

Textilchemie

Wasserdicht auch ohne Fluor

Outdoorjacken, die über Stunden im Regen trocken halten – das verdanken wir lange Zeit vor allem den Fluorkohlenwasserstoffen. Jetzt sucht die Textilindustrie nach weniger umweltschädlichen Alternativen, die das Gleiche leisten – keine einfache Aufgabe.

In puncto Wasserabweisung sind poly- und perfluorierte Kohlenwasserstoffe Spitze. Das gleiche gilt für Öl, Blut und Schmutz. „Fluorkohlenwasserstoffe haben eine extrem niedrige Oberflächenenergie und sind daher von keiner Flüssigkeit benetzbar, weder von Wasser noch von Öl“, beschreibt Thomas Bechtold, Professor für angewandte Chemie und Textilchemie an der Universität Innsbruck. Diese Kombination von Eigenschaften macht die Substanzklasse einzigartig – kein Wunder, dass die Textilbranche sie so gerne verwendet.



Wasserdichte Outdoorbekleidung ohne fluorhaltige Verbindungen. Foto: M. Müller/ Sympatex

Allerdings ist inzwischen klar: Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen (per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS) sind mit Bedacht einzusetzen. Denn sie und ihre Abbauprodukte reichern sich in der Nahrungskette an oder verteilen sich mit dem Wasserkreislauf in der gesamten Umwelt. Einige baut die Natur nie vollständig ab – persistente Chemikalien eben. Einige PFAS sind in Europa bereits verboten, für andere werden Einschränkungen diskutiert [diese *Nachr.*, S. 31].¹⁻⁴⁾ Die Textilindustrie muss sich umorientieren.

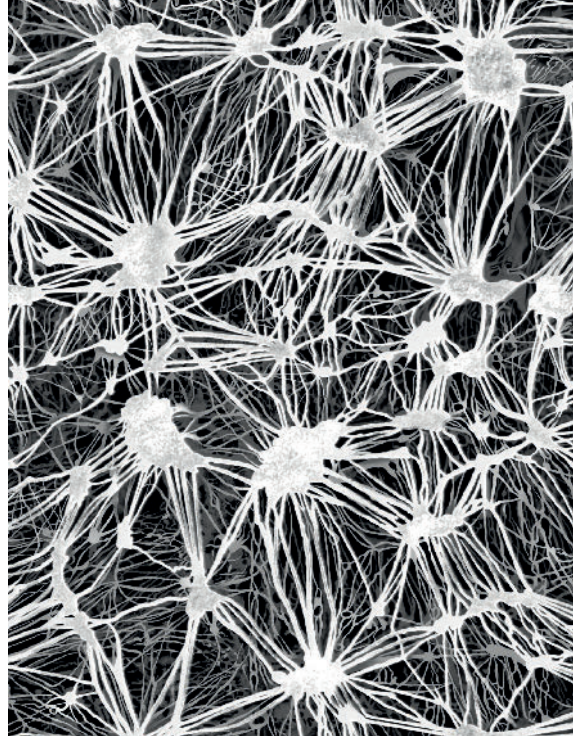
Fluor drinnen und draußen

Das vermutlich bekannteste fluorhaltige Produkt für Outdoorbekleidung ist die Goretexmembran des Unternehmens W. L. Gore & Associates, sie besteht aus expandiertem Polytetrafluorethylen (ePTFE). Um dies herzustellen, wird PTFE langgezogen (gereckt) – dadurch entsteht ein mikroporöses Material aus Fibrillen, verbunden durch Knoten (Abbildung oben). Die PTFE-Polymere sind stark wasserabstoßend, zudem enthält das Material laut Gore 1,4 Milliarden Poren pro Quadratzentimeter. Diese sind jeweils 20000 mal kleiner als

ein Wassertropfen, aber 700-mal größer als ein Schweißpartikel. Das macht das Produkt wasserdicht und gleichzeitig atmungsaktiv.

Fluorhaltige Verbindungen schützen zudem die Außenseite von Funktionskleidung. Durable-Water-Repellency (DWR-) Imprägnierungen verhindern, dass sich der Oberstoff mit Wasser vollsaugt. Perlen Wassertropfen auf einer Jacke ab, beruht dies auf einer DWR-Behandlung (Foto S. 23 links). Dirk Hegemann, Gruppenleiter Plasma & Coating an der Empa im schweizerischen St. Gallen, erläutert: „Es handelt sich dabei um nasschemische Verfahren, in denen Substanzen in Textilien hineingepresst und unter Hitze fixiert und getrocknet werden, sodass sie die textilen Fasern möglichst gut umhüllen“. Das funktioniert gut mit perfluorierten Chemikalien mit C8-Einheiten, die also acht CF_2 - oder CF_3 -Einheiten enthalten.

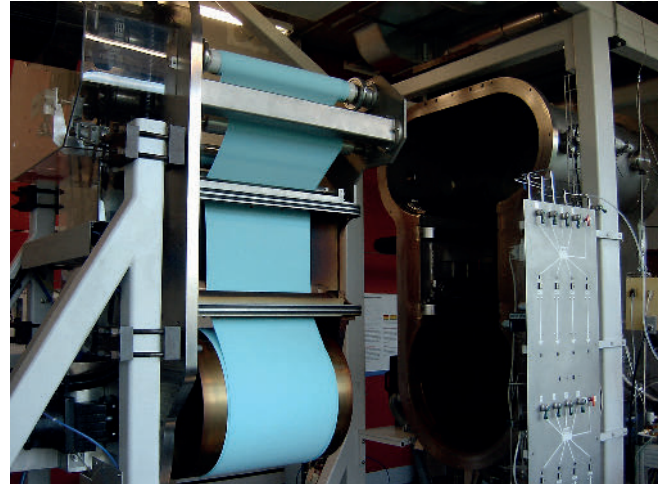
Um die Fluorkohlenwasserstoffe fest an die Textilien zu binden, tragen die Verbindungen reaktive funktionelle Gruppen, etwa Carbonsäure- oder Alkoholgruppen. Zum Einsatz kamen lange Zeit vor allem Fluortelomeralkohole, also per- und polyfluorierte Alkylverbindungen, die durch Telomerisation entstehen: Mehrere Moleküle



Die Goretexmembran aus ePTFE besteht aus Fibrillen und Knoten mit 1,4 Milliarden Poren pro Quadratzentimeter. Foto: Gore



Wassertropfen auf einem hydrophobierten Textil. Fotos: Empa



Pilotanlage an der Empa zur Plasmabeschichtung von Textilien.

Tetrafluorethylen reagieren mit Pentafluorethylidiodid über Zwischenstufen zu unverzweigten Perfluoralkylmonomeren.

Die perfluorierten Verbindungen werden beispielsweise über Urethan- oder Acrylankergruppen und kovalent gebundene Sauerstoffatome auf der Textiloberfläche chemisch gebunden; dabei dienen Isocyanate als Vernetzer. Die vielen nach oben gerichteten C-F-Ketten bilden eine Art Molekülwald, deren Baumkronen weit über die Textiloberfläche reichen und eine abstoßende Schicht bilden.

Kurz liegt im Trend

Langkettige PFAS mit acht oder mehr Kohlenstoffatomen haben ein besonders hohes Umweltgefährdungspotenzial, da sie persistent und giftig sind und sich in biologischen Materialien anreichern. Bekannteste Vertreter dieser Stoffgruppe sind das Perfluoroktansulfonat (PFOS) und die Perfluoroktansäure (PFOA), die in der EU bereits verboten ist beziehungsweise nur eingeschränkt verwendet werden darf. Für DWR-Imprägnierungen verwendete Fluortelomeralkohole können sich in der Umwelt in Perfluorcarbonsäuren wie PFOA

umwandeln. PFOA diente zudem lange Zeit als Polymerisationshilfe beim Vernetzen von TFE-Monomeren zu PTFE.

„Würde man alles korrekt machen, hätte man die Fluorkohlenwasserstoffchemie im Griff, aber Textilien werden vor allem in Asien beschichtet“, sagt Dirk Hege- mann. „Da wir in Europa darüber keine Kontrolle haben und nicht wissen, unter welchen Umweltstandards man dort arbeitet, ist das Thema Fluorkohlenwasserstoffe nur über Regulierungen, Verbote und Beschränkungen in den Griff zu bekommen.“

Aus Bekleidung können PFAS-Verbindungen durch Abrieb und beim Waschen frei werden und so in die Umwelt gelangen. UV-Strahlen, Feuchtigkeit und Wärme bewirken, dass sich die DWR-Polymer zersetzen; es entstehen Perfluoralkylsäuren sowie Fluorotelomeralkohole und andere flüchtige PFAS-Verbindungen.^{5,6)}

Seitdem langkettige perfluorierte Verbindungen ($\geq C8$) nicht mehr erlaubt sind, nutzt die Textilindustrie vermehrt kurzkettige Substanzen mit C₄- oder C₆-Gerüst, etwa Perfluorhexansäure (PFHxA) oder Perfluorbutansulfonsäure (PFBS). Diese Verbindungen gelten als weniger toxisch und persistent, sind

INFO: Genau hinschauen

Fluorfrei heißt nicht automatisch umweltfreundlich. Im Jahr 2018 untersuchte das Zentrum für Umweltforschung und Nachhaltige Technologien an der Universität Bremen 15 fluorfreie DWR-Formulierungen plus Hilfskomponenten auf dem Markt und fand in vielen Proben krebserregende, giftige oder gesundheitsschädliche Verbindungen.⁸⁾ Einige flüchtige organische Gefahrstoffe waren im Sicherheitsdatenblatt nicht ausgewiesen, die Deklaration der Hersteller war in einigen Fällen mangelhaft.

„Ein risikoarmer Umgang mit den untersuchten DWR-Formulierungen bedarf eines hohen Standards in der Arbeitssicherheit, gut ausgerüsteter Produktionsstätten, geschulten Personals und eines guten Abfall- und Abwassermanagements“, heißt es im Abschlussbericht. „Sollten diese Voraussetzungen nicht gegeben sein, wie es vielen Produktionsstätten im asiatischen Raum nachgesagt wird, dann geht die Hydrophobierung von Textilien mit einem erheblichen Risiko für Mensch und Umwelt einher.“

Ein Bericht des dänischen Umweltministeriums zu PFAS-freien Imprägnierungsmitteln in Textilien attestiert große Datenlücken über die Auswirkungen auf Gesundheit und Umwelt.¹¹⁾ Es seien kaum Informationen zu den Inhaltsstoffen verfügbar sowie zu enthaltenen Spuren von Ausgangsmaterial, Zwischen- und Abbauprodukten. Oft behandelten die Hersteller dies als Betriebsgeheimnis.

bisher allerdings auch weniger untersucht. Deutschland hat bereits einen Vorschlag bei der Europäischen Chemikalienagentur (Echa) eingereicht, wie Herstellung und Verwendung von (PFHxA) zu beschränken sind.⁷⁾

Fluorfrei innen

Inzwischen bieten die meisten Outdoorbekleidungshersteller PFAS-freie Alternativen an, darunter wasserdichte Membranen aus Polyurethan (zum Beispiel Texapore von Jack Wolfskin), aus Polyester oder aus Block-Copolymeren aus Polyether und Polyester (zum Beispiel Sympatex).

Auch die Goretexmarke brachte im Herbst 2022 erstmals eine fluorfreie Membran aus expandiertem Polyethen (ePE) auf den Markt. Das Material habe eine ähnliche Struktur wie ePTFE aus Knoten und Fibrillen mit Poren, erklärt Erik Schrei, Produktdirektor bei Gores

Textilwarensparte. „Wir nutzen zur Herstellung einige der gleichen Prozesse wie bei ePTFE, konnten also auf unserer jahrzehntelangen Erfahrung mit ePTFE aufbauen.“

Gore wolle seinen Kunden mit dem neuen Material ein Material mit kleinerem CO₂-Fußabdruck bieten, sagt Schrei. Die Goretexmembran aus ePTFE bleibt weiter erhältlich, allerdings plant das Unternehmen, die ePE-Produktion hochzuskalieren und die Mehrheit seiner Verbrauchertextilprodukte ab der Herbst-Winter-Saison 2025 komplett auf die neue Membran umzustellen. ePTFE würde weiterhin für anspruchsvollere Anwendungen benutzt – also etwa persönliche Schutzausrüstungen und Berufskleidungen für Feuerwehrleute, Polizei, Militär und in der Medizin.

Ganz einstellen will Gore die Produktion der ePTFE-Goretexmembran nicht, denn dazu gebe es keine Veranlassung. „ePTFE ist nicht wie andere PFAS“, sagt Erik Schrei. „Es zersetzt sich nicht, bioakkumuliert nicht.“ Das Umweltbundesamt (UBA) sieht das anders: Auch Fluorpolymere inklusive PTFE betrachte man als problematisch für die Umwelt, erklärt das UBA auf Nachfrage. Denn es sei ungeklärt, ob und wie viel des Polymers selbst, der fluorierten Hilfsstoffe aus der Herstellung oder der Abbauprodukte bei der Entsorgung, etwa aus unvollständiger Verbrennung, in die Umwelt gelangen.

Fluorfrei außen

Auch bei DWR-Imprägnierungen hat sich in den letzten Jahren viel getan. PFAS-freie Alternativen basieren zum Beispiel auf Paraffinen, Wachsen, Polyurethanen, anderen Kohlenwasserstoffen oder Silikonen.

Paraffine und Wachse wie beim ursprünglichen Ölzeug der Seefahrer sind jedoch wenig beständig: Sie lösen sich beim Waschen oder mit der Zeit durch Licht und Wärme ab. Eine Anbindung der Paraf-

finkette über Zirkoniumionen erhöht die Waschbarkeit; dabei entstehen stabile Chelatkomplexe mit den Sauerstoffatomen auf der Textiloberfläche.⁸⁾

Auch Gore imprägniert seine Lamine für Outdoorprodukte seit vier Jahren fluorfrei, mit selbstentwickelten Produkten auf Kohlenwasserstoffbasis. Die Wasserabweisung sei hervorragend, aber „wir sagen unseren Kunden offen, dass ohne fluoridierte DWR die ölabweisende Wirkung verloren geht“, sagt Erik Schrei. „Das ist die Realität der fluorfreien Chemie und eine Herausforderung für die gesamte Branche.“ Wissenschaftler:innen bei Gore und anderen Unternehmen arbeiteten daran, dieses Problem zu lösen.

Textilien lassen sich auch mit Silikonen wasserdicht machen. Die Substanzen basieren auf Polydimethylsiloxanen [-Si(CH₃)₂O-]. Diese Siloxane sind unter Reach registriert; einige cyclische Siloxane hat die Echa als persistent, bioakkumulierend oder toxisch eingestuft – oder gleich alles zusammen. Aber: Silikon sei nicht gleich Silikon, es stehe ein riesiger Baukasten zur Verfügung, sagt Tung Pham, der Leiter des Forschungsinstituts für Textilchemie und Textilphysik an der Universität Innsbruck. „Wenn man die Silikone gründlich auswählt und sauber vernetzt, ist diese Verbindungsklasse aus toxikologischer Sicht eine gute Alternative und nach heutigem Kenntnisstand sehr sicher.“ Sein Forschungsinstitut arbeitet an einer Methode, die Silikone als hauchdünne Filme auf Textilien aufdruckt.⁹⁾

Plasma statt Nasschemie

Dirk Hegemann von der Empa setzt auf Beschichtungsverfahren mit Plasmatechnik, wie sie bereits in der Mikroelektronik und beim Beschichten von Werkzeugen zum Einsatz kommt. Dabei wird die Textiloberfläche zunächst im Plasma aktiviert, fährt auf der Rolle zu-

INFO: Wenn Fluorverbindungen unverzichtbar sind

Dirk Hegemann von der Empa sieht einen kompletten Verzicht auf Fluorkohlenwasserstoffe bei Textilien derzeit kritisch: Bei vielen Anwendungen sei das bisher nicht möglich – etwa, weil man eine Schmutz- und Ölabweisung dringend benötigt, bei Schutzausrüstungen beispielsweise. „In dem Fall sind Plasmabeschichtungen umweltverträglicher als Nasschemie“, sagt er. Als Ausgangsgase ließen sich dafür reine Fluorkohlenwasserstoffe oder sogar Fluorkohlenstoffe einsetzen; reaktive sauerstoffhaltige Gruppen wie bei den Fluortelomeralkoholen braucht es nicht. Die Methode sei materialsparend: „Nasschemisch bringt man typischerweise eine einen Mikrometer dicke Beschichtung auf. Im Plasma reichen unter 100 Nanometer.“ Die Unternehmen Europlasma in Belgien und P2i in Großbritannien beschichten Textilien bereits mit Fluorkohlenwasserstoffen im Plasma. Spezialisiert haben sie sich auf Nischenprodukte, die auch teurer sein dürfen, etwa Textilien für den medizinischen Gebrauch oder Sportschuhe.



Regenturm an der Empa: Funktionstextilien im Belastungstest (zehn Meter Fallhöhe und verschiedene Regenarten). Foto: Empa

AUF EINEN BLICK

Fluorkohlenwasserstoffe haben eine extrem niedrige Oberflächenenergie und sind daher nicht von Wasser, Öl, Blut oder Schmutz benetzbar. Das machte sie zu den beliebtesten Beschichtungen bei Funktionskleidung.

UV-Strahlen, Feuchtigkeit und Wärme zersetzen polyfluorierte Verbindungen. Die Abbauprodukte sind giftig und reichern sich in der Umwelt an.

Es gibt Alternativen, um Textilien zu beschichten. Allerdings bringen sie nicht die gleiche Leistung, und die Herstellung ist teurer oder die Umrüstung auf neue Verfahren kostet Geld.

Rolle-Anlage weiter und wird dann im nächsten Schritt im Plasma aus der Gasphase heraus beschichtet (Foto S. 23 rechts). Einsetzen lassen sich beispielsweise Siloxane oder Kohlenwasserstoffe. „Man erzeugt in situ Anbindungsstellen auf dem Stoff und reaktive Gruppen in den Verbindungen, mit denen beschichtet wird“, erklärt Hegemann. „Beides reagiert dann miteinander. Dadurch haftet die DWR-Imprägnierung fest am Textil. 50 oder 100 Zyklen an Waschbeständigkeit lassen sich so erreichen.“

Aber bei aller Notwendigkeit, für Fluor einen Ersatz zu finden – die Textilindustrie arbeitet laut Hegemann gerne mit ihren konventionellen Verfahren. Investitionen in neue Techniken müssen gut begründet sein. „Wenn wir sagen: Wir haben ein neues Verfahren, das umweltverträglicher ist als die bestehenden, aber nicht kostengünstiger, dann wird man das nicht einführen können. So eine Argumentation kommt erst zum Tragen, wenn etwas verboten wird.“

Angepasst statt Overkill

Bisher gibt es keine fluorfreie Alternative, die Fluorkohlenwasserstoffe mit all ihren Eigenschaften eins zu eins ersetzen kann. Das ist auch nicht immer nötig. Forschende der Universität Leeds attestierten fluorfreien DWR-Imprägnierungen auf Kohlenstoffbasis ähnliche gute wasserabweisende Eigenschaften wie den fluorhaltigen.¹⁰⁾ PFAS-Chemie für Outdoorbekleidung sei „over-engineering“. Thomas Bechtold stimmt dem zu: „Bei Autositzen ist eine Oleophobie sicher wichtig, aber ein Outdoor-Sportler oder Wanderer schüttet sich normal nicht mit Ketchup und Joghurt voll. Der braucht lediglich den Wetterschutz.“

Die Textilindustrie stehe vor der Herausforderung, von extrem leistungsfähigen Produkten wieder auf solche mit lediglich ausreichender Wirkung zurückzuschwenken.

„Marketingabteilungen haben viele Jahre lang über die Fluorkohlenwasserstoffe enorme Werte propagiert, die für Feuerwehreinsetzkräfte vielleicht nötig, aber für den Durchschnittswanderer völlig überzogen sind.“

Es geht jetzt darum zu beurteilen, was ein Kleidungsstück tatsächlich können muss, und akzeptable Einschränkungen in Kauf zu nehmen. Schließlich ist es ein Unterschied, ob man den Hund im Nieselregen ausführt, mit Rucksack aufs Matterhorn steigt oder Menschen aus einem brennenden Haus rettet. ■

Die promovierte Chemikerin **Brigitte Osterath** arbeitet als freie Wissenschaftsjournalistin in der Nähe von Bonn. www.writing-science.de

- 1) Verordnung (EU) 2017/1000 der Kommission zur Änderung von Anhang XVII der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates
- 2) Richtlinie 2006/122/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zur dreißigsten Änderung der Richtlinie 76/769/EWG
- 3) Verordnung (EU) 2021/1297 der Kommission vom 4. August 2021 zur Änderung des Anhangs XVII der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments
- 4) echa.europa.eu/en/registry-of-restriction-intentions/-/dislist/details/0b0236e18663449b
- 5) I. van der Veen, A.-C. Hanning, A. Stare et al., Chemosphere 2020, 249, 126100
- 6) S. Schellenberger, I. Liagkouridis, R. Awad et al., Environ. Sci. Technol. 2022, 56, 3471–3479
- 7) echa.europa.eu/registry-of-restriction-intentions/-/dislist/details/0b0236e18323a25d
- 8) A. Schramm, M. Markiewicz, S. Stolte, N. Espey, T. Schmid, J. Arning, „Wasserdicht, atmungsaktiv und grün – Nachhaltige Ausrüstung von Outdoor-Textilien – Vergleichende Risikobewertung kurzketziger poly- und perfluorierter Alkylverbindungen mit fluorfreien Ersatzstoffen“, Abschlussbericht, 2018. www.dbu.de/projekt_31708/01_db_2848.html
- 9) M. Turalija, T. Bechtold, J. Appl. Polym. Sci. 2015, 42594
- 10) P. J. Hill, M. Taylor, P. Goswami, R. S. Blackburn, Chemosphere 2017, 181, 500–507
- 11) C. Lassen, A.A. Jensen, M. Warmning, Danish Environmental Protection Agency, LOUS Survey of chemical substances in consumer products, 2015