



# WEICHMACHER & CO (Teil 1)

Von schrumpfenden Brillenfassungen, lichtstreuenden Plasten und vielerlei Kunststoffgeheimnissen

© Flo Bergmann

Abb. 1: Drei Generationen von Brillenfassungen: links eine 60 Jahre alte Celluloid-Sonnenbrille, der Weichmacher ist weitestgehend herausdiffundiert; in der Mitte eine 30 Jahre alte Design-Kollektion der frühen 80er Jahre, erste Sprödigkeit sind in den Bügeln erkennbar; rechts eine moderne Fassung von heute, der Weichmacheranteil beträgt ca. 30% der Masse.

Muss man vor Weichmachern Angst haben? Warum ist der Nylorfaden so zugfest? Aus welchem Grund ziehen sich bestimmte Thermoplaste bei Erwärmung zusammen? Warum sind manche Kunststoffe transparent und andere trüb? Diese Fragen sollen im Folgenden beantwortet werden.

von Johannes Schweinem

Wenn über Kunststoffe berichtet wird, ist das Thema Weichmacher nicht weit. Der Gebrauchsgegenstand aus Kunststoff und der dazugehörige Weichmacher sind zusammenhängende Synonyme geworden, wobei letzterer für viele Assoziationen herhalten muss. Der Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland e.V. (BUND) zeigt auf seiner Homepage über Weichmacher einen großen Totenkopf. Es soll offenbar dargestellt werden, wie gefährlich diese sind. Der NDR sendete im letzten Jahr eine TV-Dokumentation über Weichmacher und Lebensmittelverpackungen. Man wollte wissen, wie hoch die Urinwerte einer Test-Familie mit Weichmachersubstanz belastet waren. Und

>>

## Teil 1: Weichmacher: Allg. Überblick/Material-Eigenschaften

## Teil 2: Weichmacher: Chemische Zusammensetzung/Physikalische

schließlich sollen Weichmacher für die Unfruchtbarkeit von Männern verantwortlich sein, weil diese Stoffe dem weiblichen Östrogen ähnlich sind und schädlich auf den männlichen Organismus wirken. Natürlich sind Weichmacher risikobewertet und die EU hat entsprechende Weisungen erlassen. Aber sollte deswegen Panik verbreitet werden, zumal die meisten Kunststoffe keine Weichmacher benötigen? Dieser Artikel möchte die Thematik zu Weichmachern und Kunststoffen emotionslos hinterfragen und versuchen, sachliche Antworten zu finden.

Gesundheit ist ein wichtiges Thema und die öffentliche Diskussion über Giftstoffe ist sicher richtig. Aber Giftstoffe müssen unterschieden werden nach Giftigkeitsklassifikationen: Alkohole, Kühlmittel und Kraftstoffe (um ein paar weitere Gebrauchsstoffe zu benennen) sind ebenso giftig. Die EU legt Grenzwerte für Anwendungen solcher Stoffe fest. Hierbei wäre bei molekularen Giftstoffen zu unterscheiden, wie flüchtig diese sind; also die Frage zu klären, inwieweit diese imstande sind, Dampfform anzunehmen und somit eingeatmet werden können. Und natürlich kommt es darauf an, wie groß eine Oberfläche ist, aus der Weichmacher ausgasen können. Eine quadrate metergroße Fläche gibt mehr Additiv-Moleküle an die Umwelt ab als ein Modeaccessoire oder eine Brille (Abbildung 1).

Die in der Lebensmittelbranche benötigten Kunststoffe sind fast alle weichmacherfrei. Die Frischhaltefolien für Lebensmittel zum Beispiel aus PE (Polyethylen) oder die Tupperdosen aus PP (Polypropylen) benötigen keine Weichmacher (Abbildung 2). Nach EU-Recht sind verschiedene Weichmacher in Lebensmittelbehältnissen sogar zugelassen.<sup>1</sup> Joghurtbecher aus PS (Polystyrol) z.B. dürfen einen unbedeutenden Anteil Weichmacher enthalten, müssen es aber nicht (Abbildung 3). Wenn also den Mitgliedern der Familie aus der NDR-Sendung Urinproben entnommen wurden, die Weichmacherfragmente beinhalten,<sup>2</sup> so ist es eher unwahrscheinlich, dass diese aus Lebensmittelverpackungen herrühren. Es sei denn, PE-Folien entstammen einer Produktion außerhalb Europas, was bei der heutigen Logistik von Zulieferern (z.B. aus Fernost) durchaus möglich sein kann. Übrigens: Die Urinproben dieser Familie lagen innerhalb der vorgegebenen Grenzwerte.

In einem schlecht belüfteten Raum mit Vinyltapeten und Weich-PVC-Fußböden werden trotzdem keine Grenzwertbelastungen erreicht. Die Ergebnisse der EU-Risikobewertung erlauben überwiegend den Einsatz dieser Stoffe und der Begriff „Risiko“ ist hierbei von „Gefahr“ zu unterscheiden.<sup>3</sup> Eine Gefahr besteht allerdings bei Kleinkindspielzeugen aus Kunststoff und durch den Umstand, dass Kleinkinder alles in dem Mund nehmen. Die Zugabe von Weichmachern geschieht nicht durch die Erdölchemie, also durch die Monomer-Hersteller, sondern durch die Kunststoff-Verarbeitungsindustrie. So können in billigen Kinderspielzeugen aus dem eigentlich weichmacherfreien Polypropylen trotzdem Weichmacher zugesetzt worden sein, wenn die Spielzeugindustrie nicht nach europäischen Richtlinien arbeitet (z.B. Hersteller in China).



Abb. 2: Polypropylen (PP) als Lebensmittelbehältnis; oben der Recyclingcode, unten das Lebensmittel-Unbedenklichkeitszeichen; das Produkt ist weichmacherfrei.



Abb. 3: Zwei Polystyrol-Joghurtbecher: links glasklar ohne Weichmacher, rechts leicht getrübt mit Weichmacher versetzt; beide sind lebensmittelchemisch zugelassen.



Abb. 4 links: Schematische Darstellung der Fadenmoleküle des PA; die Micellen sind kristalline Bündelungen von Makromolekülen auf engerem Raum, der amorphe Bereich ist weniger dicht bepackt.

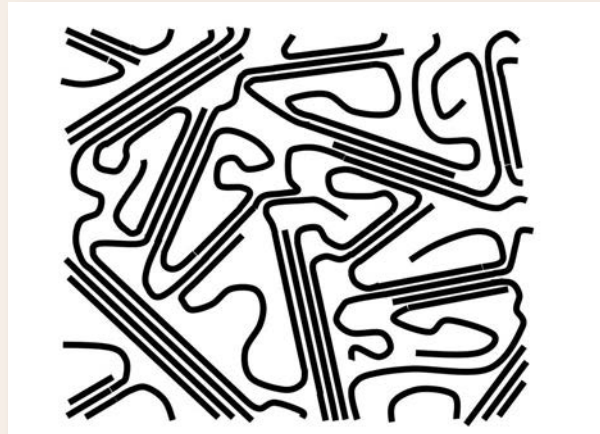


Abb. 4 rechts: Beim Erwärmen bilden sich neue Micellen, der Werkstoff schrumpft.

Natürlich ist dann eine Gefahr für die Gesundheit zu erwarten, wenn ein Patient über eine Allergie verfügt, die ein Allergologe nachweislich Weichmachern zugeordnet hat. In diesem Falle sollte der Patient ständige Berührungen mit weichmacherhaltigen Kunststoffen oder auch Daueraufenthalte in entsprechenden Räumen vermeiden.

### Augenoptische Kunststoffe ganz allgemein

Der erste weichmacherhaltige Kunststoff war Celluloid, dem der Weichmacher „Kampfer“ zugegeben wurde. Kampfer besteht aus Ketonen (Dehydrationsprodukte sekundärer Alkohole). Celluloid erlebte nach dem Krieg in den 50er Jahren als Brillenfassungswerkstoff eine Renaissance (Abbildung 1), wird heute aber nicht mehr verwendet, da die nitrierte Cellulose durch Verlust des flüchtigen Kampfers und Wasser in wenigen Jahren spröde und leicht entflammbar wurde. Celluloid wird heute für Tischtennisbälle verwendet.

Zu den heutigen weichmacherhaltigen Brillenfassungen sind nur wenige Werkstoffe zu zählen: die Cellulose-Ester-Werkstoffe, in erster Linie das Celluloseacetat (CA). Bei diesem Kunststoff wird ein Weichmacher verwendet, der zur Familie der Phthalate gehört. Diese Weichmacher sind weniger flüchtig als Kampfer, so dass die Geschmeidigkeit dieses Kunststoffes länger erhalten bleibt als bei Celluloid.

Andere Kunststoffe der Brillenoptik benötigen keine Weichmacher. Sportbrillen und Teile davon sind überwiegend aus Polyamid. Allerdings sind dann andere Merkwürdigkeiten zu beobachten: Wer hat es nicht schon erlebt, dass eine Vollrand-Brillenfassung über der Ventilette schrumpft und sich nicht mehr dehnen lässt?

### Die zugfestesten unter den Kunststoffen...

Die hohe Zugfestigkeit von Nylon und Perlon erklärt sich aus der besonderen Molekülkonfiguration des Polyamids (PA). Ebenso ist Warmschrumpfung eine besondere Eigenschaft dieses Werkstoffs. Beide Eigenschaften stehen in einem gewissen Zusammenhang und sollen im Folgenden chemisch-physikalisch erläutert werden.

Kunststoffe bestehen bekanntlich aus abgesättigten Kohlenstoff-Ketten. Die einzelnen Kohlenstoffatome sind kovalent miteinander verbunden; die Bindungsenergie beträgt 250 kJ/mol, was einem Zugfestigkeits-Äquivalent von  $2,7 \cdot 10^4 \text{ N/mm}^2$  entspricht.<sup>4</sup> Zwar liegt die Festigkeit von Kunststoffen in der Regel zwischen 10 und 100 N/mm<sup>2</sup>, aber nur deshalb, weil viele Raumlücken in der Matrix von Kunststoffen enthalten sind und zudem die zwischenmolekularen Bindungsenergien wesentlich geringer sind.

Bei Polyamid entstehen partiell Stränge (Micellen), in denen die Makromoleküle raumparallel nebeneinander liegen. Anders dargestellt: Auf kleinem Raum sind viele Kohlenstoffketten nebeneinander gebündelt (Abbildung 4). Die vielen Micellen und die hohen zwischenmolekularen Kräfte beim PA (die Wasserstoffbrückenbindung) und die durch das Recken verursachte Längsausrichtung der Kristallite lassen die Zugkräfte des Nylonfadens Werte von 420-600 N/mm<sup>2</sup> erreichen.<sup>5</sup> Im Vergleich zu anderen Kunststoffen besitzen Perlon und Nylon die höchste Zugfestigkeit.

Die auf dem Fassungsmarkt und in der Sportbrillenoptik verwendeten Polyamide sind das PA 6.6 (Nylon), PA 6 (Perlon) sowie verschiedene Derivate wie SPX oder Drogamid CX.<sup>6</sup> Die Brillenfassungen (oder Teile davon) werden allerdings nicht

>>



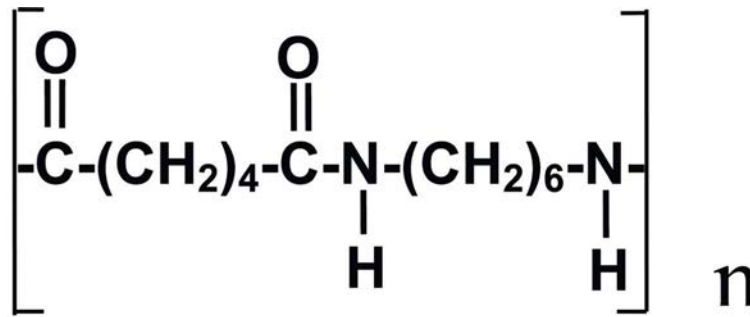


Abb. 5: Makromolekül des PA; ein Kettenglied besteht aus 2 mal 6 C-Gruppen zwischen den Amidbindungen, deswegen auch die Nomenklatur PA 6.6.

im Spinnverfahren zu Fäden extrudiert, sondern im Spritzgussverfahren zu Formteilen gegossen.

### ... sind gleichzeitig warschrumpfende Thermoplaste

In der Betriebsanleitung der Verglasung einer Markus-T-Fassung ist die Schrumpfung des Nylonfadens mit dem Feuerzeug beschrieben. Schrumpfung von Kunststoffen unter Wärmeinfluss ist ein physikalisches Phänomen, das allen PA-Kunststoffen (Polyamid und seinen unmittelbaren Abkömmlingen) zu Grunde liegt. Das PA 6.6 soll als Beispiel dazu dienen, warum Polyamidfassungen über einer Wärmequelle schrumpfen, sich aber nicht mehr dehnen lassen.

Die Monomere des PA 6.6 sind Diaminohexan und Adipinsäure, die Erzeugung erfolgt durch die Petrochemie (Erdölchemie).

Bei der Polykondensation entsteht ein Makromolekül, wie in Abbildung 5 dargestellt. Das Produkt wird granuliert den Fassungsherstellern geliefert. Beim Spritzgießen nehmen die Makromoleküle Flüssigkeitsform an, das heißt, sie sind physikalisch nicht miteinander verbunden.

Beim Erkalten der Spritzgussmasse entsteht noch in der Negativform eine Teilkristallisation. Ursächlich für die Kristallisation sind die in der Amidbindung vorhandenen sekundären O- und H-Atome (Abbildung 5), die zur Wasserstoffbrückenbildung neigen. Dies ist eine zwischenmolekulare stark polare (physikalische) Bindung, die ausgelöst wird durch Dipolarität. Die Elektronenorbitale der O-Atome (negativ) und die Protonenladung der H-Atome (positiv) ziehen die Moleküle im Seitenbereich (Sekundärbereich) zusammen und bündeln sie. Die so entstandenen Micellen – die Vorstufen zur Faser – neh-



Abb. 6: PE, die klassische Plastiktüte; hauchdünn ist sie noch durchsichtig, aber bereits bei vier Lagen entsteht eine undurchsichtige Trübung.

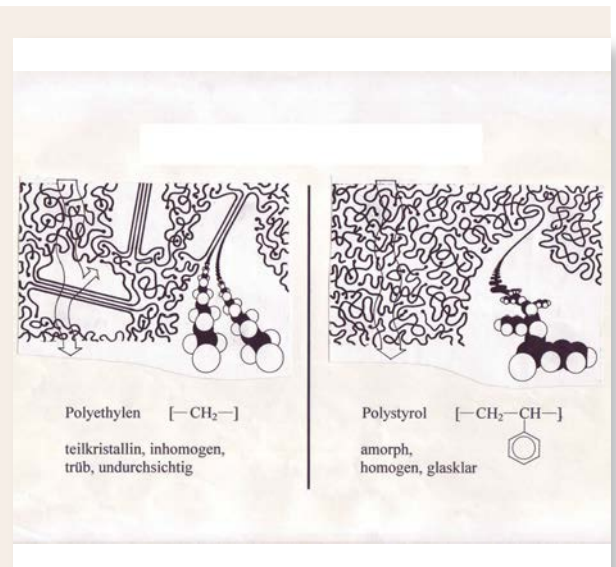


Abb. 7: links: Polyethylen teilkristallin, inhomogen, trübe, undurchsichtig  
rechts: Polystyrol amorph, homogen, glasklar

men einen kleineren Raum ein (siehe oben) als die gleiche Molekülmasse im amorphen Bereich der Matrix.

Nun ist der Kristallisationsgrad abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit.<sup>5</sup> Die maximale Kristallisierung – und damit eine vollendete Schrumpfung – ist beim Erkalten der Kunststoffmasse also noch nicht abgeschlossen, während die Fassungsteile aus der Negativform ausgestoßen werden.

In dieser Konfiguration der Moleküle soll also die Fassung verglast werden. Steigt nun die Temperatur auf ca. 150°C (Ventilette), dann setzt sich das Micellenwachstum unter Anwesenheit noch vorhandener, potentieller Wasserstoffbrücken im amorphen Matrixbereich fort (Abbildung 4, rechts). Dies hat zur Folge, dass die weiter wachsenden und neu entstehenden Micellen einen kleineren Raum einnehmen als der Raumbedarf, der im Vorfeld zur Verfügung stand.

Das Fazit: Molekülmasse des umliegenden Bereichs kann nachrücken – der Werkstoff schrumpft. Auf die Praxis bezogen heißt das: Beim Erwärmen über dem Heißluftgerät zieht sich der Werkstoff zusammen, bis ein Gleichgewichtszustand zwischen Micellenbildung und dem ungeordneten Rest – der durch Fehlstellungen der O- und H-Atome zueinander keine Wasserstoffbrücken bilden kann – übrig bleibt. Der Schrumpfungsgrad kann bis zu 22% betragen.<sup>7</sup>

Eine einmal erlangte Schrumpfung kann nur durch vollständige Verflüssigung gelöst werden und die liegt bei 260°C.<sup>5</sup> Der Versuch, über dem Heißluftgerät die Gläser trotzdem einzuzwängen scheitert deswegen, weil die Zugfestigkeit des Polyamids sehr hoch ist. Bei einem Randquerschnitt von 10 mm<sup>2</sup> wären 4200 N erforderlich, um den Rand zu dehnen und zu zerreißen, was faktisch unmöglich ist. Damit schließt sich der Kreis: Die zugfestesten unter den Kunststoffen sind gleichzeitig warmschrumpfende Thermoplaste.

### Lichtdurchlässige Trübheit oder Hochtransparenz?

PA ist ungefärbt ein milchig-trüber Kunststoff, ebenso wie PP und PE. Polystyrol ist dagegen glasklar, wenn der Weichmacher fehlt. Mit Weichmacher versetzt ist PS klar, aber leicht eingetrübt (Abbildung 2, 3 und 6 im Vergleich).

Der Durchgang von Licht durch Medien ist ein physikalisches Phänomen, das im Beer'schen Extinktionsgesetz beschrieben wird.<sup>10</sup> Im Gegensatz zu Metallen ist das Absorptionsverhalten von Kunststoffen nicht ausgeprägt, d.h.: transmittierendes Licht durchströmt die hier angesprochenen Kunststoffe entweder klar oder getrübt.

Wenn glatte, ebene Oberflächen vorliegen, ist jeder Kunststoff glasklar, sofern besondere Bedingungen erfüllt sind: homogene Verteilung der Makromoleküle, homogene Verteilung evtl. vorhandener Additive (z.B. Weichmacher) und amorphe Matrix. Letzteres lässt sich erzeugen durch sekundär ausgeprägte Makromoleküle, die die Petrochemie herstellt. Homogenität kann durch die Kunststoff-Hersteller beeinflusst werden (z.B. durch Tempern bei Kunststoffgläsern). PS erfüllt die Bedingungen, weswegen die hohe Transparenz beim Joghurtbecher nur durch die Reflexion an der glatten Oberfläche minimiert wird.

Bei PP, PE und PA ist keine äußere, sondern eine „innere Reflexion“ vorhanden, die eine Trübheit entstehen lässt. Diese wird erzeugt durch Micellen, die größer sind als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes und deshalb unzählige Streuungen entstehen lassen. Die teilweise Extinktion (Auslöschung) durch Streuung ist dickenabhängig, wie Abbildung 6 darstellt.

Zum Vergleich: Die Makromoleküle von PE und PS bestehen beide nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Während die PE-Moleküle ohne Sekundärstruktur zur Micellenbildung neigen und deshalb durchströmendes Licht trübe erscheinen lassen, ist das Makromolekül des PS mit ausgeprägter Sekundärstruktur (Benzolringe prägen den Sekundärbereich) amorph und damit hochtransparent (Abbildung 7).

In der nächsten Ausgabe soll geklärt werden, wie Weichmacher chemisch zusammengesetzt sind und was sie physikalisch bewirken. Weiter soll geklärt werden, warum PA und Optyl keine Weichmacher benötigen und trotzdem so geschmeidig wie CA-Brillenfassungen sind. Auch Memoryeffekte sollen erläutert werden und die Notwendigkeit, warum manche Kunststoffe Metalleinlagen im Bügel benötigen, andere nicht. ■

Literaturnachweise und Referenzen auf Anfrage in der FOCUS Redaktion erhältlich



**JOHANNES SCHWEINEM**

ist Feinmechanikermeister und staatlich geprüfter Feinwerktechniker. Er ist seit 1983 Dozent an der Höheren Fachschule für Augenoptik in Köln (HFAK) mit den Schwerpunktthemen Werkstoffe, Technologie, Werkstatt und Brillenanpassung.



like  
myeyes

Meine Kontaktlinsen – einfach & sicher

Ja, ich will ...

... ein System, das Spaß macht!

### VORTEILE:

- Automatischer Versand an Ihre Kunden alle 3 Monate
- Große Linsen-Auswahl vieler namhafter Hersteller
- Speziell auf das System abgestimmte EDV-Lösung
- Hochwertiges Marketing für Präsentation & Verkauf
- Regelmäßige Trainings und Anwender-Treffen

Seit 2 Jahren erfolgreich am Markt!  
Exklusiv für Brillen-Profis!

brillen.profi  
einkauf.marketing.gemeinschaft

Brillen-Profi-Contact GmbH  
Mindelheimer Str. 17 · Kaufbeuren  
Telefon: 0 83 41 . 90 92 7- 0  
www.brillen-profi.de