

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI
PEDAGOGICKÁ FAKULTA**

Katedra technické a informační výchovy

Bakalářská práce

Matematika a základy technických věd a informačních technologií

Polymery a jejich uplatnění při výrobě dětských hraček

Olomouc 2018

Vedoucí bakalářské práce:

RNDr. Miroslav Janů, PhD.

Vypracovala:

Bc. Kristýna Stávková

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracovala samostatně a uvedla všechny použité literární a odborné zdroje a dodržovala zásady vědecké etiky.

Olomouci dne 26. března 2018

Kristýna Stávková

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu bakalářské práce, RNDr. Miroslavu Janů, PhD, který bedlivě dohlížel na mé počínání, za odborné vedení práce, cenné rady a věcné připomínky.

OBSAH

1	ÚVOD.....	7
2	CÍL PRÁCE	8
3	LITERÁRNÍ PŘEHLED	9
3.1	Polymery používané v hračkářském odvětví.....	9
3.1.1	Polyethylen PE.....	9
3.1.2	Polypropylen.....	10
3.1.3	Polyvinylchlorid.....	11
3.1.4	Polykarbonát (PC).....	12
3.1.5	Akrylonitril – butadien – styrenový kopolymer (ABS).....	14
3.2	Podstata polymerů a jejich rozdělení.....	14
3.3	Plasty	15
3.4	Elastomery	17
3.5	Příprava polymerů	18
3.6	Přísady polymerů	19
3.7	Struktura polymerů	21
3.7.1	Submolekulární struktura.....	21
3.7.2	Molekulární struktura	21
3.7.3	Nadmolekulární struktura řetězce	24
3.7.4	Mechanické vlastnosti.....	28
3.8	Studie zabývající se Emisí monoaromatických uhlovodíků z malých polymerních hraček	32
3.9	Studie zabývající se stanovením ftalátů a migrovaných částí plastifikovaných polymerních hraček a výrobků.....	33
3.10	Legislativa	35

3.10.1	Aktuální změna směrnice 2009/48/ES o bezpečnosti hraček – omezení obsahu toxických látek	38
3.11	D-testy	39
3.11.1	Test škodlivých látek pro děti 2015	39
4	Závěr	42
5	Použitá literatura	43
6	Seznam obrázků	50
7	Seznam tabulek	51
8	Seznam vzorců	52

1 ÚVOD

Polymery jsou představitelé přírodních nebo syntetických látek. Polymerace je chemický proces, při kterém se většinou malá jednoduchá molekula (monomer), mnohonásobně spojuje v řetězec a dojde tak ke vzniku obrovské molekuly, tzv. makromolekuly.

Jsou zajímavé svojí chemickou strukturou, jež umožňuje neobvyklou variabilitu vlastností i struktur výchozích látek.

Syntetické polymery byly vyvinuty v 1. polovině 20. století a umožnily tak vývoj plastikářského průmyslu, výroby syntetických vláken, gumárenství, průmyslu obalů a fólií, průmyslu nátěrových hmot a kompozitních materiálů.

Polymery nachází značné uplatnění v hračkářském průmyslu. Nejčastěji se při výrobě hraček uplatňují druhy plastů, jako je polypropylen (PP), polyethylen s nízkou nebo vysokou hustotou (LDPE nebo HDPE), polystyren (PS), polyamid (PA) a kopolymer akrylonitril-butadien- (ABS).

Konečný výrobek je často vyroben z jediného typu polymeru, ale může se jednat o produkt složený z různých typů polymerů a přísad pro zlepšení estetických a funkčních výhod.

2 CÍL PRÁCE

Cílem práce bylo nastudovat a sepsat literární rešerši, jež se zabývá polymery. U těchto materiálů bylo cílem zaměřit se na jejich rozdělení, strukturu a vlastnosti a s tím související i chování polymerů za podmínek standardních, i ovlivněných např. změnou teploty a času.

Stěžejní částí bakalářské práce bylo zaměřit se na využití polymerů v hračkářském odvětví a to především z materiálového a technologického hlediska.

3 LITERÁRNÍ PŘEHLED

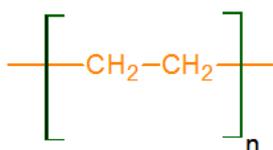
3.1 Polymery používané v hračkářském odvětví

Jako základní látky v dětské výrobě hraček se používají různé druhy plastů, jako je polypropylen (PP), polyetylen s nízkou nebo vysokou hustotou (LDPE nebo HDPE), polystyren (PS), polyamid (PA) a kopolymer akrylonitril-butadien- (ABS).

(MÁRC, 2015)

Konečný výrobek, který je již dětskou hračkou, je velmi často vyroben z jediného typu polymeru. Avšak, může se jednat o produkt složený z různých typů polymerů a přísad pro zlepšení estetických a funkčních výhod, například plnidla, barviva a plastifikátory.

3.1.1 Polyethylen PE



Vzorec 1. Molekulární vzorec PE (BŘÍŽĎALA, 2018)

Jedná se o nejběžnější polymer, nejdůležitější termoplast a vyrábí se polymerací ethyleny. Jeho celková roční produkce činí okolo 80 milionů tun. Má semikrystalický a houževnatý charakter a používá se pro technické výrobky a spotřební zboží, jako jsou izolační pláště kabelů, potrubí pro zavlažovací systémy v zemědělství. Polyethylen disponuje schopností odolávat zásadám, kyselinám, i rozpouštědlům. Jeho pevnost v tahu dosahuje až 35 MPa a teplota použitelnosti sahá až do 75°C. Hlavními druhy polyethyleny jsou polyethylen s nízkou hustotou (LDPE) a polyethylen s vysokou hustotou (HDPE). LDPE vzniká ve vysokotlakých reaktorech, zatímco HDPE se vyrábí za nízkého tlaku.

Polyethylen se vyrábí polymerací ethyleny. Jejich výhodou je nízká cena a lehká zpracovatelnost, dobré elektroizolační vlastnosti, chemická odolnost. (MLEZIVA, J., 2000)

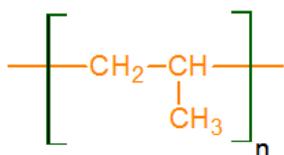
Typ	Zkratka	Hustota (g/cm ³)
PE s velmi nízkou hustotou	ULDPE (Ultra - Low density)	0,888-0,915
PE s nízkou hustotou	LDPE (Low Density)	0,910-0,955
Lineární PE nízkou hustotou	LLDPE (Linear Low Density)	0,918-0,955
PE se střední hustotou	MDPE (Medium Density)	0,925-0,940
PE s vysokou hustotou	HDPE (High Density)	0,941-0,954
PE s vysokou molekulovou hmotností	HMW-HDPE (High Molecular Weight HDPE)	0,944-0,954 MH = 200000-500000
PE s ultravysokou molekulovou hmotností	UHMW-HDPE (Ultra-High Molecular Weight HDPE)	0,955-0,957 MH=3000000-6000000

Tab. 1 Třídění PE podle hustoty (MLEZIVA, J., 2000)

Dále mezi výhodné charakteristiky PE řadíme vláčnost i tuhost při nízkých teplotách, průhlednost tenkých fólií, nízká propustnost vodních par a především zdravotní nezávadnost. Naopak existují faktory, jež omezují jejich použitelnost z mnoha důvodů; nízkého bodu měknutí, sklonem k oxidaci a k prasknutí napětím (u nízkomolekulárních typů).

PE se vyznačuje nízkou pevností v tahu, vysokou propustností plynů a hořlavostí, také nízkou odolností proti poškrábání a voskovitým vzhledem (MLEZIVA, J., 2000)

3.1.2 Polypropylen



Vzorec 2. Molekulární vzorec PP (BŘÍŽĎALA, 2018)

Polypropylen je představitelem polymeru s mnohostranným využitím, především díky jeho úpravě.

Dle struktury může být polypropylen rozlišován jako izotaktický, syndiotaktický a ataktický. (BĚHÁLEK, 2014)

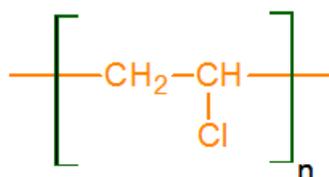
Vlastnost	Izoaktický	Syndiotaktický	Ataktický
Hustota [g/cm ³]	0,92 - 0,94	0,8 - 0,91	0,85 - 0,9
Bod tání [°C]	165	135	-
Rozpustnost v uhlovodíku při 20°C	Nerozpouští se	Střední	Vysoká
Pevnost	Vysoká	Střední	Velmi vysoká

Tab. 2 Fyzikální vlastnosti druhů polypropylenů (MLEZIVA, J., 2000)

Polypropylen je z hlediska vlastností velmi obdobný jako HDPE, avšak v určitých ohledech se poněkud liší. Především nižší hustotou a vyšším bodem měknutí, výbornou odolností vůči vroucí vodě a vyšší pevností v tahu a tlaku. Dále značně vyšší tvrdostí a odolností proti oděru a také svou křehkostí při teplotách pod 0°C. Liší se rovněž nižší propustností pro plyny a poměrně menší životností, zejména na povětrnosti.

Je ideálním polymerem pro produkty, u nichž je žádána značná tuhost, mechanická pevnost a elektroizolační vlastnosti (např. přístrojové desky automobilů, dále součásti hraček, domácích spotřebičů aj.)

3.1.3 Polyvinylchlorid



Vzorec 3. Molekulární vzorec PP (BŘÍŽĎALA, 2018)

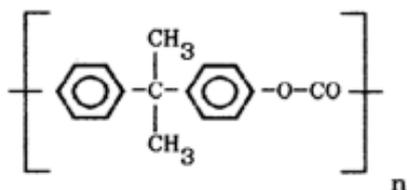
V praxi se používá jako neměkčený, tvrdý typ (PVC-U), měkčený (PVC-P), zesíťený (PVC-UX) a chlorovaný (PVC-C).

Jedná se o amorfní termoplast (prostorové uspořádání chloru proti hlavnímu řetězci je tedy více méně nepravidelné). Vlivem polárních atomů chloru je lehce navlhavý, viz tab. 19 a jeho dielektrické vlastnosti jsou ve srovnání s polyethylenem horší. Chemická odolnost s polyethylenem (PE) je srovnatelná, zhoršuje se však přidávkem změkčovadel. Neodolává chlorovaným rozpouštědlům. Vzhledem k teplotě zesíťení ($T_g = 85\text{ °C}$) je za běžných teplot pevný, tuhý a křehký s malou rázovou houževnatostí a malým sklonem ke krípu. Dlouhodobě odolává teplotě 65 °C (krátkodobě 75 °C). Tyto vlastnosti jsou ale opět zhoršovány přidávkem změkčovadel. Vlivem atomů chloru je samozhášivý. Bez stabilizace neodolává UV záření.

Důležitým problémem je jeho tepelná stabilizace, neboť jej musíme zpracovávat při teplotách kolem 180 °C , které se blíží teplotě rozkladu ($190 \div 200\text{ °C}$), při které dochází k uvolňování chlorovodíku. (BĚHÁLEK, 2014)

3.1.4 Polykarbonát (PC)

Obecně se jedná o polyestery uhličitě kyseliny a dihydroxyloučenin. Avšak, v užším měřítku se pod tímto názvem rozumějí estery uhličitě kyseliny a aromatických symetrických dihydroxyloučenin, jež obsahují dvě fenolická jádra. Jádra jsou spojena můstkem, který je odvozen od alkyly, atomu kyslíku, či síry. Z hlediska vlastností jsou polykarbonáty, jehož základ tvoří 2,2 – bis (4 – hydroxyfenyl) propan, známé pod označením dian či Bisfenol A. (DUCHÁČEK, 2006)

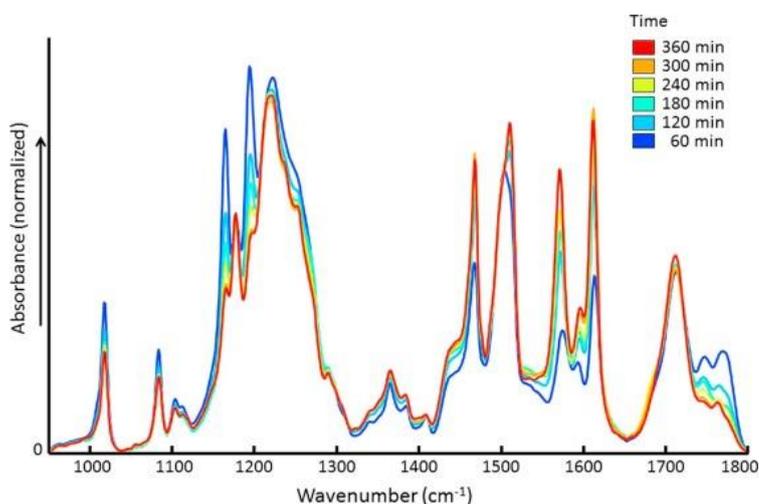


Vzorec 4. Vzorec PC (DUCHÁČEK, 2005)

Disponují řadou vlastností, jež nebylo dosud dosaženo u žádného jiného typu ze skupiny termoplastů. Mají vynikající dielektrické a mechanické vlastnosti, konstantní při širokém rozmezí teplot od $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jsou minimálně nasákavé, povětrnostně odolné a transparentní. Jsou snadno zpracovatelné a vyrábějí se přeesterifikací a přímou fosfogenací. (DUCHÁČEK, 2006)

Ve studii European Polymer Journal byla studována reakce polykarbonátu s oktadecylaminem v pevné fázi pomocí infračervené spektroskopie a 2D korelační analýzy. Infračervené spektrum po 20 minutách reakční doby ukazuje tvorbu urethanu jako mezifázového spojovacího činidla mezi polykarbonátem a oktadecylaminem. Navíc bisfenol-A, který byl také původně vytvořen, naznačuje degradaci polykarbonátu.

Tato studie ukazuje, že povrchová modifikace polykarbonátu s oktadecylaminem vyžaduje velmi krátkou reakční dobu, aby se zajistilo optimalizované mezifázové spojení a aby se minimalizovala degradace materiálů. (ZIEGLER, 2018)

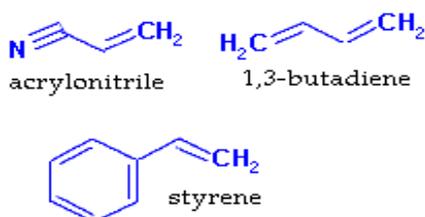


Obr. 1 Časově rozlišené IR spektra vzorků směsí PC-ODA (ZIEGLER, 2018)

3.1.5 Akrylonitril – butadien – styrenový kopolymer (ABS)

Jedná se o houževnatý, pružný a lehce lisováním a vytlačováním zpracovatelný termoplast. Z hlediska optického je obvykle zakalený, některé druhy mohou být transparentní. Využívá se k produkci široké palety výrobků od drobných uzávěrů až po dětské hračky, především celosvětově známé kostky LEGO.

ABS je kopolymerem tří monomerů - akrylonitrilu, 1,3 butadienu a styrenu:



Obr. 2 Vzorec akrylonitrilu, 1,3- butadienu a styrenu [cit. 2018-04-10]

Ve výsledném kopolymeru se obsah jednotlivých monomerů pohybuje v rozmezí 40 – 60 % styrenu, 15 – 35 % akrylonitrilu a 5 – 30 % butadienu.

Odolnost ABS vůči povětrnosti je omezená, avšak, lze ji podstatně zlepšit vhodnými aditivy. ABS je poměrně dobře odolný vůči chemikáliím, odolává účinkům vody, anorganických solí, zásadám a slabým kyselinám. Některé organické chlorované rozpouštědla a určité estery, aldehydy a ketony však mohou ABS napadat.

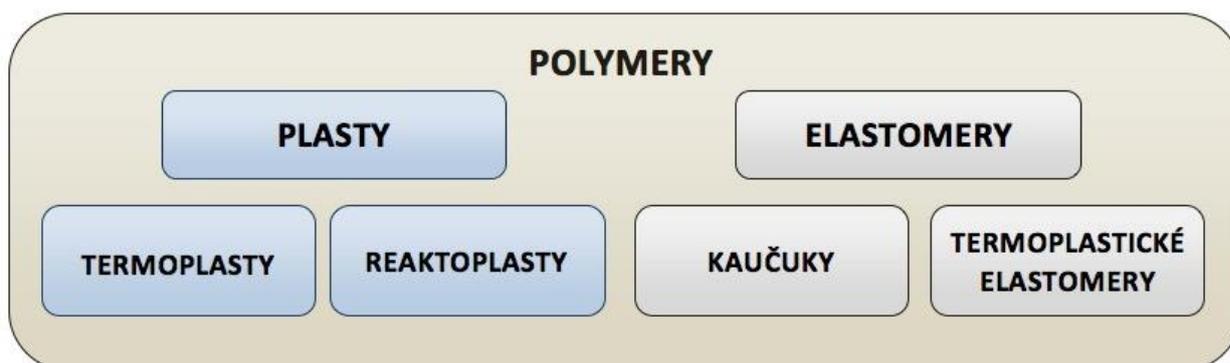
3.2 Podstata polymerů a jejich rozdělení

Polymery jsou chemické látky, z hlediska vlastností velice rozmanité. Jejich molekuly obsahují v největší míře atomy kyslíku, vodíku a uhlíku, také dusíku, chlóru a jiných prvků. V dané fázi zpracování se polymery vyskytují v kapalném stavu, jež umožňuje uvést je do formy odpovídající tvaru budoucího výrobku. Avšak, výsledný produkt prakticky slouží již v tuhém stavu (DUCHÁČEK, 2006)

Podstatou polymerů je makromolekulární látka přírodního nebo syntetického původu, která je tvarovatelná za působení teploty T a tlaku p . V jejich makromolekulách

se jako článek řetězu mnohokrát opakuje základní monomerní jednotka. Základním prvkem řetězce je atom uhlíku. Uhlíkové atomy mají schopnost vzájemně se vázat a vytvářet dlouhé řetězce. (LENFELD, P, 2010)

Polymery lze rozdělit podle několika kritérií. Základními skupinami polymerů činí plasty a elastomery.



Obr. 3 Základní rozdělení polymerů (BĚHÁLEK, 2014)

3.3 Plasty

Jedná se o polymery, u nichž způsobuje vnější namáhání deformace nevratného charakteru. Za standardních podmínek disponují většinou tvrdostí, často i křehkostí.

Plasty v širším pojetí zahrnují materiály, jež zastupují především polymery (organické makromolekulární látky). Plasty jsou dnes velmi používané technické materiály. Jejich využití je obsáhlé, v mnohém nahradily tradiční technické materiály. Díky svým výhodným vlastnostem se uplatňují ve všech odvětvích výroby. (BABYRÁDOVÁ, H., 2005)

Mimo látek polymerní povahy zahrnují dále plasty aditiva, přičemž jejichž cílem je specifická, částečná rekonstrukce vlastností. Na základě jejich charakteru při zahřívání je rozdělujeme na termoplasty a reaktoplasty.

- **Termoplasty** jsou polymery s lineárními řetězci., jež při zahřívání zpravidla měknou, tedy přechází do stavu plastického, který lze tvářet. Zahřátím nad teplotu tání přechází do stavu taveniny a zpětným ochlazením docílíme přechodu

opět do stavu tuhého. Během zahřívání chemická reakce neprobíhá a v průběhu zpracování se nikterak nepřemění jejich chemická struktura. Materiál je vystaven různým změnám a ty mají pouze fyzikální charakter, proces tuhnutí a měknutí je zpravidla vratný.

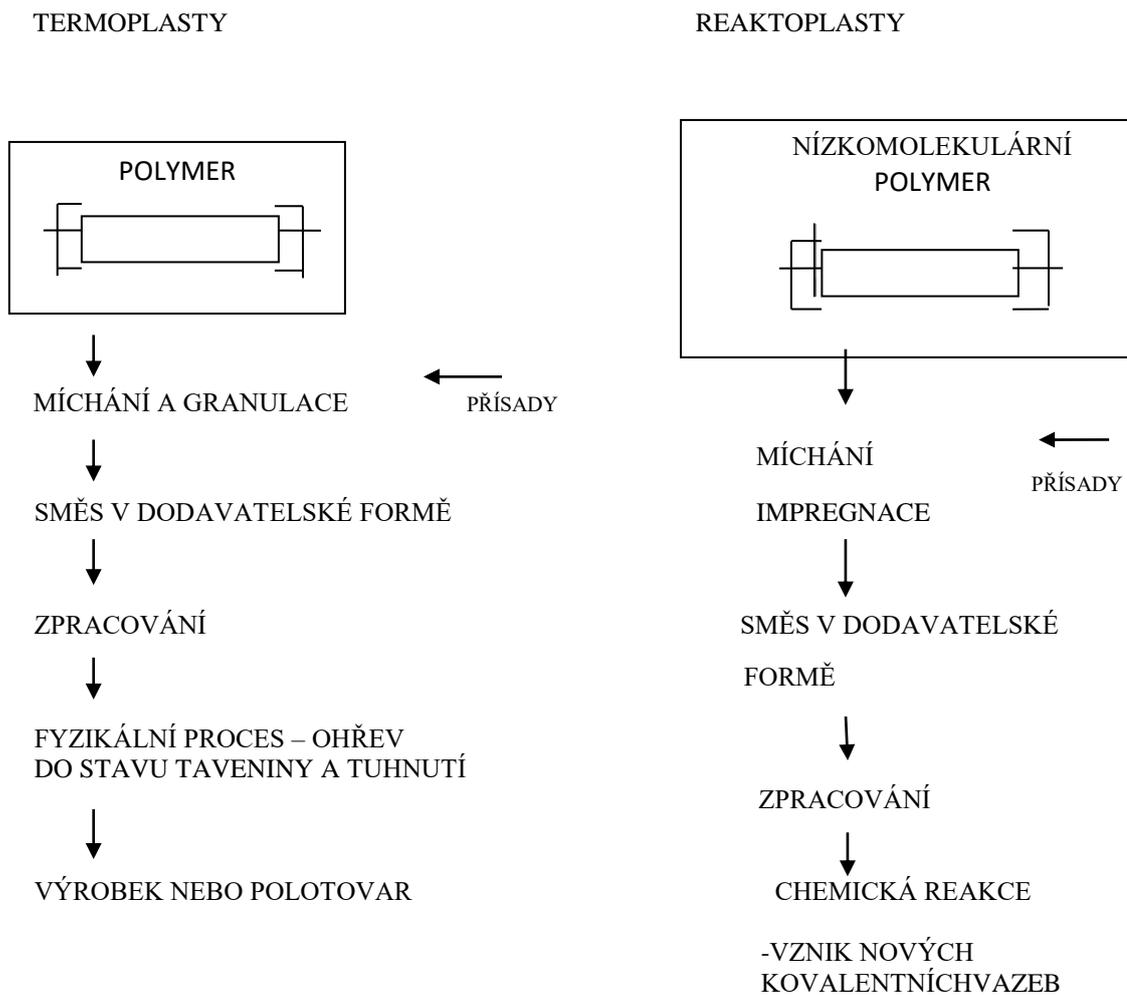
Termoplasty se mohou vyskytovat ve dvou formách, amorfních i semikrystalických. Nejpoužívanějšími zástupci termoplastů jsou polyetylen (PE), dále polypropylen (PP), polystyren (PS), polyvinylchlorid (PVC), polymethyl-methakrylát (PMMA), polyoxymethylen (POM) apod. (DILLINGER J., 2007)

- **Reaktoplasty** zahrnují materiály tavitelné a tvarovatelné jen jistou dobu po zahřátí. Během dalšího zahřívání však dochází ke změně chemického charakteru. Molekuly se stávají nerozpustné a netavitelné od momentu, co sesíťují a tato chemická reakce se nazývá **vytvrzování**. Jedná se to nevratný proces, přičemž vytvrzený materiál nelze znovu svařovat, tvarovat ani převést do taveniny. Reaktoplast je amorfní polymer a produkty z reaktoplastů jsou známé značnou chemickou a tepelnou odolností, tuhostí a tvrdostí.

Reaktoplasty nemohou být krystalické, jelikož příčné vazby nedovolují těsné uložení řetězců. Husté příčné zesíťování se nazývá vytvrzování. Díky pryskyřičnému vzhledu základní nevytvrzené složky se nazývají také jako pryskyřice (např. *fenol-formaldehydová pryskyřice* (PF), *epoxidová pryskyřice* (EP), *polyesterová pryskyřice* (UP) apod.) (KREBS J., 2006)



Obr. 4 Příklady termoplastů a reaktoplastů (BĚHÁLEK, 2014)



Obr. 5 Schéma zpracování termoplastů a reaktoplastů (PTÁČEK, 2002)

3.4 Elastomery

Elastomery jsou velice podobné reaktoplastům, z hlediska jejich stavby. Mají však velmi malý počet chemických vazeb. Tvoří značně elastický materiál, jež dosahuje nízké tuhosti. (KREBS, 2006)

Za běžných podmínek lze malou silou dosáhnout deformace bez porušení, přičemž je deformace obvykle vratná. Typickým zástupcem elastomerů jsou kaučuky. Z kaučuku se vulkanizací (nejčastěji sírou) produkují pryže – značně pružný materiál, trvalé

deformaci odolný. Pryž je charakterizována chemickými vazbami mezi makromolekulami, jež vytváří uzly prostorové sítě.

- **Termoplastické elastomery** (TPE) mají obdobné vlastnosti jako pryže a jejich *struktura je vyplněna měkkými a tvrdými segmenty*.

Měkké segmenty tvoří elastomery, tvrdé segmenty termoplasty, jež vytváří síťové uzly. Termoplastické elastomery jsou zesíťované struktury a zvyšováním teploty přechází tekutého stavu. (BĚHÁLEK, 2014)

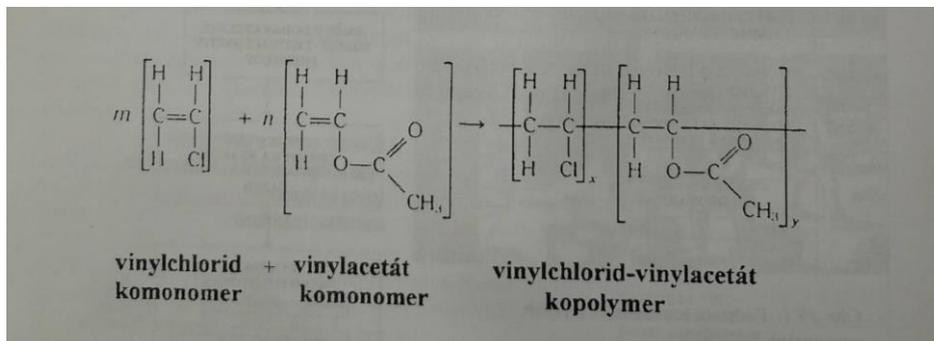
Nejvýznamnější rozdíl mezi TPE a pryžemi je v rozdílu vlastností uzlů sítě, jež se nachází u pryží chemické povahy. Oproti tomu TPE jsou povahy fyzikální a tvoří je obvykle jisté množství termoplastických nemísitelných segmentů rozprostřených ve spojitě elastomerní fázi. Výhodou TPE je možnost vstřikování na prostých strojích určených pro termoplasty a rovněž možnost jejich zpětovného zpracování. (DUCHÁČEK, 1997)

- **Kaučuky (pryže)** označujeme polymery, jež lze řídkým zesíťováním přenést na elastomer neboli pryž. Je charakterizována tzv. příčnými vazbami mezi polymerními řetězci, jež tvoří uzly prostorové sítě. Kaučuky mohou být přírodní, či syntetické, přičemž surovinovou základnu činí ropa. Proces síťování je označován jako vulkanizace a ta je nejběžnější sírou při teplotách (140 - 160) °C. (DUCHÁČEK, 1997)

3.5 Příprava polymerů

Syntetické polymery se vyvíjejí z nízkomolekulárních sloučenin polymerací. Rozlišují se polymerace kondenzační a adiční. Adiční polymerace se děje opakovaným adičním procesem, jež je iniciován například přítomností volných radikálů. Dvojná vazba je reaktivním místem v molekule monomerů a monomer reaguje s rostoucím radikálem. Během adiční polymerace nedochází ke vzniku vedlejších molekulárních látek. (PTÁČEK, 2002)

Molekuly polymerů, jež se skládají z více druhů monomerních látek, se nazývají kopolymery.



Obr. 6 Schéma kopolymerace (PTÁČEK, 2002)

3.6 Přísady polymerů

Vzhledem k různorodosti nároků kladených na výrobky z polymerů prakticky nepřichází v úvahu používání samotných, čistých polymerů, ale jen upravených dalšími látkami - přísadami, které spolu s polymery tvoří polymerní směsi.

(DUCHÁČEK, 2005)

- Stabilizátory

Účelem stabilizátorů je stabilizace vlastností na původních hodnotách v průběhu zpracování, skladování a uplatnění. Mezi základní přísady se řadí stabilizátory, barvicí činidla, změkčovadla, plnidla a činidla síťovací. Dle účelu použití rozeznávají se stabilizátory tepelné, radiační, světelné, biologické, antioxidanty, aj. (PTÁČEK, 2002)

- Změkčovadla

Jedná se o organické kapaliny vyznačující se vysokým bodem varu. Zlepšují ohebnost, houževnatost a rovněž tekutost taveniny, avšak na úkor dalších mechanických vlastností polymeru, například mez pevnosti. Principem účinku změkčovadel na polymery je navýšení vnitřní pohyblivosti makromolekul, následně jejich oddálení a dále pokles sil mezi nimi. (BĚHÁLEK, 2014)

- Barviva

Dodávají plastům požadovaný odstín. Jedná se o pigmenty anorganického nebo organického původu. Organická barviva jsou na rozdíl od anorganických sloučenin v polymeru rozpustná a zachovávají tím jeho průhlednost (BĚHÁLEK, 2014).

Barvicí činidla upravují estetické vlastnosti produktu a rozdělují se na rozpustná a nerozpustná.



Obr. 7 Vzorník organických barev (BĚHÁLEK, 2014)

- Plniva

Zahrnují látky anorganického či organického původu. Používají se jako plnivo částicové ve formě prášku nebo menších částic či jako vlákna rozmatité délky. Zajišťují zlepšení mechanických vlastností, určitých fyzikálních vlastností, či zlevnění plastu.

(BĚHÁLEK, 2014)

Plniva, jež vylepšují mechanické vlastnosti, především modul pružnosti, houževnatost a pevnost se nazývají vytužující materiály a rozdělují se na částicová a vláknová. Za částicové vytužující materiály považujeme například saze a uhlíčan vápenatý a do vláknitých vytužujících materiálů řadíme zejména skleněná a uhlíková. Z fyzikálních vlastností dokážou plniva zlepšit rovněž fyzikální vlastnosti jako je např. elektrická vodivost přísadou kovových prášků nebo elektrovedných sazí (PTÁČEK, 2014).

- Maziva

Usnadňují zpracování polymerů, avšak rovněž zlepšují také důležité vlastnosti výrobků, například vzhled, světelnou a tepelnou stabilitu nebo odolnost vůči povětrnostním podmínkám. Maziva s vnějším účinkem (látky slabě rozpustné v polymerech) vytváří na povrchu polymeru vrstvu, jež usnadní vyjmutí produktu z formy. Maziva s vnitřním účinkem, jež jsou v polymeru dobře rozpustná, zpravidla snižují viskozitu taveniny a umožňují snadnější jeho zpracovatelnost. (BĚHÁLEK, 2014)

Sítovací činidla slouží zejména k vytvrzení syntetické pryskyřice. Mezi další významná aditiva se řadí antistatická činidla, retardéry hoření, nadouvadla, kompatibilizátory, aj. Směs polymeru s aditivou je pro další zpracování na výrobek nebo polotovar dodáván obvykle ve formě lisovacího prášku nebo granulátu. (PTÁČEK, 2002).

3.7 Struktura polymerů

Struktura polymerů se rozděluje do tří úrovní a to: submolekulární struktura plastů, molekulární struktura, jež popisuje vázání uhlíkových atomů a vytváření řetězců a nemolekulární, která popisuje stupeň uspořádání makromolekul. (LENFELD, P. 2011)

3.7.1 Submolekulární struktura

Souvisí s opakující se konstituční jednotkou polymerního řetězce a tvoří chemickou strukturu polymeru. Základní charakteristiky představují druhy atomů a vazeb, jejich rozmístění, dále velikost a rozmístění substituentů na bočních skupinách (uhlíkových atomech). (PTÁČEK, 2002)

3.7.2 Molekulární struktura

Představuje uspořádání makromolekul dle velikosti a její distribuce, hustoty, větvení sítě a vzájemného uspořádání. Makromolekulární řetězce polymerů pak mohou být lineární, rozvětvené nebo sesítované. (DUCHÁČEK, 2006)



Obr. 8 Schematické znázornění makromolekul lineárního (a), rozvětveného (b) a sesíťovaného (c) polymeru (DUCHÁČEK, 2006)

3.7.2.1 Velikost makromolekul

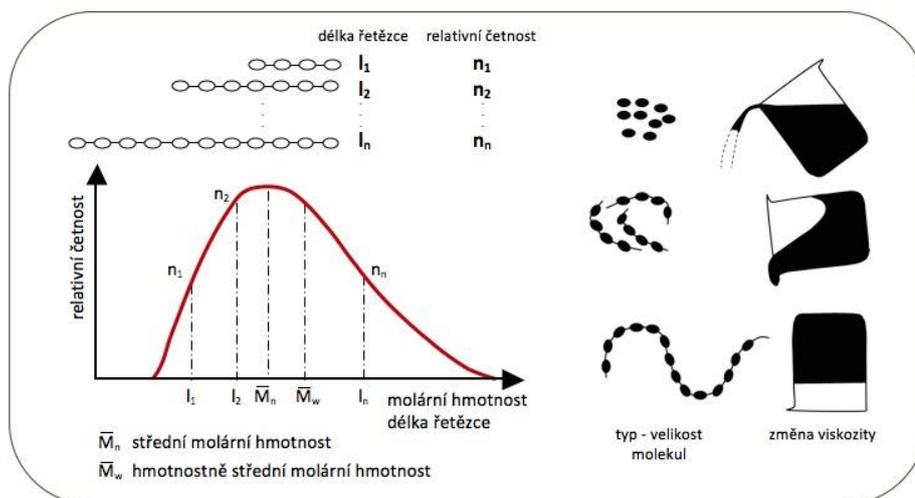
Jednou z nejvýznamnějších molekulárních charakteristik představuje délka makromolekul, jelikož výrazně ovlivňuje zpracovatelské vlastnosti polymerů.

K dosažení požadovaných fyzikálních a mechanických vlastností polymeru musí se polymerační reakce monomeru uskutečnit tak, aby molekuly dosáhly minimální velikosti. (PTÁČEK, 2002)

Velikost makromolekuly je závislá na jejím polymeračním stupni. Avšak nelze předpokládat, že všechny makromolekuly mají shodný polymerační stupeň, neboť se jedná o jejich směs. Obecně platí, že s delším řetězcem (vyšším polymeračním stupněm) se stává polymer pevnějším, zvyšuje se jeho odolnost vůči rozpouštědlům a roste jeho teplota měknutí. (BŘÍŽDALA, 2018)

Velikost makromolekul se vyjadřuje kvantitativně molární hmotností. Oproti nízkomolekulárním sloučeninám nemají polymery jednotnou molární hmotnost (velikost molekul). Vzniklý polymer může mít při polymeraci různé zastoupení molekul určité velikosti, jež je charakterizováno distribuční křivkou molární hmotnosti.

Materiály s vysokým obsahem nízkomolekulárního podílu se dobře zpracovávají z taveniny, avšak disponují nízkými hodnotami vrubové houževnatosti. Pro polymery, jež se vyznačují úzkou, distribuční křivkou a jednotnější velikostí molekul platí rovněž jednotnější mechanické i fyzikální vlastnosti. Oproti tomu materiály s vysokým obsahem podílu vysokomolekulárního jsou zpracovatelné obtížněji. To je dáno vysokou viskozitou taveniny. Některé ani nelze zpracovat vstřikováním a je potřeba je slinovat z prášku, avšak jsou vysoce odolné vůči namáhání rázem. (PTÁČEK, 2002)



Obr. 9 Distribuční křivka polymeru (vlevo) a vliv velikosti makromolekul na jeho viskozitu (vpravo)

3.7.2.2 Tvar makromolekul

Jsou rozlišovány makromolekuly lineární, rozvětvené nebo propojené do souvislé trojrozměrné struktury, tedy síťované.

Lineární makromolekuly se tvoří propojováním monomerních jednotek, jež mají dvě funkční skupiny. U více funkčních monomerů zpravidla vznikají síťované či rozvětvené makromolekuly. Funkční skupiny mohou lehce vzniknout např. rozštěpením jedné vazby. (PTÁČEK, 2002)

Na základním řetězci rozvětvených makromolekul jsou vázány krátké postranní substituenty a zhoršují jejich pohyblivost. Rozvětvením makromolekul dochází k jejich vzájemnému oddálení. To je příčinou poklesu sil mezi makromolekulami a tím i zhoršení mechanické tvrdosti, pevnosti, modulu pružnosti a jiných užitných vlastností polymeru.

Sesíťované makromolekuly se vytváří z lineárních makromolekul, kdy se spojují sousední řetězce příčnými chemickými vazbami na různých místech. Zesíťováním dochází k omezení pohyblivosti makromolekul jako celku. Zmíněné polymery ztrácí tavitelnost,

rozpuštnost, zhoršuje jejich houževnatost a naopak se stupňuje tvrdost, teplotní odolnost a modul pružnosti. Výsledné vlastnosti jsou závislé na hustotě zesílení.

Sesíťovaná struktura může vzniknout zpravidla během polyreakce, podobně jako u reaktoplastů, či záměrně vytvořením příčných vazeb síťováním, atd. (PTÁČEK, 2002)

LINEÁRNÍ	ROZVĚTVENÉ	SESÍŤOVANÉ
<ul style="list-style-type: none"> ▪ vyšší hustota materiálu ▪ vyšší pevnost ▪ vyšší modul pružnosti ▪ nižší tažnost ▪ vyšší teplotní odolnost ▪ dobrá tekutost taveniny ▪ snadná krystalizace 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ nižší hustota materiálu ▪ nižší pevnost ▪ nižší modul pružnosti ▪ vyšší tažnost ▪ nižší teplotní odolnost ▪ nižší tekutost taveniny ▪ nižší schopnost krystalizace 	<p><i>Vlastnosti závisí na hustotě sítě. S vyšší hustotou sítě se materiál vyznačuje zpravidla:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ vysokou pevností ▪ vysokým modulem pružnosti ▪ vysokou teplotní odolností ▪ velmi nízkou tažností

Obr. 10 Vlastnosti polymerů v závislosti na tvaru makromolekul (BĚHÁLEK, 2014)

3.7.3 Nadmolekulární struktura řetězce

Jedná se o vzájemné uspořádání makromolekul a rovněž útvarů, které vznikly při agregaci jejich většího množství. Mezi základní charakteristiky patří druh elementární krystalové buňky, šířka lamelárních krystalů, velikost sférolitů, krystalinita a stupeň orientace. Díky pravidelnosti geometrického uspořádání makromolekulárních řetězců v tuhé fázi lze rozlišit uspořádaný stav krystalický a neuspořádaný stav amorfní, ale existuje také semikrystalický stav. (ŠVORČÍK, 2015)

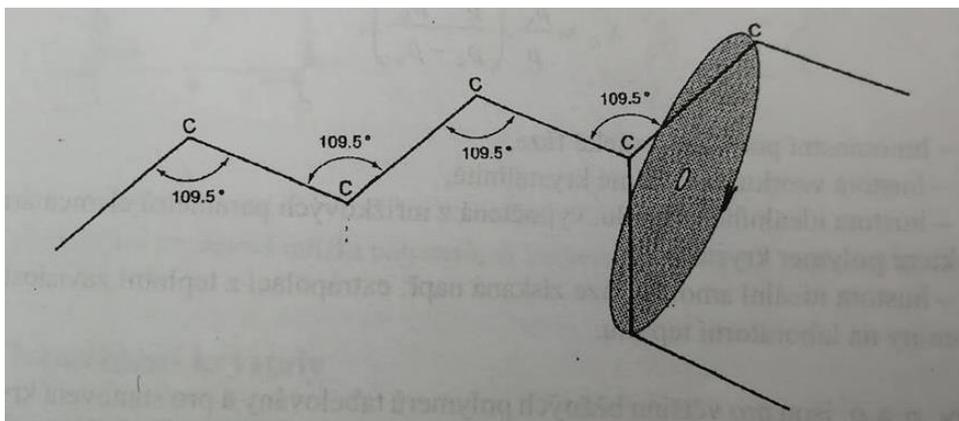


Obr. 11 Nadmolekulární struktura amorfních plastů a) globula b) uspořádání globul c) svazek

3.7.3.1 Ohebnost řetězce

Makromolekulární řetězce se mohou uspořádat do vyšších útvarů za předpokladu, že disponují schopností nabývat různých tvarů. Polymerní řetězce mají různý stupeň tuhosti a jejich geometrie mění v závislosti na struktuře konstitučních jednotek, které se opakují a dále na pravidelnosti jejich uspořádání v makromolekule. Polohy, jež zaujímají jednotlivé části molekul, se nazývají konformace. Makromolekuly usilují o zaujetí poloh, jež jsou adekvátní minimální volné energii systému. Z toho hlediska je nejpravděpodobnější konformace nahodilého klubka. Vlivem vnějších sil a tepelné energie se pozice skupin atomů mění a molekulární řetězce se seskupují do nových pozic. (PTÁČEK, 2002)

Řetězce rotací nabývají různých konformací kolem jednoduchých vazeb. Důležitou roli hrají atomy nebo skupiny atomů vázány na atomy uhlíku, či jiných prvků, jež tvoří páteř řetězce a okolo jejichž jednoduchých vazeb se realizuje rotace. Segment makromolekuly může být u geometricky jednoduchých konstitučních jednotek tvořen jen dvěma sousedními atomy uhlíku (jsou – li poutány jednoduchou vazbou kovalentní). Avšak u polymerů, jež mají v páteři řetězce odlišné atomy než uhlík, může molekulární segment dosahovat větší délky. (PTÁČEK, 2002)



Obr. 12 Rotace molekulárního segmentu okolo jednoduché vazby okolo jednoduché vazby uhlík – uhlík (PTÁČEK, 2002)

3.7.3.2 Krystalinita

Polymery se liší různou schopností krystalizace. Je – li polymer schopný krystalizovat, pak nekystalizuje v celém svém objemu, ale jistý podíl vždy zůstává ve stavu neuspořádaném, amorfním. Takové polymery se řadí k semikrystalickým látkám.

Podstatnou strukturní charakteristiku tvoří podíl krystalické fáze (krystalinita). Metody stanovení krystalinity se zakládají na rozdílných fyzikálních projevech amorfní a krystalické fáze.

Nejčastěji je krystalinita stanovována z hustoty:

$$X_c = \frac{\rho_c}{\rho} \cdot \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

Vzorec 6 Stanovení krystalinity z hustoty (PTÁČEK, 2002)

, kde X_c - hmotnostní podíl krystalické fáze

ρ – hustota vzorku o neznámé krystalinitě

ρ_c – hustota ideálního krystalu, vypočtena z mřížkových parametrů elementární buňky, ve které polymer krystalizuje

ρ_a – hustota ideální amorfní fáze získaná např. extrapolací z teplotní závislosti hustoty taveniny na laboratorní teplotu

3.7.3.3 Základní krystalová buňka polymerů

Seskupováním napřímených částí molekul vznikají útvary s krystalograficky definovanými parametry krystalových základních buněk. Oproti kovům žádný polymer nekystalizuje v soustavě krychlové. Nelze vytvořit periodicitu struktury, která by odpovídala krychlovému uspořádání, to je dáno řetězovitým charakterem

a značnou nesouměrností. (PTÁČEK, 2002)

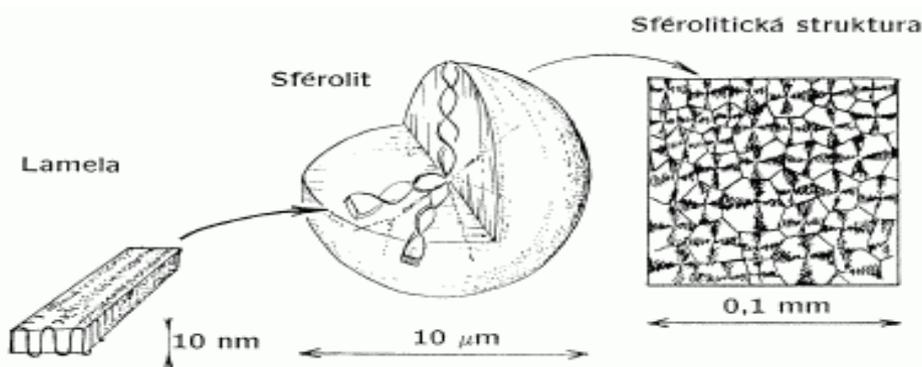
3.7.3.4 Lamelární krystaly

Krystaly polymerů většinou zaujímají tvar destičkových lamel, jež byly vytvořeny skládáním makromolekul. Tloušťka lamel kolísá v rozmezí 30 a 60 nm. Větší šířky

lamel dosahuje polymer u pomalejších rychlostí krystalizace, či po dodatečné temperaci při teplotě tání. (PTÁČEK, 2002)

3.7.3.5 Sférolity

Během pozorování mikrostruktury polymerů, jež byly krystalizovány z taveniny světelným mikroskopem, vidíme rozdílně velké a zřetelné ohraničené úseky ve tvaru polygonů – tzv. sférolity. Jsou to shluky lamel, jež vycházejí ze společného centra a rozrůstají se po všech stranách. Obvykle se nachází ve stavu vrtulovitě stočeném.



Obr. 13 Sférolitická struktura semikrystalických termoplastů (BĚHÁLEK, 2014)

3.7.3.6 Orientace

Za jistých podmínek, kdy na taveninu v tuhoucím procesu působí smykové síly, či při prodlužování polymeru v tuhém stavu se uspořádávají makromolekulární řetězce v jistém směru nebo se jen orientují. Nejsnadnějším a nejčtetnějším způsobem usměrnění řetězců je osová orientace. (PTÁČEK, 2002)

Za reálných podmínek nelze dosáhnout ideální orientace, jen jistý podíl molekulárních segmentů je orientován do směru referenčního. Jedná se o určitý stupeň orientace, který je důležitou charakteristikou nemolekulární struktury polymerů, jelikož má vliv na mechanické vlastnosti a anizotropii mechanických vlastností produktů.

Stupeň orientace je charakterizován různými fyzikálními metodami a lze ho analyticky vyjádřit pomocí Hermansovy orientační funkce:

$$f = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \phi - 1)$$

Vzorec 7. Výpočet stupně orientace polymerů (PTÁČEK, 2002)

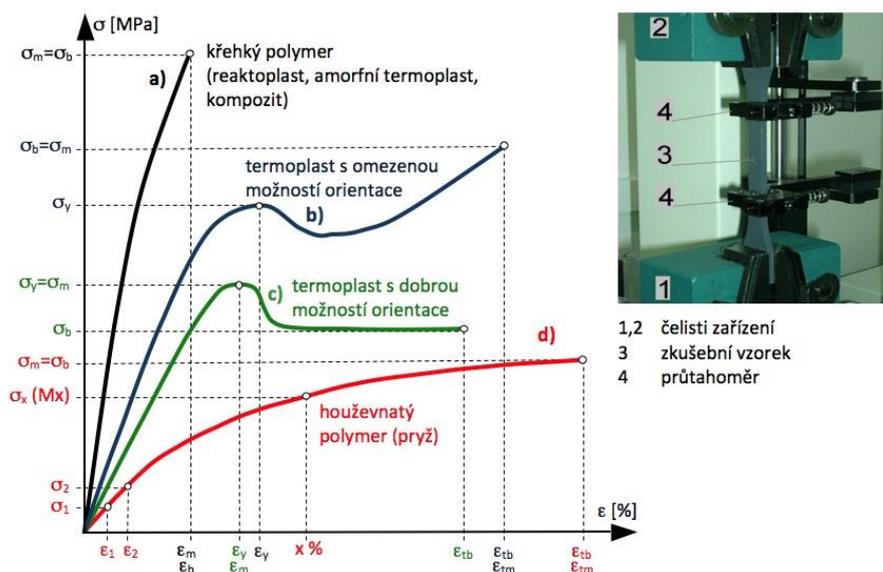
... ϕ je úhel, který svírají segmenty s referenčním směrem

Při nahodilém uspořádání funkce nabývá hodnoty 0 a při ideální osové orientaci dosahuje hodnoty 1.

3.7.4 Mechanické vlastnosti

3.7.4.1 Tahové diagramy

Průběh tahových diagramů závisí na čase i teplotě a u jednoho druhu plastu se mohou vyskytovat různé tvary v závislosti na podmínkách zkoušky. Ve srovnání s kovy mají tahové zkoušky plastů dvě odlišnosti. Je – li pevnost materiálu maximálním dosaženým napětím, pak pro určité plasty s výraznou mezí kluzu mohou představovat mez kluzu a to za předpokladu, že napětí při přetržení je menší než mez kluzu. Naopak u plastů, u kterých je napětí při přetržení vyšší než mez kluzu, je potřeba považovat tuto hodnotu za pevnost. U plastů nebyl zaveden pojem tažnosti, což je způsobeno časovou závislostí deformačního chování. U plastů se používá pojem prodloužení při přetržení, jež zahrnuje pružné i trvalé deformace. (PTÁČEK, 2002)



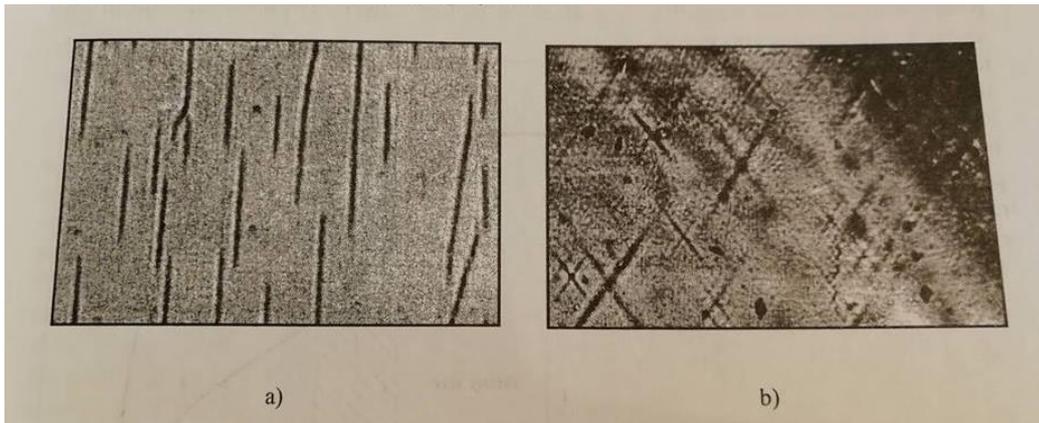
Obr. 14 Typické deformační křivky polymerů v tahu a detail uchycení tělesa v čelistech zařízení (BĚHÁLEK, 2014)

3.7.4.2 Mechanismy plastické deformace

Plastické deformace v plastech vznikají dvěma mechanismy, distorzním a dilatačním. Podstatou distorzního mechanismu je vznik smykových pásů za konstantního objemu.

Ve smykových pásích dochází k mnohem větší deformaci než v oblastech okolních. Umožňují rovněž plastickou deformaci ve větším rozsahu a makroobjemu a většinou tak vzniká mez kluzu.

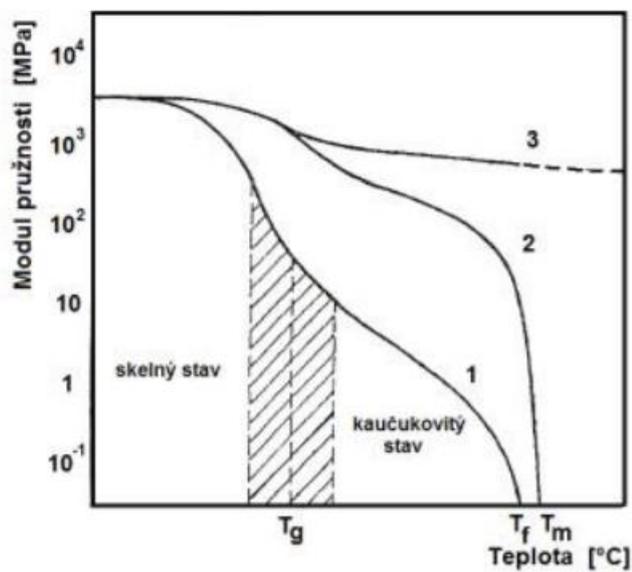
Dilatačním mechanismem vznikají lokálně přetvořené zóny (LPZ). Jejich vznik souvisí se zvětšováním objemu, je to tzv. dilatační proces. LPZ bývají diskovitěho tvaru o šířce 10 – 100 nm, přičemž příčné rozměry jsou závislé na druhu polymeru a podmínkách namáhání. Plastická deformace je doprovázena vznikem hmoty pórovitého charakteru uvnitř LPZ. Část LPZ tvoří fibrilární útvary, které vznikly orientací makromolekul ve směru působícího tahového napětí, zbytek objemu LPZ tvoří dutiny. (PTÁČEK, 2002)



Obr. 15 Mechanismy plastické deformace polymerů (PTÁČEK, 2002)

- a) Dilatační – vznik lokálně přetvořených zón
- b) Distorzní – vznik skluzových pásů

3.7.4.3 Teplotní závislost modulu pružnosti



Obr. 16 Modul pružnosti v závislosti na teplotě (PTÁČEK, 2002)

Podobně jako u ostatních materiálů vlastnosti polymerů závisí především na teplotě. V jisté oblasti teplot tyto změny probíhají podstatně rychleji anebo se mění skokově,

a jsou tedy nazývány jako přechodové. V těchto oblastech se vyskytují přechodové teploty: T_g – teplota skelného přechodu, T_f - teplota viskózního toku a T_m - teplota tání (LENFELD, 2002).

3.7.4.4 Teplota skelného přechodu

Hlavní fyzikální charakteristikou, jež rozhoduje o teplotním rozsahu konstrukčnímu použití plastu, je teplota skelného přechodu T_g , což je patrné z průběhu závislosti modulu pružnosti na teplotě. Hodnota T_g souvisí s uspořádáním polymerové konstituční jednotky. S rostoucí tuhostí makromolekul a komplikovanější strukturou dochází k znesnadnění pohyblivosti molekulárních segmentů a zvyšuje se T_g .

Jelikož T_g z fyzikálního hlediska tvoří mezní hranici pro konstrukční využití amorfních makromolekul, usiluje se o syntézu polymerů s co nejvyšší T_g . Čím tužší makromolekuly a rostoucí T_g , tím víc se zpracovatelnost lineárních amorfních polymerů zhoršuje, což je ovlivněno především vysokou viskozitou taveniny. Proto se vybrané polymery s vysokou T_g obvykle míchají s polymerem o nižší T_g , zlepšuje se tak jeho zpracovatelnost. Příkladem zmíněného komerčně vyrobeného plastu je slitina polymeru PPO a PS. (PTÁČEK, 2002)

3.7.4.5 Viskoelastické chování polymerů

Makromolekuly se mohou vykytovat ve formě různých konformací, za základě působícího napětí, času a teploty. Konformační změny, závislé na čase, jsou zodpovědný za viskoelastické deformační chování polymerů.

K specifikaci zmíněného chování polymerů jsou využívány různě složité reologické modely. V závislosti na zmíněném modelu se celková deformace v čase skládá z:

- pružné deformace časově nezávislé (platí Hookeův zákon)
- pružné deformace časově závislé
- trvalé deformace, vytvořené tekoucím viskózním členem o viskozitě ...

Deformace ϵ_1 se určuje na základě tuhosti pružiny, jež je charakterizována modulem pružnosti E_1 . Deformace pružnosti ϵ_1 se při zatížení projeví ihned a stejně tak při odtížení modelu okamžitě vymizí tahle deformace. Trvalou deformaci ϵ_3

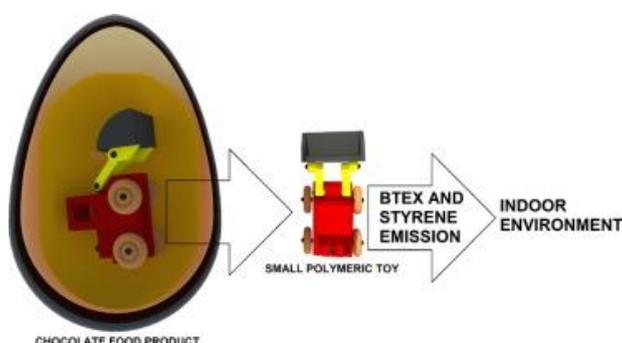
znázorňuje netěsný píst, jež se pohybuje v kapalině o viskozitě n_3 ve válci. V momentě, kdy začne působit vnější síla na píst, pohybuje se rychlostí konstantní. Jestli – že přestane působit vnější síla, pohyb pístu v momentě zcela ustává a není již možný návrat pístu do původní pozice. Velikost trvalé deformace vždy závisí na čase a velikosti působícího napětí. (PTÁČEK, 2002)

3.8 Studie zabývající se Emisí monoaromatických uhlovodíků z malých polymerních hraček

Byl určen hlavní typ polymerního materiálu použitého pro výrobu studovaných hraček v čokoládových vajíčkách. K určení typu použitého polymeru při výrobě testovaných hraček byla provedena Fourierova transformační infračervená spektroskopie a termogravimetrická analýza spojená s diferenciální skenovací kalorimetrií. Bylo zjištěno, že testované komponenty hraček nebo celé hračky (figurky) jsou vyrobeny ze dvou hlavních typů polymerů: polyamidu a kopolymeru akrylonitril-butadien-styren. (MÁRC, 2015)

Chemické struktury polymeru a přísady používané při výrobě plastů jsou hlavními faktory určujícími vlastnosti konečného produktu a ceny výrobků. Uvedené faktory rovněž významně ovlivňují průběh termomechanických degradačních procesů a degradace životního prostředí.

Bylo prokázáno, že z povrchu testovaných dětských hraček, ve kterých jsou komponenty nebo celé figurky vyrobeny z polyamidu (PA) nebo kopolymeru akrylonitrilbutadien styrenu (ABS), se uvolňují sloučeniny *BTEX*.



Obr. 17 Emise *BTEX* a styrenu z polymerních hraček. (MÁRC, 2015)

Jedná se zejména o toluen, ethylbenzen a p, m-xylen. U hraček vyrobených z polyamidu (PA) byly emise benzenu, toluenu a p, m-xylenů do vnitřního prostředí vyšší než u hraček vyrobených z kopolymeru akrylonitrilbutadienu styrenu. V případě dětských hraček s konstrukčními díly z polyamidu (PA) byla emise benzenu vyšší o 45%, toluen o 32% a p, m-xylen o 79%. (MÁRC, 2015)

Podle informací poskytnutých ve zprávách vypracovaných odborníky z Mezinárodní agentury pro výzkum rakoviny (IARC) byl styren uznán jako potenciálně karcinogenní chemická sloučenina a zařazen do skupiny 2B.

Výrazně vyšší množství styrenu uvolňovaného z hraček, jejichž součástí nebo celé figurky jsou vyrobeny z kopolymeru akrylonitrilbutadien-styrenu (ABS), je způsobeno skutečností, že styren je jedním ze substrátů používaných k výrobě základního materiálu.

Dva další hlavní substráty pro výrobu polymeru akrylonitrilbutadien styrenu jsou 1,3-butadien a akrylonitril. Uvolňování styrenu do vnitřního prostředí z materiálů vyrobených z ABS kopolymeru je způsobeno přítomností styrenového monomeru v konečném produktu, který nereagoval se zbývajícími organickými sloučeninami při výrobě polymeru.

Fourierova transformační infračervená spektroskopie (FTIR) a tepelná analýza DSC a TGA prokázaly, že dětské hračky (figurky), které nebyly sestaveny, byly vyrobeny převážně z ABS kopolymeru. Nicméně v případě dětských hraček, které musely být sestaveny z různých typů konstrukčních prvků, byl základním plastem polyamidové typy PA 6 a PA 6.6. (MÁRC, 2015)

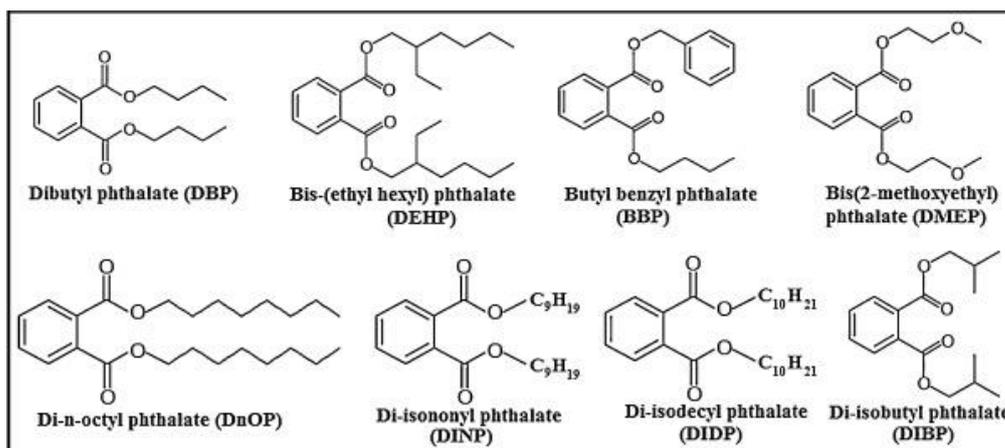
3.9 Studie zabývající se stanovením ftalátů a migrovaných částí plastifikovaných polymerních hraček a výrobků

Byla vyvinuta metoda plynové chromatografie / hmotnostní spektrometrie pro současné stanovení osmi esterů kyseliny ftalové (PAE) v hračkách a předmětech pro péči o děti, které jsou vyrobeny z plastifikovaného plastu. (ALAWI, 2018)

Jako nejběžněji používané změkčovadla byly určeny estery kyseliny ftalové (PAE). Ve skutečnosti představují ftaláty téměř 80% celkové produkce

plastifikátorů ; jejich použití se velmi rozšířilo v plastech, zejména u PVC, které spotřebovává největší podíl na ročních produktech ftalátů. Tato skutečnost vyvolává rostoucí obavy o ftaláty z hlediska ochrany životního prostředí jako pravděpodobná zdravotní rizika, zejména vzhledem k tomu, že ftaláty nejsou chemicky vázány na polymery, které usnadňují jejich vyplavování z polymerních matic do okolního prostředí. To by jistě vedlo k většímu znepokojivému vystavení PAE lidem z množství různých polymerních materiálů na bázi PVC všude, zejména těch, které přímo a často zůstaly v kontaktu s dětmi, včetně hraček a různých předmětů pro péči o děti. Děti a novorozenci mají tendenci žvýkat a sát své hračky a jiné dětské předměty, což by mohlo vést k vytažení PAE z plastových matic a jejich požití a tím i vystavení jejich zdraví vysoce škodlivým PAE.

Výzkum uvedený v literatuře naznačuje negativní dopad PAE na člověka, zdůrazňující vyšší rizika pro imunitní systém dětí a novorozenců a tím i jejich celkové zdraví. Mezi zdravotní rizika uvedená v literatuře patří karcinogenita, poškození ledvin a jater, reprodukční toxicita a narušení endokrinního systému. V důsledku toho byly zakázány šest z hlavních ftalátů, a to dibutylftalát (DBP), bis (2-ethylhexyl) ftalát (DEHP), benzylbutylftalát (BBP), di-isononylftalát (DINP), diisodecylftalát (DIDP) a di-n-oktylftalát (DNOP). (ALAWI, 2018)



Obr. 18 Šest omezených ftalátů (DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP a DIDP) a dva další ftaláty, považovány za látky vzbuzující obavy (DIBP a DMEP) (ALAWI, 2018).

3.10 Legislativa

Produkce a spotřeba hraček se v posledních desetiletích silně rozrostla po celém světě společně s potřebou lidí na zlepšení životních podmínek. Technologický vývoj na trhu s hračkami však vyvolal nové otázky týkající se bezpečnosti hraček a zvýšil obavy spotřebitelů. Během posledních let se věnuje zvláštní pozornost expozici dětí toxickým přísadám obsaženým v polymerních hračkách. Přítomnost toxických přísad do těchto předmětů představuje kategorii znečišťujících látek, která nelze zanedbat, protože děti jsou považovány za citlivější vůči vlivům prostředí než dospělí. Ve skutečnosti je již z trhu nutno odvolat mnoho škodlivých hraček. [cit. 2018-04-09].

Aby nedošlo k používání nevhodných materiálů pro hračky a následně k ochraně veřejnosti před možnými zdravotními riziky, Evropský parlament a Rada Evropské unie nedávno přijaly směrnici 2009/48 / ES o bezpečnosti hraček.

Každá hračka, uvedená na trh Evropské unie, musí splnit technické požadavky (tzv. základní požadavky) uvedené v evropské směrnici 2009/48/ES ze dne 18. června 2009 o bezpečnosti hraček (implementovaná do nařízení vlády č. . 86/2011 Sb. z 9.3.2011). Hračky musí být opatřeny značením CE, informacemi pro spotřebitele, ES prohlášením o shodě a technickou dokumentací. ITC nabízí komplexní služby v oblasti zkoušení všech bezpečnostních charakteristik, posouzení shody (ES přezkoušení typu) a certifikace hraček. [cit. 2018-04-09].

V Brně se nachází Dětský koutek Olympia, jež je určen pro děti ve věkovém rozmezí 3 – 10 let. Zmíněná firma spolupracuje s francouzskou a německou společností, která je jejich dodavatelem hraček. Byly náhodně vybrány některé polymerové výrobky určené pro děti. Ke každému výrobku byl řádně přiložen certifikát.



Obr. 21 Dětské plastové, překážkové kužely a přiložený certifikát



Obr. 22 Dětské LEGO a přiložený certifikát

3.10.1 Aktuální změna směrnice 2009/48/ES o bezpečnosti hraček – omezení obsahu toxických látek

Látka tris (2-chlorethyl)fosfát (TCEP), číslo CAS 115-96-8, je ester kyseliny fosforečné a používá se v polymerech jako změkčovadlo zpomalující hoření. Hlavní průmyslová odvětví, kde se TCEP používá, jsou odvětví stavebnictví, nábytkářský a textilní průmysl. TCEP je podle nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1272/2008 ze dne 16. prosince 2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí, o změně a zrušení směrnic 67/548/EHS a 1999/45/ES a o změně nařízení (ES) č. 1907/2006 (2) klasifikován jako karcinogenní látka kategorie 2 a látka toxická pro reprodukci kategorie 1B. [cit. 2018-04-09].

Směrnice 2009/48/ES stanoví obecné požadavky pro látky klasifikované podle nařízení (ES) č. 1272/2008 jako karcinogenní, mutagenní nebo toxické pro reprodukci (CMR). Tyto látky se nesmí používat v hračkách, v součástech hraček ani v částech hraček rozlišitelných z hlediska mikrostruktury, s výjimkou případu, kdy k nim děti nemají přístup, pokud byly schváleny rozhodnutím.

TCEP byl komplexně hodnocen v roce 2009 podle nařízení Rady (EHS) č. 793/93 ze dne 23. března 1993 o hodnocení a kontrole rizik existujících látek (3). Ze zprávy o posouzení rizik s názvem „European Union Risk assessment on TCEP“ vyplývá, že TCEP snadno migruje po požití a výsledkem je toxicita v ledvinách, játrech a mozku, která způsobuje poškození zdraví a potenciálně rakovinu. Jelikož neexistují žádné zvláštní požadavky, smí být tedy TCEP obsažen v hračkách v koncentracích stejných nebo nižších, než je příslušná koncentrace stanovená pro klasifikaci směsí s jeho obsahem jako CMR, a sice 0,5 % s platností ode dne 20. července 2013 a 0,3 % s platností ode dne 1. června 2015. [cit. 2018-04-09].

Kromě TCEP posoudil SCHER ve výše uvedeném stanovisku ze dne 22. března 2012 i halogenované alternativy TCEP, a sice tris[2-chloro-1-(chloromethyl)ethyl]fosfát (TDCP), číslo CAS 13674-87-8, a tris(2-chloro-1-methylethyl)fosfát (TCPP), číslo CAS 13674-84-5. Tyto alternativy byly posouzeny v roce 2008 podle nařízení (EHS) č. 793/93. [cit. 2018-04-09].

TDCP je podle nařízení (ES) č. 1272/2008 klasifikován jako karcinogenní látka kategorie 2 a pro TCPP, i když není klasifikován, identifikoval SCHER potenciální obavy ohledně karcinogenity. V souladu s výše zmíněnými úvahami v případě TCEP a se stanoviskem SCHER by proto limitní hodnoty pro TDCP a TCPP měly být rovněž stanoveny na 5 mg/kg.

Směrnice 2009/48/ES stanoví, že za účelem další ochrany zdraví dětí mohou být případně stanoveny zvláštní limitní hodnoty pro chemické látky u hraček určených pro použití dětmi mladšími tří let nebo jiných hraček určených ke vkládání do úst.

Látka	Číslo	CAS Limitní hodnota
TCEP	115-96-8	5 mg/kg (limit obsahu)
TCPP	13674-84-5	5 mg/kg (limit obsahu)
TDCP	13674-87-8	5 mg/kg (limit obsahu)

Tab. 3 Zvláštní limitní hodnoty pro chemické látky použité v hračkách určených pro použití dětmi mladšími 36 měsíců nebo v jiných hračkách určených ke vkládání do úst přijaté podle čl. 46 odst. 2 [cit. 2018-04-09].

3.11 D-testy

3.11.1 Test škodlivých látek pro děti 2015

dTest je nezisková organizace, kterou v roce 1992 pod názvem Občanské sdružení spotřebitelů TEST založila JUDr. Ida Rozová. Společnost se věnuje pravidelnému testování výrobků, přibližují práva spotřebitelů a povinnosti prodávajících či poskytovatelů služeb.

Děti představují významnou cílovou skupinu a na trhu se objevuje široká nabídka produktů určených právě jim. Spolu s devíti partnerskými spotřebitelskými organizacemi bylo testováno 68 dětských výrobků, které jsou k dostání v Evropě, na

obsah vybraných chemických látek. Ukázalo se, že tři produkty z testovaných výrobků by v některých evropských státech neměly přijít na trh a přesto jsou v České Republice běžně k dostání. [cit. 2018-04-09].

I nepatrné dávky některých chemikálií obsažených ve výrobcích se mohou nahromadit a jejich dlouhodobé působení může škodit organismu dospělému, natož dětskému. Během dne přichází malé dítě do styku se spousty potenciálními zdroji toxických sločenin, proto je zapotřebí je komplexně chránit. Určité látky mohou v těle dlouhodobě přetrvávat a jejich následky působení se proto nemusí projevit okamžitě

V testování dětských hraček neuspěly pěnové puzzle podložky, Alltoys a HM Studio. Prokázalo se, že obsahují vyšší obsah škodlivého formamidu, než u dětských výrobků bylo povoleno např. ve Francii. Za nebezpečný lze taktéž označit dudlík, Tigex Hello Kitty, obsahující bisfenol A (BPA), jehož přítomnost v kojeneckých lahvích je v celé Evropské unii zakázána. V určitých zemích platí zákaz Bisfenolu A taktéž v potravinářských obalech, kousacích kroužcích nebo právě v dudlících. V České Republice zakázán není. U čtyř druhů plen byly nalezeny stopy polycyklických aromatických uhlovodíků, ve třech body, šesti pěnových podložkách a jedné hrací dece byly naměřeny stopy ftalátů.

Ftaláty nebo – li estery kyseliny ftalové se hojně používají jako změkčovadla plastů a nacházejí se například v potiscích plastového textilu, plastových povrchových úpravách nebo v gumových částech hraček. Existuje několik druhů ftalátů, které lidskému zdraví neškodí a naopak se mezi nimi vyskytují i druhy, jež spadají do skupiny látek karcinogenních, mutagenních či tetragenických. Jsou označovány jako CMR.

Přípustné množství určitých ftalátů v hračkách a předmětech pro péči o děti upravuje evropská směrnice č. 1907/2006 na méně než 0,1 % hmotnosti.

Bisfenol A (BPA), tedy chemická sloučenina, jež je běžnou součástí spotřebních produktů, byla obsažena rovněž v kojeneckých lahvích. Testy prokázaly, že BPA z plastu migruje a kontaminuje obsah kojenecké lahve, čímž proniká následně do organismu. Jedná se o toxickou látku, která ovlivňuje hormonální rovnováhu živočichů i vývoj jejich potomků.

Mezinárodním sdružením expertů Světové zdravotnické organizace bylo zjištěno, že nejvíce bisfenolu A do lidského těla proniká společně se stravou právě z plastových obalů, lahví a krabiček pro děti.

Česká republika zapracovala zákaz používání bisfenolu A v kojeneckých lahvích do vyhlášky č. 111/2011 Sb. až nařízením z Bruselu, se zpožděním.

Testem na obsah ftalátů, organocínových sloučenin, těžkých kovů, polycyklických aromatických uhlovodíků a bisfenolu A byly podrobeny také dětské dudlíky. Převážná většina z testovaných dudlíků nepřekročila některý z legislativních limitů. Avšak, v dudlíku Tigex Hello Kitty bylo naměřeno 200 µg/kg bisfenolu A, přestože na svém obalu uvádí „0 % BPA“, tedy informaci, že žádný bisfenol A neobsahuje.

4 ZÁVĚR

V odvětví výroby dětských hraček jsou z polymerů převážně používány polypropylen (PP), polyetylen s nízkou nebo vysokou hustotou (LDPE nebo HDPE), polystyren (PS), polyamid (PA) a kopolymer akrylonitril-butadien- (ABS).

Ve studii zabývající se Emisí monoaromatických uhlovodíků z malých polymerních hraček byla provedena Fourierova transformační infračervená spektroskopie. Prokázalo se, že testované komponenty hraček v čokoládových vajíčkách nebo celé hračky jsou vyrobeny ze dvou hlavních typů polymerů: polyamidu a kopolymeru akrylonitril-butadien-styren (ABS) Fourierovou transformační infračervenou spektroskopií spolu s tepelnou analýzou DSC a TGA bylo zjištěno, že dětské plastové figurky, které nebyly sestaveny, byly vyrobeny převážně z ABS kopolymeru. V případě komponentů, které musely být sestaveny z různých typů konstrukčních prvků, byly základním polymerem polyamidové typy PA 6 a PA 6.6.

Děti jsou již od narození obkloповány hračkami a zejména produkty polymerních materiálů s oblibou strkají do úst. V mnoha případech byl v dětských produktech prokázán obsah ftalátů, zpomalovačů hoření, polycyklických aromatických uhlovodíků, organocínových sloučenin nebo těžkých kovů. Dokonce i vzduch, který dítě dýchá, může být potenciálním zdrojem škodlivin, jež se uvolňují z některých polymerních materiálů. Je proto nezbytné kontrolovat složení těchto výrobků a sledovat obsah toxických sloučenin. Přestože samotné jednotlivé výrobky nemusejí obsahovat nadlimitní množství chemie, v konečném důsledku se jejich množství může nebezpečně nashromáždit.

5 POUŽITÁ LITERATURA

ALFREDO CAMPO, E. *Industrial Polymers*. Carl Hanser Verlag, Munich 2008, Germany. ISBN 978-3-446-41119-7

BABYRÁDOVÁ, Hana. *Výtvarná dílna*. Vyd. 1. Praha : Triton, 2005. 289 s. ISBN 8072547054.

BĚHÁLEK, Luboš . *Podstata, význam a historie polymerů* [online]. Liberec, 2014 [cit. 2018-04-09]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/01.html>

BĚHÁLEK, Luboš. *Hodnocení makromolekulární struktury plastů* [online]. [cit. 2015-05-12]. Dostupné z: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Morfologie.pdf>

DILLINGER J., 2007: *Moderní strojírenství pro školu i praxi*. Europa - Sobotáles, Praha, 608 s. ISBN 978-80-86706-19-1

DOMININGHAUS, H. *Plastic for Engineers: Materials, Properties, Applications*. Munich: Hanser Publishers, 1993. 785 s. ISBN 3-446-15723-9.

dTest: Test škodlivých látek ve výrobcích pro děti 2015 [online]. Praha 10: dTest, o.p.s, 2015 [cit. 2018-04-09]. Dostupné z: <https://www.dtest.cz/clanek-4129/test-skodlivych-latek-ve-vyrobcich-pro-deti-2015>

DUCHÁČEK, Vratislav. *Termoplastické elastomery – moderní polymerní materiály*, Chem.listy 91 (1997), s. 23-29.

DUCHÁČEK, V. *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005.s.354. ISBN 80-7080-241-3

DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-7080-617-6.

E-ChemBook :: Multimediální učebnice chemie: Syntetické makromolekulární látky [online]. Praha: Jan Břížďala, 2018 [cit. 2018-04-09]. Dostupné z: <http://e-chembook.eu/synteticke-makromolekularni-latky>

FILÍPEK, Josef. *Nauka o materiálu*. 1. Vyd. Brno, Vysoká škola zemědělská v Brně, 1981, I-2121/81

ITC - Hračky - testování a certifikace: Hračky [online]. Zlín: Institut pro testování a certifikaci, 2018 [cit. 2018-04-09]. Dostupné z: <http://www.iteczlin.cz/cz/certifikace-hracky>

KREBS J., 2006: *Teorie zpracování nekovových materiálů*. Technická univerzita v Liberci, Liberec, 250 s. ISBN 80-7372-133-3

LAPČÍK, Lubomír a Miroslav RAAB. *Nauka o materiálech II*. Zlín: UTB ve Zlíně, 2001, 115 s. ISBN 80-238-6527-7.

LENFELD, P. *Technologie II: Plasty a jejich zpracovatelské vlastnosti* [online]. [cit.2010-11-11]. Dostupný z WWW:
http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm

LIPTÁKOVÁ, Tatiana, Pavol ALEXY et al. *Polymérne konstrukčné materiály*. Žilina: ŽU v Žilině, 2012, 189 s. ISBN 978-80-554-0505-6.

LENFELD. P. *Technologie II: Katedra tváření kovů a plastů* [online]. Liberec [cit.2010-11-11]. Dostupné z:
http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/uvod.htm

MAIS ALNATSHEH a Mahmoud Alawi. *Present GC-MS determination of a total of eight phthalates and migrated portions of plasticized polymer toys and child care products* [online]. 2015 [cit. 2018-04-09]. ISBN 25667041. Dostupné z:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1570023215000434?via%3Dihub>

MÁRC, M. *Emissions of mono-aromatic hydrocarbons from small polymer toys placed in chocolate foods* [online]. 1. 2015 [cit. 2018-04-09]. ISBN 26047863.

MARC, Marius. FORMELA, Krzysztof. KLEIN, Marek. 2015. *Science of the total Environment*[online].May,2015.[cit.3.6.2015].Dostupnéz:<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969715301637?via%3Dihub>

MATBASE. *Material Categories: Natural & Synthetic Polymers* [online]. [cit. 2015-05-21]. Dostupné z: <http://www.matbase.com/materialcategories/natural-and-synthetic-polymers/>

Materiály podľa druhu: Výskumno-vývojová výzkumná a inovačná sieť [online]. Slovensko, 2006 [cit. 2018-04-10]. Dostupné z: <http://www.matnet.sav.sk/index.php?ID=9>

MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J. *Polymery – výroba, štruktúra, vlastnosti, a použitie*. 3. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 544 s. ISBN 80-85920-72-7

NOGUEROL J.M. López-Vilariño. *Influence of several variables in migratory additives of polymer toys on saliva* [online]. 2011 [cit. 2018-04-09]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914011006102>

NORGUEROL, R. LOPÉZ-VILARINO. J.M. 2011. *Effect of several variables in the polymer toys*. [online].May,2015.[cit.3.6.2015].Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914011006102?via%3Dihub>

PTÁČEK, Luděk a spol. *Nauka o materiálu II*. 2. vyd. Brno, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, 2002. 391s. ISBN 80-7204-248-3

STEIDL, Josef. Plasty a kompozity naplňují materiálové požadavky moderního strojírenství. *MM Průmyslové spektrum*. 2005, č. 1, s. 35. ISSN 1212-

SVOBODA, J.: *Organická chemie I*. Praha, 2005. 311 s. ISBN 80-7080-5617.

ZIEGLER, Lisa a Cordelia ZIMMERER. *Time resolved characterization of the solid-state reaction between polycarbonate and primary amine* [online]. Germany, 2018 [cit. 2018-04-09]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001430571731426X>

ABSTRAKT DIPLOMOVÉ PRÁCE	
Název práce:	Polymery a jejich uplatnění při výrobě dětských hraček
Autor práce:	Bc. Kristýna Stávková
Vedoucí práce:	RNDr. Miroslav Janů, PhD.
Počet stran a znaků:	
Počet příloh:	
Počet titulů použité literatury:	32
Abstrakt (800–1200 zn.):	<p>Polymery jsou zajímavé svojí chemickou strukturou, jež umožňuje neobvyklou variabilitu vlastností i struktur výchozích látek.</p> <p>Polymery nachází značné uplatnění v hračkářském průmyslu. Nejčastěji se při výrobě hraček uplatňují druhy plastů, jako je polypropylen (PP), polyethylen s nízkou nebo vysokou hustotou (LDPE nebo HDPE), polystyren (PS), polyamid (PA) a kopolymer akrylonitril-butadien- (ABS).</p> <p>Konečný produkt je často vyroben z jediného typu polymeru, ale může se jednat o produkt složený z různých typů polymerů a přísad pro zlepšení estetických a funkčních výhod. Je nezbytné kontrolovat složení výrobků z polymerů a sledovat obsah toxických sloučenin. Děti představují rizikovou skupinu, jelikož mají tendenci hračky vkládat do úst a díky potenciálnímu obsahu toxických látek jsou vystaveny zdravotnímu riziku. Přestože samotné jednotlivé výrobky nemusejí obsahovat nadlimitní množství chemie, v konečném důsledku se jejich množství může nebezpečně nashromáždit.</p>
Klíčová slova:	polymery, hračky, děti, toxické sloučeniny, legislativa, certifikace, d – Testy

ABSTRACT OF THESIS	
Title:	Polymers and their use in the manufacture of children's toys
Author:	Bc. Kristýna Stávková
Supervisor:	Mgr. Dobešová Cakirpaloglu Simona, Ph. D.
Numberofpages and characters:	
Numberofappendices:	
Numberofreferences:	32
Abstract (800–1200 characters):	<p>Polymers are interesting by their chemical structure, which allows unusual variability of properties and structures of starting materials.</p> <p>Polymers are used in the toy industry. Plastic types such as polypropylene (PP), low or high density polyethylene (LDPE or HDPE), polystyrene (PS), polyamide (PA), and acrylonitrile-butadiene (ABS) copolymer are most commonly used in the manufacture of toys.</p> <p>The end product is often made from a single type of polymer, but it can be a product composed of different types of polymers and additives to improve aesthetic and functional benefits. It is necessary to check the composition of the polymer products and to monitor the toxic compounds content. Children are a risk group because they tend to put the toys in their mouths and are exposed to health risks because of their potential toxic content. Although the individual products themselves do not have to contain an excess amount of chemistry, the amount of their chemicals can ultimately accumulate dangerously.</p>
Key words:	polymers, toys, children, toxic compounds, legislation, certification, d - Tests

6 SEZNAM OBRÁZKŮ

1. *Obr. 1 Časově rozlišené IR spektra vzorků směsí PC-ODA*
2. *Obr. 2 Vzorec akrylonitrilu, 1,3- butadienu a styrenu*
3. *Obr. 3 Základní rozdělení polymerů*
4. *Obr. 4 Příklady termoplastů a reaktoplastů*
5. *Obr. 5 Schéma zpracování termoplastů a reaktoplastů*
6. *Obr. 6 Schéma kopolymerace*
7. *Obr. 7 Vzorník organických barev*
8. *Obr. 8 Schematické znázornění makromolekul lineárního (a), rozvětveného (b) a sesíťovaného (c) polymeru*
9. *Obr. 9 Distribuční křivka polymeru (vlevo) a vliv velikosti makromolekul na jeho viskozitu (vpravo)*
10. *Obr. 10 Vlastnosti polymerů v závislosti na tvaru makromolekul*
11. *Obr. 11 Nadmolekulární struktura amorfních plastů a) globula b) uspořádání globul c) svazek*
12. *Obr. 12 Rotace molekulárního segmentu okolo jednoduché vazby okolo jednoduché vazby uhlík – uhlík*
13. *Obr. 13 Sférolitická struktura semikrystalických termoplastů*
14. *Obr. 14 Typické deformační křivky polymerů v tahu a detail uchycení tělesa v čelistech zařízení*
15. *Obr. 15 Mechanismy plastické deformace polymerů*
16. *Obr. 16 Modul pružnosti v závislosti na teplotě*
17. *Obr. 17 Emise BTEX a styrenu z polymerních hraček*
18. *Obr. 18 Šest omezených ftalátů (DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP a DIDP) a dva další ftaláty, považované za látky vzbuzující obavy (DIBP a DMEP)*
19. *Obr. 19 Dětské plastové židle a stůl a přiložený certifikát*
20. *Obr. 20 Dětský plastový stůl a přiložený certifikát*
21. *Obr. 21 Dětské plastové, překážkové kužely a přiložený certifikát*
22. *Obr. 22 Dětské LEGO a přiložený certifikát*

7 SEZNAM TABULEK

1. *Tab. 1 Třídění PE podle hustoty*
2. *Tab. 2 Fyzikální vlastnosti druhů polypropylenů*
3. *Tab. 3 Zvláštní limitní hodnoty pro chemické látky použité v hračkách určených pro použití dětmi mladšími 36 měsíců nebo v jiných hračkách určených ke vkládání do úst přijaté podle čl. 46 odst. 2*

8 SEZNAM VZORCŮ

1. *Vzorec 1. Molekulární vzorec PE*
2. *Vzorec 2. Molekulární vzorec PP*
3. *Vzorec 3. Molekulární vzorec PP*
4. *Vzorec 4. Vzorec PC*
5. *Vzorec 5. Vzorec PS*
6. *Vzorec 6 Stanovení krystalinity z hustoty*
7. *Vzorec 7. Výpočet stupně orientace polymerů*