

Einstieg in den Ausstieg

Seit eine PFAS-Regulierung im Gespräch ist, suchen Unternehmen mit Hochdruck nach Alternativen. Vieles ist in der Entwicklung und nicht immer liefert die Chemie die besten Lösungen. – Andrea Hoferichter



Das Freiburger Start-up Ionysis entwickelt PFAS-freie Membranen für Brennstoffzellen. Die schwarze Schicht enthält eine Katalysatormischung, die die Stromproduktion aus Wasserstoff und Sauerstoff fördert.

Beim Sportartikelhersteller Vaude im baden-württembergischen Tettngang wurde kürzlich ein Meilenstein gefeiert. Seit Anfang des Jahres kann das Unternehmen nach Jacken, Schuhen, Ruck- und Schlafsäcken auch Zelte und damit sämtliche Produktgruppen mit dem Prädikat „PFAS-frei“ anbieten. Der schrittweise Ausstieg aus den Fluorchemikalien begann bereits vor 15 Jahren. Mehrfach habe es Rückschläge gegeben, sagt Bettina Roth, die bei Vaude für Qualitätssicherung und Lieferketten zuständig ist. „Wir haben über viele, viele Testversuche feststellen müssen, dass ein Material ganz unterschiedliche Ergebnisse liefern konnte, teilweise auch abhängig von den Farben oder dem Fertigungsprozess bei den Zulieferern.“

Die Pionierarbeit hat Gründe. Schon lange ist bekannt, dass sich die per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) – eine Stoffgruppe mit heute mehr als 10 000 Vertretern – in der Umwelt anreichern und die Gesundheit der Menschen weltweit gefährden. Mit dem gelungenen Ausstieg kann das süddeutsche Unternehmen der geplanten EU-Verordnung zur Beschränkung der gesamten Stoffgruppe nun gelassen entgegensehen. Danach soll zuerst verschwinden, worauf sich am leichtesten verzichten lässt. Für wichtige Anwendungen, für die es noch keine Alternativen gibt, gelten längere Übergangsfristen oder Ausnahmen. Nicht alle Unternehmen sind vorbereitet, von etlichen hagelt es Gegenargumente. Vor allem fehlten Alternativen, heißt es in vielen Stellungnahmen und Positionspapieren.

Dabei bieten nicht nur weitere Sportartikelhersteller mittlerweile PFAS-freie Produkte an, sondern auch andere Branchen. Pfannen mit Keramikbeschichtungen etwa sind längst zu kaufen und viele Wärmepumpen oder Klimaanlage – auch für Autos – laufen schon heute statt mit Fluorgasen mit Propan oder Kohlendioxid. Und wer im Internet etwa nach PFAS-freien Schmierstoffen oder Dichtungen sucht, wird ebenfalls schnell fündig. In anderen Bereichen ist der Ausstieg offenbar schwieriger, etwa bei Brennstoff- oder Elektrolysezellen, in der Halbleitertechnik oder der Medizin.

EINZIGARTIGE EIGENSCHAFTEN

Zugegeben, PFAS haben ein einzigartiges Eigenschaftenpaket. Die Moleküle halten nicht nur hohen Temperaturen sowie aggressiven Chemikalien stand, sondern wirken auch zugleich wasser-, schmutz- und ölabweisend. „Häufig stellt man aber fest, dass PFAS als hochstabile Verbindungen auch ohne extreme Anforderungen eingesetzt wurden“, sagt Jakob Barz am Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB in Stuttgart. Sein Team arbeite daher mit Beschichtungen aus der Gasphase, über die sich aus verschiedenen PFAS-freien Chemikalien zum Beispiel wasserabweisende Schichten abscheiden lassen, etwa aus verästelten Silikonen. Sie könnten bei Bedarf so dünn abgeschieden werden, dass sie weder Strukturen noch Poren des Untergrunds blockierten, berichtet Barz. Das mache sie „ideal beispielsweise für die Beschichtung von Filtern, Dichtungsringen, Textilien oder Membranen“.

Die Membranen der Wetterjacken von Vaude wiederum werden schon seit 2010 aus einer Variante des Kunststoffes Polyurethan (PU) gefertigt, der auch in Kunstleder steckt. „Genauso wichtig ist aber eine wasserabweisende Ausrüstung. Und diese Umstellung war mangels vorhandener Alternativen wesentlich schwieriger“, berichtet Bettina Roth. Die aktuelle PFAS-freie Imprägnierung habe an der Oberfläche kleinste Ver-

„Die PFAS-haltigen Membranen sind über 30 Jahre optimiert worden. Quasi über Nacht einen Ersatz zu entwickeln, funktioniert natürlich nicht.“

ästelungen, an der Wassertropfen abperlten. Strukturell ist es das gleiche Prinzip wie bei mit PFAS behandelten Oberflächen. Allerdings halte die Imprägnierung nicht so lange, räumt Roth ein. „Wenn ich zum Beispiel regelmäßig einen Rucksack trage, dann knicken die Ästchen im Laufe der Zeit ab.“ Meistens reiche es, das Textil ein paar Minuten im Trockner bei kleiner Temperatur aufzufrischen. Andernfalls helfe Nachimprägnieren mit einem PFAS-freien Spray.

ENERGIEWENDE OHNE PFAS

Auch für Membranen und Membran-Elektroden-Einheiten für Brennstoff- und Elektrolysezellen zur Wasserstoffproduktion sind mittlerweile PFAS-Diätrezepte bekannt. Ein Pionier auf diesem Gebiet ist das Startup Ionysis aus Freiburg. Als es mit seiner Forschung vor sieben Jahren begann, wurde es noch belächelt. „Da war dieser Mythos, dass die Eigenschaften der Fluorverbindungen und deren Performance einfach unerreichbar sind“, sagt Gründer Matthias Breitwieser. „Aber das haben wir immer mehr widerlegt. Und dann irgendwann war ein Punkt erreicht, wo Industriepartner aufgesprungen sind.“ Heute arbeiten bei Ionysis rund 25 Mitarbeitende daran, den PFAS-Gehalt in den Membran-Elektroden-Einheiten immer weiter zu senken. Sie setzen dabei auf Kohlenwasserstoffe. Membranen aus diesen Alternativmaterialien seien den PFAS-haltigen Membranen in einigen Punkten sogar überlegen, berichtet Breitwieser. „Wegen kleinerer Poren sind sie weniger durchlässig für Gase. Das heißt, sie können deutlich dünner ausgelegt werden als die PFAS-basierten Stoffe.“ Und das steigere die Performance, insbesondere bei der Wasserstoffproduktion.

Die jüngste Investition des jungen Unternehmens ist durch eine Art Schaufensterscheibe zu besichtigen: eine mannshohe Pilotanlage für die Rolle-zu-Rolle-Beschichtung. Die Maschine trägt auf bis zu einen halben Meter breiten Membranen Elektrodenschichten aus einer entsprechend komponierten Tinte auf. Im Labor produziert das Team zudem weiterhin kleinere beschichtete Membranen. Zu tun ist noch genug. „Es gilt, mindestens sieben verschiedene Funktionsschichten von PFAS zu befreien“, erklärt Breitwieser. Besonders herausfordernd sei zum Beispiel der Ersatz einer mechanischen Verstärkungsschicht aus „gerektem, porösem Teflon“, die für eine gute Protonenleitfähigkeit mit sogenannten Perfluorsulfonsäuren verfüllt sei. „Bis alle Lagen ersetzt und skaliert sind, dauert es noch mindestens fünf Jahre“, glaubt der Ingenieur. „Die PFAS-halti-

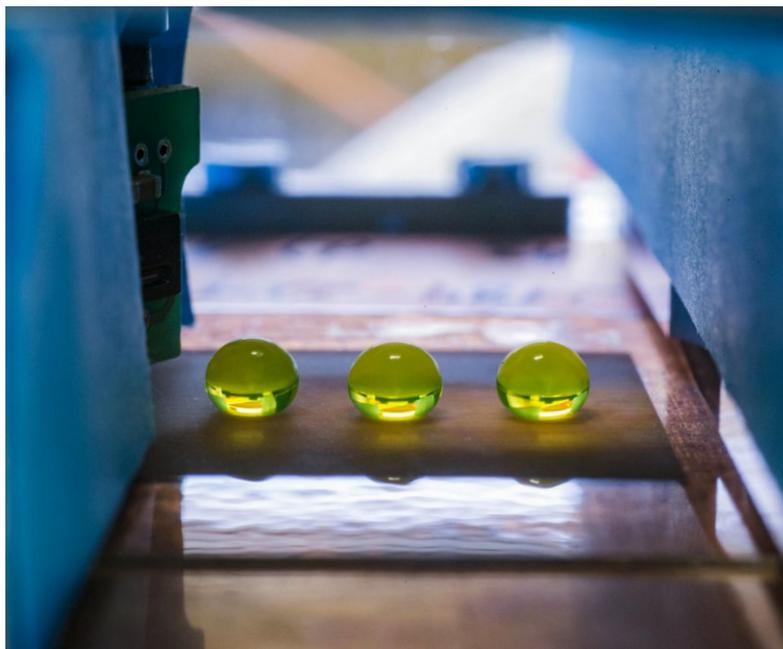
gen Membranen sind über 30 Jahre optimiert worden. Quasi über Nacht einen Ersatz zu entwickeln, funktioniert natürlich nicht.“

Auch bei klassischen Lithiumbatterien ist der Ersatz der Fluorpolymer-Membran offenbar noch das größte Problem. Der Hersteller Leclanché beispielsweise will im ersten Quartal dieses Jahres zwar PFAS-haltige Bindemittel aus den Elektroden verbannt haben. Wann die Separatoren, die Prozesse am Plus- und Minuspol trennen, frei von PFAS sein werden, steht hingegen noch nicht fest. Neue Batteriekonzepte wie Festkörperbatterien, die weder Binder noch Membran brauchen, sind noch in der Erprobung.

In der Halbleiterbranche fällt das Echo auf die geplante PFAS-Beschränkung gemischt aus. Johannes Habermehl vom Fraunhofer-Institut für photonische Mikrosysteme (IMPS) in Dresden ist zum Thema gerade mit vielen Unternehmen der Branche im Austausch. „Es gibt ein paar Dinge, da glauben wir, dass PFAS noch lange nicht oder gar nicht verzichtbar sind“, sagt er. Das betreffe PFAS-haltige Ätzgase und Anlagen, die aggressive Säuren, Basen sowie hohe Temperaturen aushalten müssen und in denen die Dichtungen auch keine Partikel freisetzen dürften. „Für diese Bedingungen fällt uns erstmal keine Alternative ein“, so der Forscher. Schon eher könnten fluorhaltige Prozessgase und die Tef-

Als umweltfreundlich gilt es auch, wenn Antihaftoberflächen nicht chemisch, sondern physikalisch hergestellt werden.

Ein Teststand am Fraunhofer IGB: Die Folie wurde mit einem Stempel erst strukturiert und dann in einem Plasma mit einer Polyurethanschicht überzogen. Das Ergebnis ist eine superhydrophobe Oberfläche, an der Wassertropfen sehr gut abperlen.



lon-Beschichtungen von Leiterplatten ersetzt werden, die Strukturen beim Ätzprozess stabilisieren – ähnlich wie Betonschalungen auf dem Bau.

VORBILD KORK ODER KIRSCHKE

Bei der Suche nach Ersatzstoffen besteht immer die Gefahr, den Teufel mit dem Beelzebub auszutreiben. Fachleute nennen es „regrettable substitutions“. Klaus Kümmerer von der Leuphana Universität Lüneburg sieht zum Beispiel Silikone kritisch. „Wie PFAS sind auch sie nicht bioabbaubar“, sagt er. „Sie können zwar von UV-Strahlung zersetzt werden, aber dann entstehen oft sogenannte zyklische Polysiloxane, von denen schon ein paar auf der Verbotsliste der EU stehen, weil sie eben persistent und auch toxisch sind.“ Weniger problematisch seien manche Biopolymere, etwa Suberin, das in Kork steckt, oder Cutin in Apfel- und Kirschhaut. Nach diesem Vorbild lassen sich laut dem deutschen Verbundprojekt BioBlas4Paper zum Beispiel wasserabweisende Papiere herstellen. Die Forschenden extrahieren dazu Fettsäuren aus Chia- oder Olivenöl und scheiden diese über ein Plasma auf Papieren ab.

Als umweltfreundlich gilt es auch, wenn die PFAS-typischen Antihaftoberflächen nicht chemisch, sondern physikalisch hergestellt werden – zum Beispiel durch eine Strukturierung mit dem Laser. Ein Team des Laserzentrums Hannover etwa will damit die Gleitfähigkeit von Skiern verbessern können. Andrea Friedmann vom Fraunhofer-Institut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen (IMWS) in Halle wiederum setzt zur Strukturierung von Kunststoffen auf einen Stempel aus Metalloxid. „Für den Stempel erzeugen wir auf Aluminium elektrochemisch eine Oxidschicht, die Poren mit einer hoch geordneten Struktur im Nanometermaßstab hat“, sagt die Forscherin. Diese Struktur werde unter Hitze in Kunststoffe gedrückt und nach dem Abkühlen wieder abgezogen. So entstehe eine wasserabweisende Schicht, an der auch keine Algen, Bakterien oder Schmutz haften. „Die Technologie könnte in Zukunft zum Beispiel für PFAS-freie Antibeschlagbeschichtungen für Brillengläser genutzt werden und in der Medizin etwa für die Innenwände von Schläuchen“, berichtet die Forscherin. Auch ölabweisende Strukturen ließen sich mit dieser Methode herstellen. Unklar ist, unter welchen Bedingungen sich die Strukturen zusetzen. „Gegebenenfalls müssten entsprechende Reinigungs- oder Regenerierungsverfahren entwickelt werden.“

Ein Wundermittel für den PFAS-Entzug gibt es nicht, dafür – kaum überraschend – eine bunte Palette innovativer Lösungen. Der Harvard-Ökonom Michael Porter hat schon in den 1990ern erkannt, dass Regulierungen zum Umweltschutz Innovationen befeuern. Ein Beispiel ist das weltweite Verbot der Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), die die Ozonschicht zerstören. Erst kam der Aufschrei der Industrie, die Stoffe seien unverzichtbar. Dann gelang der Ausstieg bekanntlich doch. ●