalové. I nadále zůstává velký nepoměr PG k ostatním složkám.

Výsledky stanovení jsou v další tabulce, opět jednak jako podíl extraktu, jednak jako podíl organických látek v soustavě a pro srovnání jsou uvedeny i reglementované hodnoty.

	% z extraktu	% z org. látek	% reglement
DEG	22,4	6,92	15,4
PG	2,2	0,6	16,7
kys. ftalová	54,1	16,72	23,6
kys. benzoová	2,5	0,77	-
FEG	6,9	2,13	13,7
kys. fumarová	-	-	
ostatní rozpustné látky	1,9	0,59	-
nerozpustné látky	cca 9,0	cca 2,78	-
styren	-	-	28,6

Poměr DEG : PG podle tohoto rozboru je 10,4:1 /namísto reglementovaného poměru 0,92 : 1/ a je třeba určit, zda PG zůstal vázán v esteru navzdory hydrogenaci, nebo zda je nepřítomen.

Množství uvolněné kyseliny ftalové činí 72% celkového množství dodaného podle reglementu do soustavy. Lze oprávněně předpokládat, že z extraktu byla uvolněna prakticky všechna.

7.2.2.4 Infračervená spektroskopie zbytku z hydrogenace

Aby se mohlo posoudit, zda PG zůstal vázán v esteru či není-li přítomen, byl anorganický zbytek z hydrogenace dále zkoumán metodou infračervené spektroskopie.

Anorganický zbytek z hydrogenace byl usušen /odpařen eter/ a extrahován chloroformem. Chloroformový extrakt byl odfiltrován a odpařen. Odpařený vzorek pak byl změřen na infračerveném spektrometru. Ze spektra byla prokázána přítomnost esteru /aniž by mohl být stanoven podíl DEG a PG/. Kvantitativní stanovení touto metodou není možné; množství lze určit jen velmi přibližně na základě známé citlivosti metody a intensity absorbce. Citlivost metody je tak nízká, že musí být přítomno alespoň ~ 4% esterů, aby byly vůbec zaznamenány. Ze spektrogramu lze odhadnout, že esteru je přítomno v daném případě řádově 10%. Ani když se bude /nanejvýš nepříznivě/ předpokládat, že veškerá glykolová složka nehydrogenovatelné části extraktu polyesteru /tj 0,9% z extraktu/ je tvořena PG, nemůže toto množství PG celkovou bilanci glykolů v polymeru změnit.

V každém případě, ať je PG přítomen v tomto množství či není, je zřejmé, že v extraktu je ho podstatně méně, než ho má být podle výrobního reglementu.

7.2.2.5 Alkalická hydrolyza nerozpustného zbytku po extrakci

K ověření složení nerozpustného organického zbytku lpícího po extrakci na písku, byla provedena jeho alkalická hydrolyza.

Postup byl stejný jako v případě extraktu /kap. 7.2.2/. Byla zjištěna přítomnost těchto látek /záznam 7 a 8/:

- propylenglykol 0,2%
- dietylenglykol 2,4%
- kyselina ftalová 0,4%

vztaženo k množství organických látek ve zbytku. Po přepočtu na celkový objem organických látek v soustavě jsou získány tyto hodnoty:

- propylenglykol 0,14%
- dietylenglykol 1,66%
- kyselina ftalová 0,28%

Obsah všech složek ve srovnání s extraktem /zejména kyseliny ftalové/, je velmi nízký. Poměr DEG a PG je 11,9 : 1, opět velmi nepříznivý vzhledem k obsahu PG.

7.2.2.6 Hydrogenace nerozpustného zbytku po extrakci

Aby se ověřila předchozí stanovení a zvláště aby byl potvrzen velmi nízký obsah rozpustitelných složek, byla provedena ještě hydrogenace nerozpustného organického zbytku, lpícího po extrakci na písku. Postup byl stejný jako u extraktu /kapitola 7.2.2.3/. Byly získány následující výsledky /opět vztaženo k množství organických látek ve zbytku /záznam 9/:

DEG	3,6%
PG	0,3%
kyselina ftalová	0,8%
FEG	0,3%

Po přepočtu na celkový objem organických látek v soustavě jsou získány tyto hodnoty:

DEG	2,49%
PG	0,35%
kyselina ftalová	0,95%
FEG	0,21 .

Přítomnost FEG svědčí o tom, že i v nerozpustné části /v chloroformu/ došlo k narušení polymerace oxidací styrenu. Poměr DEG a PG je zde 7,1 : 1, což je opět hodnota neobyčejně velká vzhledem k reglementovanému poměru 0,92 : 1 .

Jestliže se sečtou oddělitelné podíly jednotlivých složek získané hydrogenací extraktu a zbytku a přidají ostatní látky identifikované hydrolysou, obdržíme, ve srovnání s reglementovanými hodnotami sestavu podle další tabulky:

	z organických látek /tj. %	reglementované množství /	% reglement	% reglement -10% ztrát při výrobě
DEG	10,18	68	15,4	14,93
PG	1,03		16,7	16,19
kys.ftalová	17,27	76	23,6	22,84
kys.benzoová	0,86		-	-
kys. fumarová	1,64	16	15,7	15,29
kys. maleinová	0,83		-	-
FEG	2,34		-	-
acetofenon	0,08		-	-
styren	-		28,6	30,75

7.2.2.7 Hmotová spektroskopie

Pro úplnost rozboru bylo pátráno po dalších obsažených látkách v alkalickém hydrolyzátu extraktu, pomocí hmotové spektroskopie s přímou návazností na plynovou chromatografii. Byla tak zjištěna přítomnost etylenglykolu v ekvimolárním poměru k propylenglykolu. Dále byly nalezeny v malém množství vyšší dioly /např. oktandiol/ blíže neurčené struktury, jež jsou zřejmě rozkladnými produkty iniciátoru.

7.3 Tepelná stálost podlahoviny

Vzorek povrchové vrstvy podlahoviny byl zahřát na 70°C. Při této teplotě pryskyřice změkla tak, že vzorek bylo možno opakovaně snadno deformovat bez porušení. Po ochlazení zůstal v deformovaném stavu. Svědčí to o tom, že polymer má charakter termoplastu; příčné zesítění je minimální v důsledku chyby ve složení pryskyřičného systému, neboť zvýšenou teplotou nedocházelo k zvětšování stupně zesítění a tedy zvyšování fyzikálních vlastností polymeru.

7.4 Složení nezpolymerované pryskyřice Patix 225

Jak již bylo uvedeno, nebylo možno získat vzorek nezpolymerované pryskyřice, ze které byla vyrobena původní podlahovina, ani její opravy. Byly proto použity k získání informativního názoru o nezpolymerované pryskyřici výsledky rozboru čerstvé pryskyřice Patix 225, získané 8. 1. 1981 od výrobce

podobných podlahovin n.p. Priemstav Bratislava /viz znalecký posudek Z 86/211/81 /.

Vzorky byly metanolyzovány a metodou plynové chromatografie stanoveny jednotlivé komponenty /kap. 7.2.2.1/. V nehydrolyzovaném vzorku byl stanoven styren. Výsledek rozboru nespolymerované pryskyřice ve srovnání se složením podle výrobního reglementu je následující:

	vzorek	reglement
styren	17,4%	27,95%
kys. fumarová	17,2%	13,9%
kys. maleinová	20,8%	0
kys.ftalová	6,8%	20,76%
dietylenglykol	21,7%	13,57%
propylenglykol	0,9%	14,72%
zbytek /nehydrolyzovatelný/	15,0%	9,09%

Zbytek představují netěkavé látky, které unikly stanovení plynové chromatografie. Jsou to především plniva /10%/, dále to mohou být nečistoty v surovinách, polyadukty vzniklé při polykondenzaci apod.

Ze složení pryskyřice, především směsi látek, jež jsou schopny polymerace, vyplývá, že chemická struktura a charakter zesítění musí být naprosto odlišné od směsi podle reglementu. Z toho plyne nejenom změna mechanických vlastností, ale

především odlišná /snížená/ odolnost polymeru chemickým vlivům včetně vody. Protože pryskyřice, ze které byla provedena podlahovina, má naproti tomu prokazatelně vysoké množství kyseliny ftalové, nelze tento vzorek pryskyřice pro srovnání zcela použít. Svědčí však o tom, že stejnorodost jednotlivých výrobních šarží Patixu 225 je značně nízká; to pak nepřímo vyvolává podezření na častou vadu pryskyřice v důsledku chybné výroby.

Lze poznamenat, že při nedostatku styrenu ve směsi je zesítění nedostatečné. S rostoucím množstvím styrenu roste i množství zreagované fumarové pryskyřice při polymeraci. Kyselina maleinová reaguje hůře než fumarová a k jejímu zesítění nedojde ani při dostatku styrenu. S klesajícím obsahem styrenu se značně snižuje odolnost polymeru vodným prostředím. Naopak při velkém nadbytku styrenu je směs náchylná k oxidaci.

Menší obsah propylenglykolu než dietylenglykolu vede k systému s menší pevností /větší tvárností/ a s menší chemickou odolností. Stejný účinek má i zvýšený obsah maleinové kyseliny. Přítomnost maleinové kyseliny svědčí o tom, že nedošlo jen ke změnám poměru komponent, ale i ke změně reakčních podmínek při přípravě polyesteru. Za správných reakčních podmínek /teplota, čas/ musí přejít nejméně 90% maleinové kyseliny na fumarovou. Na přesmyk maleinové kyseliny na fumarovou má vliv nejen pracovní teplota při polyesterifikaci, ale

ale i použití glykol. Nejlépe dochází k přesmyku při použití propylenglykolu, nejhůře při použití dietylenglykolu.

Při pomalu vedené polykondenzaci dojde k tomu, že se vytvářejí nejdříve řetězce z reaktivnějších složek /kyselina ftalová s dietylenglykolem v Patixu 211/ a teprve později, po přesmyku nenasycené kyseliny /zdržované ještě přítomností dietylenglykolu/, k růstu řetězců převážně ze zbylých složek. Tím dochází k vytváření silně nehomogenních řetězců, jež jsou relativně snadno chemicky napadnutelné.

U Patixu 224 je možné, že díky přítomnému propylenglykolu dochází i při nedokonalém vedení polykondenzace k tvorbě homogennějších řetězců, s vystřídanými molekulami kyseliny ftalové a fumarové mezi glykolem.

V daném případě lze shrnout tyto indicie svědčící o chybách technologie přípravy pryskyřice:
- velké množství DEG a kyseliny ftalové v extraktu
- malé množství DEG a kyseliny ftalové v nerozpustném zbytku
- malé množství PG vzhledem k DEG
- přítomnost kyseliny maleinové v extraktu
- termoplastický charakter vytvrzené pryskyřice

7.5 Sumarizace nalezených skutečností

Shrnutím získaných poznatků lze mít za prokázané, že
- podkladní beton je značně provlhčen, když obsahuje 25 - 64 l/m^2 volné vody nadrovnovážnou vlhkost

- vlhkost betonu může být jednak primární, tj. vnesená do systému mokrým výrobním procesem a nedostatečně vysušena, nebo s větší pravděpodobností převážně sekundární, vnesená do podlahy provozem /nedostatečným zastřešením a vnikáním dešťových srážek do betonu, chybným řešením vodotěsné izolace u okrajů a vnikáním vody z okolního terénu atd./

- převážně pozitivním teplotním spádem v podlahovém systému je vlhkost odtlačována od podlahoviny ke spodnímu povrchu betonu a až do úplného nasycení celé vrstvy podkladního betonu nebude mít na podlahovinu bezprostřední negativní vliv /nebude docházet k hydrolyze ve větším rozsahu/

- pryskyřice Ratix 225 použitá pro výrobu podlahoviny vykazuje řadu odchylek od složení /a tím i vlastností/ předepsaného technologickým reglementem výroboe.

- došlo k inhibici polymerace a tím vytvoření podmínek pro následné rozkladné chemické pochody.

- došlo k oxidaci styrenu v nezpolymerované pryskyřici, vzniku řady rozkladných produktů, nedostatečnému zesíťění polyesterového duroplastu a negativnímu fyzikálnímu působení těchto produktů na strukturu vytvořeného plastbetonu /měknutí, zvětšování objemu atd./.

P o s u d e k

8. Podlahovina

Technologický předpis pro výrobu podlahoviny Betoplast /TP n.p. Armabeton/, podle kterého údajně byla podlahovina prováděna, neobsahuje takové nedostatky, které by mohly způsobit poruchy podobného druhu, jako se objevily na předmětné stavbě. Složení jednotlivých složek je v podstatě správné, povolené rozmezí některých složek /iniciačního systému/ předpokládá vysokou kvalifikaci a zkušenost provádějících pracovníků.

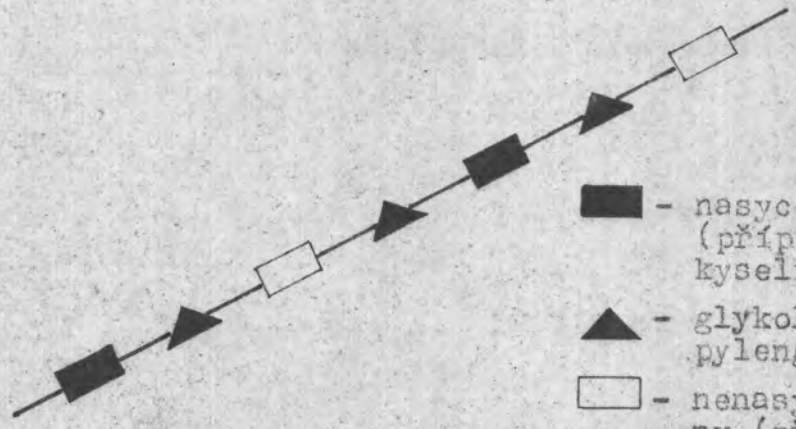
Podlahovina sama je při správném provedení pro daný provoz vyhovující a za normálních podmínek má vysokou životnost.

Požadavky na podklad, obsažené v TP, zahrnují všechny nezbytné parametry: rovnost, pevnost, čistotu, suchost a zábranu proti pronikání vlhkosti k podlahovině odspodu. Difusní odpor podlahoviny je velký /více než 700 torr . m^2 . h/g/, tedy podlahovina je prakticky zcela paro- a vodonepropustná a pronikání jakékoli vlhkosti k rubu podlahoviny pod tlakem je třeba zabránit. Transport vlhkosti kromě kapilárních sil je závislý jednak na množství transportovatelné /volné/ vody v systému, jednak na teplotním spádu, který transport vlhkosti přednostně usměrňuje. Není-li ovšem provedena v systému vodo- a paronepropustná izolace nebo je provedena nedokonale, stává se přirozeně součástí celého systému i podloží.

Při správném průběhu polymerační reakce dochází postupně k zesítění polyesterových řetězců /obr. 5a/ příčnými vazbami mezi fumarovou kyselinou přes styren /obr. 5b, 5c/.

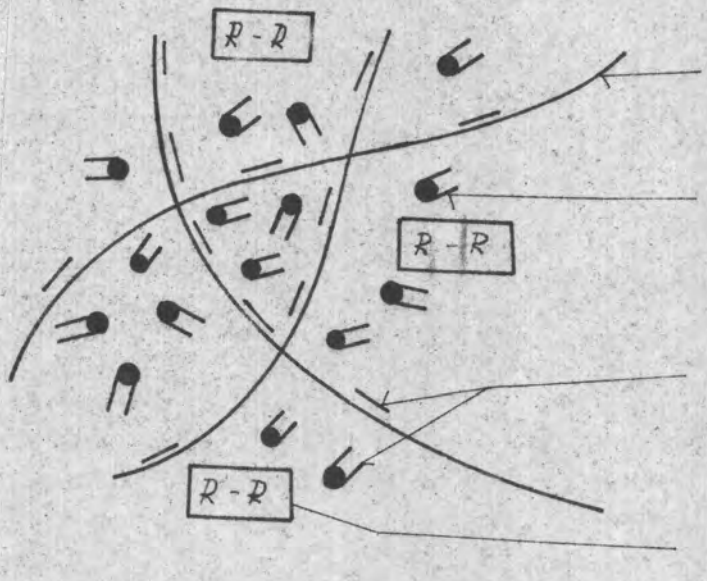
Při nedostatečném nebo pomalém vytvrzení dochází působením kyslíku k oxidaci části styrenu /obr. 6a/ a k tzv. falešnému tuhnutí. Vzniká nejdříve polymerní styrenperoxid, který se později /obvykle po položení povrchové vrstvy/ rozkládá na benzaldehyd, formaldehyd, fenyletylenglykol, acetofenon a další látky, které samy jsou novými inhibitory polymerační reakce. Jev je nevratný, u systému poškozeného oxidací nelze již žádným dostupným způsobem obnovit polymeraci polyesterové pryskyřice správným směrem, vznik příčných vazeb a vytvoření pevného polymeru. Nelze to provést u zbytku staré /původní/ pryskyřice v systému, ale ani u případně nové pryskyřice, do soustavy dodatečně vnášené /injektáží, impregnací/. Polymeraci nelze vyvolat ani vnášením nové iniciační směsi do systému.

V nálezu bylo jednoznačně prokázáno, že ke znehodnocení pojiva nosné vrstvy došlo působením vzdušného kyslíku na nevytvrzenou pryskyřici. Oxidace styrenu je podmíněna inhibicí polymerace. Kyslík potřebuje ke svému působení čas, který poskytuje vytvrzovací doba pryskyřice. Čím je delší tím výrazněji se vliv kyslíku projeví. Transport kyslíku do směsi zprostředkuje vedle chybného míšení především voda v surovinách. Voda významným způsobem zpomaluje vytvrzování /i když mu sama nebrání/. Ke zpomalení vytvrzení mohou přispět inhibitory přítomné případně v soustavě /nevhodná plniva, pigmenty atd./, nesprávná



- nasycené dikarbonové kyseliny (příp. jejich anhydridy), např. kyselina ftalová a adipová
- glykoly, nejčastěji 1,2-propylenglykol a etylenglykol
- nenasycené dikarbonové kyseliny (příp. jejich anhydridy), např. kyselina fumarová, maleinová a pod.

Obr. 5 a Řetězec nenasyceného polyesteru



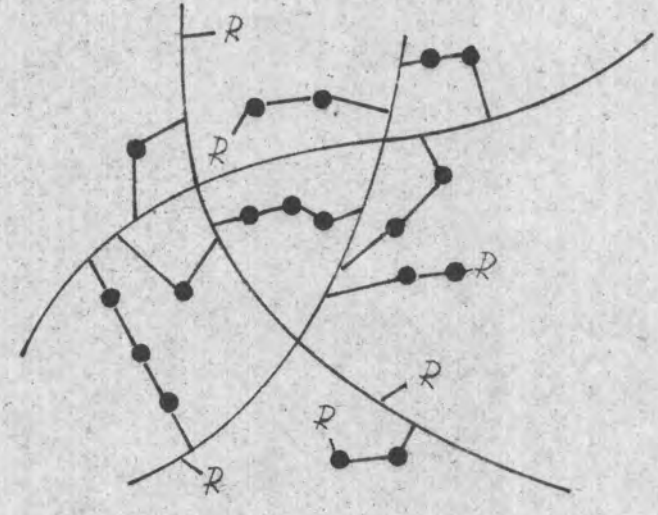
nenasycený polyester (viz schema na obr. 5 a)

monomerní ředidlo (styren), obsahující dvojnou vazbu schopnou polymerace

reakce schopné dvojné vazby

tužidlo (peroxid) - rozpadá se při zvýšené teplotě nebo po přidání urychlovače

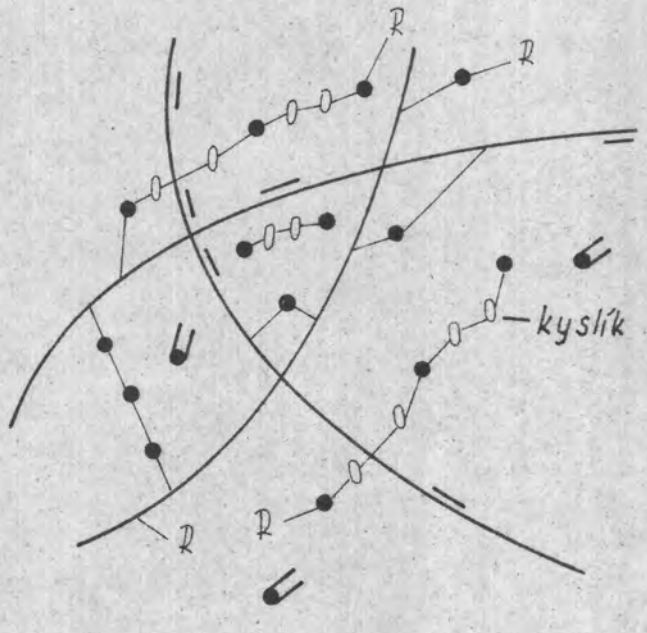
Obr. 5 b Polyesterová pryskyřice po smíšení složek



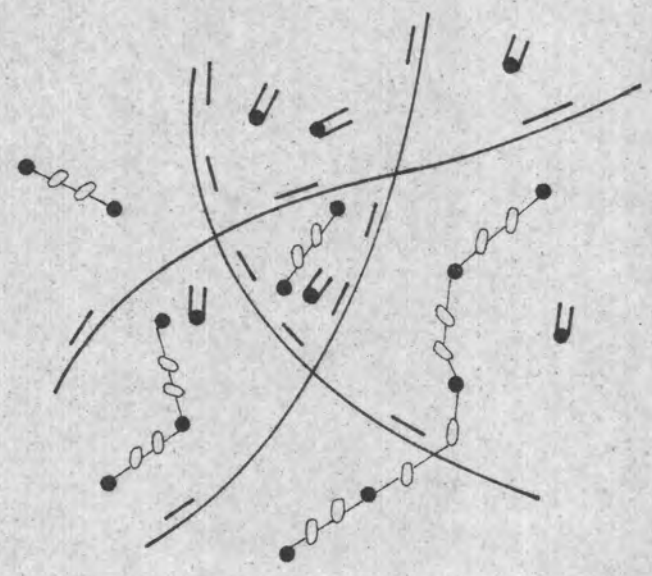
Uvolňující se energie tužidla rozštěpuje dvojné vazby, vytváří se spoje styrenových řetězců polyesterifikací nenasycené dikarbonové kyseliny (např. kyseliny fumarové) a polyalkoholu (propylenglykolu, etylenglykolu) a vzniká třídimensionální spojení polyesterových řetězců; tím dochází k vytvrzení pryskyřice.

Obr. 5 c Vytvrzená polyesterová pryskyřice

Obr. 5 Schema regulárního vzniku polyesterového polymeru



Obr. 6 a Nedokonale vytvrzená polyesterová pryskyřice



Obr. 6 b Zcela inhibovaná a zoxidovaná (neztvrdlá) polyesterová pryskyřice

Obr. 6 Schema nereguláního vzniku polyesterového polymeru

Vhodný tužící systém: pro teploty pod 15°C : tužidlo-benzoylperoxid
urychlovač-aminy

pro teploty nad 15°C : tužidlo-ketonperoxi
urychlovač-organické kobaltové sole

technologie výroby /míšení, zpracování/ nebo nesprávné dávkování složek /iniciátoru, urychlovače/. Ke zpomalení vytvrzování dojde také při nevhodných surovinách /pryskyřice, iniciační systém/. V daném případě příčin inhibice tvrdnutí je zřejmě více a budou podle výsledků nálezu postupně zmíněny.

Po reakci se vzdušným kyslíkem vzniklé oxidační zplodiny způsobují vedle zabránění vzniku řádného polymeru též botnání nižších polymerů /oligomerů/, zvětšování objemu, případně změkčení povrchové vrstvy.

9. Suroviny k výrobě podlahoviny

Národní podnik Stavoindustria používá pro výrobu polyesterových podlahovin sice technologické podmínky n.p. Armabeton, avšak nahrazuje předepsané suroviny jinými. Namísto směsi pryskyřice ChS Polyester 104 a ChS Polyester 200 /jež obě jsou čisté pryskyřice a pro různé vrstvy podlahoviny jsou v různém poměru/ používá směsnou polyesterovou pryskyřici, upravenou výrobcem přísadami /plnivem, parafinem, pigmentem/ pro samorozlévací podlahovinu Patix 225. Tato pryskyřice se dosti značně liší svým chemickým složením od výše uvedených pryskyřic podle TP Armabeton. Jde zejména o nahrazení etylenglykolu propylenglykolem, adipové kyseliny ftalovou a poměr tvrdé a měkké složky /u ChS Polyesteru maximálně 8 : 2, u Patixu 1 : 1/.

Při správném složení Patixu 225 jde v podstatě o směs dvou typů nenasycených polyesterových pryskyřic Patix 211 a Patix 324 v molárním poměru 1 : 1 a plnivových přísad. Patix 211 jsou cca

2 díly nenasyceného polyesteru dietylenglykolmaleinátového typu, rozpuštěné v jednom dílu reaktivního monomeru styrenu. Patix 324 jsou cca 2 díly nenasyceného polyesteru propylenglykolmaleinátového typu, rozpuštěné v jednom dílu styrenu. Vytvrzování těchto pryskyřic spočívá v radikálové kopolymeraci dvojných vazeb obou jejich složek, iniciované nejčastěji ketonperoxidy v kombinaci s kovovými mýdly jako urychlovači.

Namísto TP Armabeton předepsaného iniciátoru P VI /50% roztok metylcyklohexanonperoxidu/ je používán výrobcem Patixu dodávaný iniciátor P V /80% roztok metylcyklohexanonperoxidu/, s dvojnásobným obsahem aktivního kyslíku. Vzhledem k vysokému obsahu peroxidu je méně stálý a tudíž náročnější na skladovací podmínky.

Namísto TP Armabeton předepsaného urychlovače P I/40 /40% roztok kobaltnaftenátu/ je používán výrobcem Patixu dodávaný urychlovač III /roztok kobaltoktoátu/.

Technologický reglement výrobce Patixu PCHZ Žilina umožňuje poměrně značnou nejednotnost jednotlivých šarží, což např. je dáno velkým povoleným rozptylem viskozity. Reakční předepsané teploty jsou poměrně nízké, nezajišťující vždy úplnou konverzi maleinové na fumarovou kyselinu. Skutečnost o značné nejednotnosti jednotlivých dodávek Patixu a velké rozdílnosti od reglementem stanoveného složení byl již několikrát prokázán a výsledky rozborů jsou uvedeny v nálezu. Rovněž příměsové přídavky, zejména pak mletý vápenec mohou mít na kvalitu a životnost i vy-

tvrzené pryskyřice značný vliv. Je dokonce možné, že za přítomnosti vody v podlahovině přítomný mletý vápenec urychluje hydrolytický proces. Také přítomnost parafinu může nepříznivě ovlivňovat soudržnost vrstev a soudržnost s plnivem/ve shodě s nálezem konstatovanou snadnou oddělitelností jednotlivých vrstev podlaloviny/.

Z uvedeného lze mít za prokázané, že plastbetonová podlahovina z Patixu 225 je náchylnější k různým chybám při její přípravě a vyžaduje použití zcela bezchybných surovin, aby mohlo být dosaženo obdobného výsledku jako s pryskyřicemi ChS Polyester 104 a 200, postupuje-li se podle technologických podmínek n.p. Armabeton.

10. Podlahový systém jako celek

Podlahový systém je nutno chápat jako celek, žádnou z vrstev nelze posuzovat pouze odděleně od ostatních. Vliv na chování podlahového systému má kromě běžných vlastností /únosnost, bezesparost/ difúzní propustnost, stupeň vodního nasycení, teplotní gradient a vzájemná interakce jednotlivých částí /včetně podlaží/.

10.1 Stupně vodního nasycení

V daných teplotních podmínkách lze uvažovat rovnovážnou vlhkost betonu hodnotou 4%. Množství nadbytečné vody podle odebraných vzorků bylo uvedeno v nálezu: činí 25–65 l/m^2 půdorysné plochy.

Při předpokládaném vodním součiniteli 0,6 a množství cementu 400 kg/m^3 je množství vody vnesené výrobním postupem průměrně 30 l/m^2; na hydrataci se spotřebuje cca 10 l/m^2, takže v systému zbývá 20 l/m^2. Z toho cca 11 l/m^2 připadá na rovnovážnou vlhkost a zbylých 9 l/m^2 by mělo být vysušením odstraněno. Zkušenost ukazuje, že kropením hutného betonu při ošetřování se vnesená vlhkost zhruba udržuje na stejné úrovni, příp. se zvyšuje až do mezního možného nasycení.

Výměna vlhkosti mezi systémem a okolím je v izotermických podmínkách /kdy teplota systému a okolí se neliší/ dána vlhkostním gradientem na rozhraní; u systému převažuje odchod vlhkosti, systém je vysušován. Vysušování trvá dlouho, měsíce až roky, v závislosti na vlhkostních a teplotních podmínkách okolí. Protože pokládání podlahoviny bylo prováděno až více než 1 rok po uložení betonové podlahy, lze odhadnout, že odchod vlhkosti z podlahy byl dostatečný, aby obsah volné vody v ní nepřesahoval cca 10 l/m^2.

Protože v provozních podmínkách je prakticky po celý rok v podlaze pozitivní teplotní spád, je případná vlhkost v podložce usměrňována k jejímu spodnímu líci, tj. k izolační vrstvě pod betonem. To bylo prokázáno i skutečností, že povrchové vrstvy betonu /cca 3–4 cm/ pod podlahovinou obsahují jen malé množství vlhkosti nadrovnovážnou vlhkost.

Zjištěné velké množství vlhkosti v betonu svědčí jednoznačně o tom, že buď byla vnášena vlhkost od položení betonu až do pokládání podlahoviny shora, např. netěsnostmi zastřešení,

a k vysušení vlastně nedocházelo, nebo vlhkost byla vnesena /anebo je vnášena/ do systému zdola, netěsnostmi nebo vadným uspořádáním vodotěsné izolace, ze zemní vlhkosti. Dobře vytvrzená penetrační a spojovací vrstva polyesteru na betonu svědčí o tom, že alespoň povrch betonu byl při kladení podlahoviny suchý a nedošlo na něm k inhibici polymerace pryskyřice obsaženou vlhkostí. Spolu s překvapivě vysokými hodnotami zjištěné vlhkosti vede uvedená skutečnost spíše k tomu, že vlhkost v převážné míře se do betonu dostala až později /nebo postupně/ zdola.

Uvedené skutečnosti dohromady jsou dostatečným důkazem, že hydrolýza pojiva podlahoviny působením vody v podkladovém betonu /obohacené vyplavenými alkalickými ionty/ je nepravděpodobná. Pokud k hydrolýze došlo /a chemické obory uvádějí že ano/, potom příčinou musela být vlhkost vnesená do plastbetonu např. vlhkým pískem. Na druhé straně nelze vyloučit, že při pokračování prosycování betonu vnější /zemní/ vlhkostí může dojít ke stavu, kdy tato vlhkost počne na podlahovinu hydrolyticky působit /když k podlahovině může proniknout bez ohledu na teplotní spád při dostatečném nasycení minimálně kapilárními silami/.

Z uvedeného lze mít za prokázané, že nebyly splněny technické podmínky pro použitou nepropustnou podlahovinu, když před položením nebyl podklad dostatečně vysušen nebo nebylo zabráněno pronikání vlhkosti od podkladu k podlahovině. Rovněž lze mít za prokázané, že použité suroviny /nejspíše písek/ obsahovaly již při mísení nedovolené množství vlhkosti.

11. Chemické působení

V nálezu bylo prokázáno, že došlo k alkalické hydrolýze zpolymerované /nebo částečně zpolymerované/ polyesterové pryskyřice v podlahovině v nosné vrstvě. K hydrolýze přitom nemůže dojít /ani v případě pryskyřice vadného složení/ bez přítomnosti dostatečného množství vody.

Protože byla vyloučena hydrolýza vodou z podlažky, musela hydrolýzu umožnit voda přítomná v systému. Hydrolýzu způsobují v daném případě zřejmě vápenaté soli přítomné ve formě plniva, které váží rozkladné produkty a tím posunují reakční rovnováhu ve prospěch hydrolýzy. Na první pohled se zdá, že není možné, aby voda obstarala reakční styk uhličitanu vápenatého s pryskyřicí, neboť jeho rozpustnost ve vodě je malá, asi 12 mg na 1 litr. Dochází zde však k jevu, který je u vápenatých solí v přírodě velmi rozšířený. Voda v sobě rozpouští kysličník uhličitý ze vzduchu a takto nasycená kysličníkem uhličitým reaguje s uhličitanem vápenatým za vzniku kyselého uhličitanu vápenatého, který je ve vodě rozpustný a může být transportován k pryskyřici. Není sice alkalickou reakci, takže nemůže přímo způsobit hydrolýzu, ale může vázat kyseliny vzniklé z polyesteru působením vody, čímž se porušuje chemická rovnováha mezi polyesterem a vodou. Dochází tu vlastně k pomalé hydrolytické reakci katalyzované přítomností kovových iontů. Reakcí kyselého uhličitanu vápenatého s organickou kyselinou se uvolní kysličník uhličitý, který reaguje s dalším uhličitanem vápenatým za vzniku kyselého uhličitanu vápenatého. Tento mechanismus je pozoruhodný tím, že z jedné molekuly kyselého uhličitanu vápenatého vzniknou dvě molekuly kysličníku uhličitého, které reak-

ci s uhličitanem vápenatým dají dvě molekuly kyselého uhličitanu vápenatého, čímž stoupá koncentrace vápenatých solí v roztoku. Jelikož vše probíhá v uzavřeném systému podlahy, nemůže přesýtek kysličníku uhličitého uniknout, ale rozpouští se pod tlakem, ve vodě uzavřené v pórech. Rozklad končí až vyčerpáním zásob volné vody. Tím lze uspokojivě vysvětlit hydrolýzu i bez přítomnosti silných alkálií.

Sotnění povrchové vrstvy ve vodě bylo zjištěno velmi malé. Tím vznik hydrolytické reakce v této vrstvě je nepravděpodobný. To, že nebyla zjištěna hydrolýza ve spojovací vrstvě a penetraci, podporuje horní vysvětlení o hydrolýze v důsledku vody přítomné v nosné vrstvě.

Termoplastický charakter použité pryskyřice /podle chování vrchní vrstvy za tepla/ znesvědčuje tom, že polymerace neprobíhala podle předpokladu, ale přednostně byly vytvořeny pouze lineární řetězce, bez dokonalého příčného zesítění. Příčinu toho je třeba především hledat ve vadné pryskyřici.

Velmi zevrubný rozbor pryskyřice, zejména z hlediska jejího složení, ukázal na řadu jejich nedostatků.
Především byla prokázána nehomogenita složení polyesteru. Místo jednotného typu kombinovaných molekul převažují v polymeru molekuly dvou rozdílných typů:

- nasycený nebo jen málo nenasycený polyester /typu Patix 211/,
- nenasycený polyester /typu Patix 324/ s minimálním množstvím modifikující kyseliny.

Výsledky hydrogenace /7.2.2.5, 7.2.2.6 / ukázaly, že v nerozpustné části polymeru převládá nenasycená část polyesteru obsahující převážně fumarovou kyselinu, styren a propylenglykol. V rozpustné části naproti tomu převládají estery dietylenglykolu a kyseliny ftalové. Teoreticky by měl polymer obsahovat 15,4% DEG a 23,6% kyseliny ftalové. V extrahovaném podílu je tato hodnota vyšší /30,0 resp. 54%/, u nerozpustného podílu je tato hodnota podstatně nižší /3,6 resp. 0,6%/.

Z uvedeného lze mít proto za prokázané, že při výrobě pryskyřice /zejména Patixu 211/ namísto jen jediného kombinovaného polyesteru vznikly dva odlišné typy. To má přirozeně za následek nejen významnou změnu fyzikálních vlastností /pevnost, odolnost teplu atd./ vytvrzeného polyesteru /z hlediska požadavků na podlahovinu vesměs zhoršení/, ale i změnu reaktivity směsi /rychlost tuhnutí, exotermní teplo atd./ a konečně i výraznou změnu chemických vlastností, zejména snížení chemické odolnosti pryskyřice a její větší citlivost k různým vnějším vlivům.

Rozborem extraktu byla též zjištěna maleinová kyselina vedle kyseliny fumarové v poměru 1:2, ačkoli minimálně 90% maleinové kyseliny má přejít při výrobě na fumarovou. To svědčí o tom, že polyesterifikace pryskyřice neproběhla správně. V té souvislosti by bylo možno vysvětlit i jisté množství DEG a kyseliny ftalové v extraktu, i když podle jiných indicií vznikly převážně hydrolýzou. To, že bylo přítomno v extraktu

16% všech do soustavy vnesených nenasycených kyselin, ukazuje na nedostatečnou iniciaci polymerace. Protože výrobce podlahoviny používá předpisu n.p. Armabeton s iniciátorem dodávaným PCHZ Žilina /zhruba s dvojnásobným obsahem volného kyslíku/, mělo být iniciátoru ve směsi značný přebytek. V té souvislosti to ukazuje na to, že nedostatečnost iniciace mohla být způsobena jen použitím nekvalitního /např. rozloženého/ peroxidu.

Všechny analýzy rovněž ukázaly, že poměr DBO k PO je nadměrný; i když se uváží pevnější vazby PO, přece poměr /v nejlepším případě zjištěný 7 : 1/ je nedměrný vyžadovanému poměru 0,92:1.

Jednoznačně bylo rozbory prokázáno, že došlo k oxidaci styrenu. Protože k tomu může dojít pouze při prodloužení vytvrzovací doby, je prokázaný vliv nekvalitního iniciátoru potvrzen. Současně, s uvážením proběhlé hydrolýzy /podmíněné přítomností vody ve směsi/ lze mít za prokázané, že k další inhibici polymerace došlo vlivem vlhkosti vnesené do směsi při mísení /např. vlhkým pískem/. Voda současně funguje jako výborný nosič vzdušného kyslíku, který kromě toho může být okludován na zrnech písku nebo vnášen do směsi nevhodným způsobem mísení /provzdušňováním/.

11. Projekt

Projekt neobsahuje žádné podrobné ustanovení o vysušení celého podlahového systému před pokládáním podlahoviny. Pod be-

tonovou podlahou byla navržena nepropustná izolace, ukončená horizontálně v líci obvodového zdiva, tedy pod okolním terénem. To umožňuje velku snadný průnik vlhkosti z okolí po izolaci do podlahového systému. Popsanými rozbory bylo takové pronikání vlhkosti /příp. pronikání poškozenou izolací/ do systému jednoznačně prokázáno. Všechna ukončení podlahoviny u volných okrajů /např. oken/, dilatačních nebo přiznaných pracovních spar atd., mají být řešena zvláštním detailem: podlahovinu je třeba ukončit úhelníkovým profilem, pevně zakotveným do podkladového betonu, s horní hranou ramene obráceného k plastbetonu na úrovni budoucí podlahy. Důkladné zaplnění prostory pod ramenem úhelníku plastbetonem zajistí, že nedojde k typickým okrajovým poruchám - zdvihání okrajů.

Ke zdvihání okrajů /porušením soudržnosti s betonem při dokonale provedeném plastbetonu nebo porušením soudržnosti povrchové vrstvy s plastbetonem při špatném provedení/ dochází především proto, že u každého okraje maximální hodnota horizontálního smykového napětí je několikanásobně vyšší než průměrná.

Každý obdobný systém si přináší již při svém vytváření /polymeraci/ značné průměrné napětí /smrštěním/; dojde-li v některých místech k dalším značným namáháním /např. při velkých teplotních rozdílech v důsledku rozdílných součinitelů teplotní roztažnosti podlahoviny a podkladu nebo velkým mechanickým namáháním, rázy apod./, může být průměrná pevnost v soudržnosti s betonem snadno překročena. Vertikálně nesymetrické uspořádání

podlahoviny v důsledku tzv. kompozitního působení vyvolá její zakřivení a vyvozuje na spáru namáhání prostým tahem. Po překročení pevnosti v soudržnosti, pokud není plastbetonová vrstva mechanicky kotvena /např. úhelníky/, dojde přirozeně k skokovitému zdvihání a při dalším mechanickém namáhání k porušení trhlinami /odlamováním konců/. Tento proces pokračuje ze stejných důvodů stále dále /rozšiřování poruchových míst u okrajů/.

13. Prognosa dalšího vývoje a způsob nápravy

Protože z několika příčin došlo k poruše vytvrzování plastbetonu a ke vzniku rozkladných produktů a nastávají podmínky a příčiny jiných v celém podlahovém systému nezměněny, lze očekávat další rust /rozšiřování/ poruch i na místa dosud nezasažená a zvětšování dosavadních poruch při jakékoli vnější příčině, která vyvolá zvýšení napětí v podlahovině.

Navíc je možno očekávat v čase zvyšování vlhkosti podkladního betonu a tím vytvoření podmínek další hydrolýzy vnější vodou obohacenou v penetrovaném solení z betonu /nejdříve spojovací a penetrační vrstvy, pak plastbetonu/ a rozpad podlahoviny.

Primární snahou musí být zabránění průniku vlhkosti do podlahového systému. Pokud se prokáže, že vlhkost vniká po horizontální izolaci z vnějšku, nebude rekonstrukční opatření obtížné /nastavení a vytažení izolace vertikálně nad terén, vy-

budování spádových, dosti širokých betonových chodníků kolem budovy/. Pokud vlhkost vniká do systému poruchami izolace, rekonstrukční opatření budou značně obtížnější, ne-li nemožná bez dlouhodobého přerušení provozu /odstranění betonu, provedení nové izolace, položení nového betonu, vysušení a položení podlahoviny, příp. zvýšení úrovně o novou izolační vrstvu a nový podkladní beton v tloušťce min. 5 cm/.

Pokud bude zabráněno vnikání vlhkosti do podlahového systému, je možno počítat s provedením nového polyesterového plastbetonu po stržení staré podlahoviny a důkladném očištění povrchu /zejména od všech polymerací inhibujících zbytků, např. rozkladných produktů oxidace/ za předpokladu, že bude přesně zachován technologický předpis n.p. Armabeton a budou použity vhodné a přezkoušené suroviny.

Aby se předešlo možné hydrolýze polyesterové pryskyřice vlivem vlhkosti z podkladu, lze uvažovat i s položením jiného podkladového systému:

- při zachování bezespárosti povrchu např. epoxidového plastbetonu z čisté kvalitní pryskyřice /v žádném případě s epoxidů ředěných tzv. reaktivním ředidlem styrenem/ s dodržováním všech technologických a konstrukčních zásad /dokonale očištěný povrch betonu, ukončení do úhelníků atd./.
- bez zachování bezespárosti povrchu např. položením keramické, teracové apod. dlažby do cementové malty na očištěný povrch betonu. Při této alternativě podstatně vyšší propustnost vodním parám umožní odvětrávání vniklé vlhkosti bez zjevných škodlivých účinků na podlahovinu.

Z á v ě r

1. Příčin porušení plastbetonové podlahoviny z pryskyřice Patix 221 v objektu [redacted] je několik a nelze dnes přesně a jednoznačně stanovit, které je primární resp. hlavní. Příčiny jsou tyto /v rovnocenném měřítku/:

   - vadná polyesterová pryskyřice, u níž nedošlo k úplné esterifikaci a esterifikace proběhla jinak, než je reglementem na její výrobu vyžadováno,
   - byl použit nekvalitní iniciátor
   - došlo k technologickým chybám při přípravě plastbetonu, zejména vnesení vlhkosti do směsi, čímž došlo jednak k částečné hydrolýze, jednak k oxidaci styrenu a vzniku rozkladných produktů, dílo poškozujících podlahovinu /oxidace i hydrolýza jsou podmíněny do značné míry předchozími body/.

2. V důsledku chybně navržené nebo provedené izolace proti vodě dochází k silnému promíšení podkladového betonu, které dosud sice nemělo přímý vliv na poruchy /alespoň ne v převážné míře/, avšak je potenciálním nebezpečím do budoucna /a to v různé míře pro každou nepropustnou podlahovinu/.

3. K poruchám přispívá, že bylo pro výrobu podlahovin použito jiných surovin než předepisuje použitý technologický předpis.

Dalšímu výskytu poruch je možno zabránit pouze jedinou cestou: odstraněním chemicky narušeného plastbetonu, očištěním betonové podložky a položením nové kvalitní podlahoviny přesně podle předepsaných technologických pravidel. Přitom je třeba trvale zabránit nebo podstatně zmírnit pronikání vlhkosti do podkladového betonu.

Richard A. Bareš

Znalecká doložka:

Znalecký posudek jsem podal jako znalec jmenovaný rozhodnutím ministra spravedlnosti ze dne 11. 10. 1967 č. j. ZT 108/67 pro základní obor s t a v e b n i c t v í, pro odvětví staveb obytných, průmyslových a zemědělských a stavebního materiálu.

Znalecký úkon je zapsán pod poř. čís. 98/87 znaleckého deníku.

Znalečné a náhradu nákladů (náhradu mzdy) účtuji podle předpisů likvidace na základě dokladů čís. 11/98/07