



Dank Fluorpolymeren sind Smartphones wasserdicht und funktionieren auch unter der Dusche oder nach einer halben Stunde im Schwimmbaden. Bild: saf4ry, generiert mit KI/Adobe Stock

## Regulierung

# Ersetzbar oder nicht

Alternativen für thermisch und chemisch beständige Fluorpolymere finden: Vor dieser Aufgabe stehen Unternehmen in Europa derzeit, denn die EU plant, per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) zu beschränken. Welche Verbindungen kommen in Frage, und wo liegen Probleme?

Seit März 2023 liegt ein Vorschlag der European Chemical Agency (Echa) vor, der per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) in ihrer Nutzung beschränken oder verbieten soll. Fluorpolymere enthalten  $\text{CF}_2$ - oder  $\text{CF}_3$ -Gruppen und bilden mit 38 Vertretern eine kleine Untergruppe der PFAS. Sie sind als polymers of

low concern (PLC) eingestuft – also als wenig bedenklich für menschliche Gesundheit und Umwelt. Viele Länder, beispielsweise die USA, Kanada, Großbritannien, Dänemark, Frankreich, China und Japan, wollen deshalb die Fluorpolymere aus dem Echa-Vorschlag ausschließen.

Trotzdem suchen Unternehmen in der Europäischen Union (EU) nach Alternativen zu Polytetrafluorethylen (PTFE) und anderen Fluorpolymeren.

### Eigenschaften der Fluorpolymere

Kunststoffe lassen sich anhand ihrer maximal zulässigen Dauergebrauchstemperatur kategorisieren: Bis  $90^\circ\text{C}$  spricht man von Standardkunststoffen, bis  $140^\circ\text{C}$  von technischen und bei noch höheren Temperaturen von Hochleistungskunststoffen (Abbildung 1).

Nach 20 000 Stunden bei ihrer Dauergebrauchstemperatur behalten die Kunststoffe mehr als die Hälfte ihrer Eigenschaften, etwa mechanische wie Reißfestigkeit und Reißdehnung. Alle Fluorpolymere gehören zu den Hochleistungskunststoffen.

Fluorelastomere sind amorph; PTFE, modifiziertes PTFE und Fluorthermoplaste (FTP) teilkristallin.

Bei Suche nach Alternativen auch zu berücksichtigen: Mit einer Bindungsenergie von  $439\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ist die Bindung zwischen Kohlenstoff und Fluor die stärkste organische. Ihr Zerfall ist energetisch ungünstig. Deshalb ist PTFE beispielsweise nicht brennbar. Die Fluoratome schirmen das Kohlenstoff-Rückgrat der PTFE-Moleküle ab; chemische Angriffe an den Schwachstellen – den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen –



Der Chemiker Michael Schlipf hat über Herstellungsverfahren von Polyamiden promoviert. Beruflich befasste er sich seit dem Jahr 2013 damit, Fluorpolymerprodukte und -anwendungen zu entwickeln, sowie mit Verarbeitungsverfahren für das unlösliche, nicht schmelzende Polytetrafluorethylen. Heute leitet er das von ihm gegründete Unternehmen FPS (Fluorocarbon Polymer Solutions). Seit dem Jahr 1985 ist er zudem Hochschul-Lehrbeauftragter für Kunststoffe im Maschinenbau. Schlipf ist Vorsitzender der Fluorpolymergruppe des Kunststoffverbandes pro-K und Mitglied des Wirtschaftsrates.



Werkstoff	Temperatur (°C)	Wasser	Säure	Lauge	Öle und Fett	Kraftstoff	Ozon	Aliphatische Kohlenwasserstoffe (KW)	Aromatische KW	Chlorierte KW
PTFE	-190 bis 250	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
EPDM	-30 bis 140	✓	✓	✓	✗	✗	(✓)	✗	✗	✗

Tab. 1. Beständigkeit von Polytetrafluorethylen (PTFE)- und Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM)-Werkstoffen im praktischen Einsatz als Pumpenmembran. Grüne Haken: für das entsprechende Medium geeignet, rote Kreuze: ungeeignet. Quelle: Lit. 1)

serstoffe nicht erzielen – diese würden zerfallen. Die Mesomerie aromatischer Strukturen, Mehrsträngigkeit wie in Leiterpolymeren oder funktionelle Gruppen wie Imid- oder Etherketongruppen führen zu höherer Stabilität bei Hochleistungskunststoffen. Wegen der hohen Bindungsenergie der C–F-Bindung gehören zu diesen auch die Fluorpolymere.

### Alternativwerkstoffe

Als Alternative zu PTFE-Werkstoffen in chemischen Anlagen, etwa in Pumpen, Ventilen, Hähnen oder sonstigen Armaturen, könnte sich Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) eignen. Bei dynamisch belasteten Teilen wie Pumpenmembranen wird es bereits eingesetzt. Fraglich ist, ob es sich auch für Dichtungen nutzen lässt. Ein Vergleich mit PTFE im Einsatz als Membran (Tabelle 1) zeigt: Gegenüber mehr als der Hälfte der Medien in Chemieanlagen ist EPDM unbeständig – und daher für die meisten Anwendungen nicht oder nur eingeschränkt geeignet, wie Erfahrungen aus dem Betrieb von Membranpumpen belegen. Verschiedene Membranmaterialien wurden in Doppelmembranpumpen mit Medienkontakt untersucht hinsichtlich des maximal möglichen Lastwechsels bis zum Membranbruch.<sup>1)</sup>

Ein ähnliches Ergebnis ist zu erwarten bei einer Werkstoffprüfung unter Anwendung der 13 Kriterien, die durch die Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD) festgelegt wurden, um sichere Produkte (Products of low concern, PLC) zu klas-

sifizieren.<sup>2)</sup> Dazu gehören etwa die Stabilität gegenüber physikalischen, chemischen oder biologischen Einflüssen, die elektrische Ladung oder die Löslichkeit.

Fluorpolymere erfüllen alle 13 Kriterien der OECD-Werkstoffklassifizierung. Wie lässt sich das erklären?

Die aliphatischen Reste von EPDM sind ähnlich beständig wie die von Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP). Mit 140°C ist die Dauergebrauchstemperatur von EPDM höher als die von PE und PP (90°C), weil der Werkstoff über Dien-Monomere chemisch zum Elastomer vernetzt ist.<sup>3)</sup> Mit der Beständigkeit von PTFE kann EPDM allerdings nicht mithalten, weil EPDM kein mesomeriestabilisiertes Alkylgerüst aufweist und die Bindungsenergie der C–H-Bindung mit 414 kJ·mol<sup>-1</sup> niedriger ist als die der C–F-Bindung.

Als Werkstoffalternativen für PTFE könnten auch Naturkautschuk (NR), Perbunan (NBR), Terban (HNBR), Viton (FPM), Hypalon (CSM) oder Silikon (VQM) in Frage kommen. Diese Elastomere sind Werkstoffe, die im Maschinen- und Fahrzeugbau oder in chemischen Anlagen eingesetzt werden, etwa als Membran in der Sensor- oder Pumpentechnik. Für den Kontakt mit speziellen Medien sind sie geeignet. Allerdings ist keiner dieser Werkstoffe ein Alleskönner.

Auf Alternativwerkstoffe umzustellen, kann für Anlagenbetreiber Kosten verursachen:

Dichtungen auf PTFE-Basis eignen sich für nahezu alle Anwendungen. In einer Anlage lassen sich für alle Teile die gleichen Dichtungen nutzen, selbst wenn es eine

Mehrzweckanlage ist. Die bisherigen PTFE-Alternativen sind weniger universell. Daher ist ein größeres Dichtungssortiment nötig – das birgt die Gefahr von Verwechslungen. Dichtungswechsel, etwa bei Produktumstellung, bedeuten zusätzlichen Aufwand und reduzieren die Anlagenverfügbarkeit.

### Neuentwicklungen

In Deutschland und anderen europäischen Staaten haben viele Unternehmen in den letzten zwei Jahren Zeit, Geld und Arbeitskraft investiert, um Antworten für Fragen aus dem PFAS-Beschränkungsansatz der Echa zu finden. Zusätzlich waren die notwendigen Eingaben im Rahmen der öffentlichen Diskussion des PFAS-Beschränkungs-vorschlags bürokratisch enorm aufwendig.

Unternehmen mussten potenzielle Alternativen auswählen, teilweise neu entwickeln, aufbereiten und testen. Ressourcen für Neuentwicklungen gab es in dieser Zeit nicht mehr; es taten sich Innovationslücken auf. Neuentwicklungen bei den Fluorpolymeren gab es kaum.

Andere Regionen der Welt, etwa China, unterscheiden regulatorisch zwischen polymeren und nicht polymeren PFAS. Global wächst daher der Fluorpolymermarkt. Anwendungen in E-Mobilität, Halbleiterproduktion, Luft- und Raumfahrt, Computertomographie (CT), Chirurgie und 5G-Datentransformation profitieren von der Hochleistungsfähigkeit der Fluorpolymere. In China wurden beispielsweise Batterien für Elektrofahrzeuge entwickelt, die die Reichweite

erhöhen, und Trockenelektroden zu deren sicherem Betrieb. Beide Anwendungen sind ohne Fluorpolymere nicht realisierbar.

Dass Smartphones heutzutage wasserdicht sind, ist ebenso Fluorpolymeren zu verdanken. Biaxial verstreckte, also durch einen Reckprozess in Längs- und in Querrichtung hergestellte Fluorpolymermembranen schützen die für Mikrofon und Lautsprecher erforderlichen Öffnungen. Diese Membranen verhindern, dass Wasser eindringt, lassen Schallwellen allerdings ungedämpft passieren.

Ein weiteres Beispiel ist eine vom Unternehmen FPS im Jahr 2024 entwickelte PTFE-Membran, mit der bis zu fünfmal mehr Pumpenhübe realisiert werden können, als das mit bisherigen Produkten der Fall war. Testläufe wurden nach dem Erreichen von mehreren Millionen Hüben aus Zeitgründen abgebrochen, um die Markteinführung nicht zu behindern. Die Membran lässt sich etwa in der chemischen Prozessindustrie, Halbleiterindustrie, Lebensmittelproduktion oder in Lackierbetrieben nutzen, um Wartungsintervalle zu verlängern und den CO<sub>2</sub>-Fußabdruck durch längere Einsatzzeiten zu senken.

## Kommentar

Im PFAS-Regulierungsansatz sind die Verantwortlichen von dem abgewichen, was die EU vorgegeben hat: Der Vorschlag ist nicht stoffbezogen und nicht risikobasiert. Stattdessen sollen ganze Stoffgruppen reguliert werden, die überwiegend noch nicht klassifiziert sind – ihr Risikopotenzial ist noch nicht bekannt. Vom europäischen Rechtsrahmen ist dieses Vorgehen nicht gedeckt. Ein pauschaler Verbotsansatz birgt die Gefahr, dass die Verhältnismäßigkeit, also die Abwägung von Risiko und Nutzen, unbeachtet bleibt.

Als Gründe für die Stoffgruppen-Regulierung geben die Verantwortlichen an: große prognostizierte

PFAS-Emissionen von 75 000 Tonnen im Jahr 2020<sup>4)</sup> und die Gefahr von regrettable solutions. Das sind Stoffe mit ähnlichen Eigenschaften, die die Industrie nach dem Verbot einer Substanz nutzt. Diese Alternativen sind zwar nicht verboten, aufgrund der Ähnlichkeit zum regulierten Stoff aber meist auch ähnlich in ihrer Löslichkeit, Mobilität und Bioakkumulation und könnten daher zukünftig ebenfalls ein Risiko darstellen. Die Regulatoren hat das in der jüngeren Vergangenheit verärgert, als die Industrie auf regulatorische Verbote mit der Einführung alternativer Problemlösungen reagierte. Dies war bei PFAS insbesondere in den letzten 25 Jahren der Fall.

Nach dem Verbot der Perfluorooctansäure (PFOA), einem Emulgator beim Herstellen von Fluorpolymeren, führte die Chemieindustrie etwa die Alternativen Adona und GenX, fluorhaltige Substanzen mit kürzeren CF<sub>2</sub>-Ketten als bei PFOA, und andere Perfluoralkylcarbonsäuren als Ersatz ein. Als Polymerisationshilfsmittel werden sie nach der Polymerisation vom Polymer abgetrennt, zurückgewonnen, aufbereitet und wieder eingesetzt. In der Vergangenheit kam es dabei zur Freisetzung geringer Mengen PFOA (wenige 100 Kilogramm bezogen auf die prognostizierte Emissionsmenge von 75 000 Tonnen PFAS im Jahr); heute gibt es verbesserte Verfahren mit sogar nahezu zu Null-Emission.

Dabei hätte es eine bessere Lösung als das Verbot gegeben: die PFOA-Freisetzung während der Polymerisation zu begrenzen. Das wäre etwa durch geschlossene Wasserkreisläufe möglich. PFOA hat verglichen mit allen in der Zwischenzeit eingeführten Alternativ-Emulgatoren immer noch Vorteile: Es ist in geringeren Mengen einsetzbar und lässt sich am besten recyceln.

Fluorpolymere lassen sich auch ohne fluorierte Emulgatoren herstellen, beispielsweise nach dem Suspensions-Verfahren oder mit

nicht fluorierten Polymerisationshilfen (non-fluorinated polymerization aid, NFPA). Letztere sind ungeeignet für vollfluorierte Polymere, eignen sich aber, um teilfluorierte herzustellen. Dafür werden inzwischen nur noch fluorfreie Emulgatoren eingesetzt – ein Erfolg des noch laufenden PFAS-Beschränkungsverfahrens.

Auch wenn sich das PFAS-Beschränkungsverfahren der EU noch in seiner technischen Phase unter Federführung der Echa befindet, zeichnen sich schon Auswirkungen auf die Belastbarkeit des Industriestandorts Europa ab: Firmen verschieben Investitionen oder investieren im außereuropäischen Ausland. Ein Beispiel ist eine Verlagerung der Antibiotikaproduktion nach Indien. Dadurch verstärkt sich die Abhängigkeit Deutschlands von Importen lebenswichtiger Medikamente aus dem Ausland. Zwar gehören Medikamente mit CF<sub>2</sub>- oder CF<sub>3</sub>-Strukturelementen zu den PFAS, sind jedoch von der Beschränkung ausgenommen. Allerdings lassen sie sich unter der PFAS-Regulierung nicht mehr wie bisher herstellen, da für die Synthese PFAS nötig sind, die nicht als Medikamente eingestuft und deswegen verboten sind.

Man kann den Eindruck gewinnen, dass die Regulierungsbehörden mit einem pauschalen PFAS-

## AUF EINEN BLICK

Fluorpolymere gehören zu den PFAS und sind beständig gegenüber Temperaturen über 140 °C und nahezu allen Medien wie Säuren, Laugen, Öl und Lösungsmitteln.

Sie werden eingesetzt in der E-Mobilität, Halbleiterproduktion, Luft- und Raumfahrt, Pharmazie und in chemischen Anlagen, etwa als Armaturen und Dichtungen.

Bisherige Alternativen für Fluorpolymere sind weniger beständig und weniger vielseitig nutzbar.

Fluorpolymere sollten nicht pauschal reguliert werden, sondern differenziert anhand ihres Risikopotenzials.

Verbot von gleichzeitig mehr als 14 000 meist unbekannt Substanzen hoher Diversität den Rahmen ihrer Möglichkeiten überschritten haben; auch weicht der Ansatz vom vorgegebenen stoffbezogenen, risikobasierten Vorgehen ab. 5642 Eingaben (in Form einer durch zwölf Echa-vorgegebene Fragen strukturierten Bewertung des Regulierungsvorschlags) gab es im Rahmen der öffentlichen Diskussion des PFAS-Regulierungsverfahrens. Das bisher umfangreichste EU-Beschränkungsverfahren mit zirka 800 Eingaben hat fünf Jahre gedauert. Bei PFAS ist nach dieser Erfahrung vor dem Jahr 2030 kein Ende des technischen Verfahrensabschnittes zu erwarten.

Eine zeitnahe politische Entscheidung durch EU-Kommission und -Parlament ist deshalb dringend erforderlich, um Schäden für den Industriestandort Europa abzuwenden: Der pauschale PFAS-Regulierungsansatz ist zu stoppen und durch einen differenzierenden Ansatz zu ersetzen. Ein geeigneter Ansatz, der jetzt schon in außereuropäischen Regionen angewandt wird, unterscheidet zwischen polymeren und nicht polymeren PFAS. In jedem Fall sollten die Kriterien helfen, Umwelt und Lebewesen zu schützen und gleichzeitig ermöglichen, den Industriestandort Europa zu erhalten und auszubauen. Denn in Europa sind die Standards für Sicherheit und Umwelt und Ge-

sundheitsschutz hoch. Eine Europa-Flucht der chemischen und pharmazeutischen Industrie birgt das Risiko zunehmender globaler Umweltverschmutzung. ■

- 1) Firma Gottlob Dietz – Elastomerteile, Werkstoffauswahl – kein Problem!, 2024
- 2) S. H. Korzeniowski, R. C. Buck, R. M. Newkold, A. E. Kassmi, E. Laganis et al., Integr Environ. Assess. Manag. 2023, 19, 326, doi: 10.1002/ieam.4646
- 3) C. E. Mortimer, U. Müller, Chemie: Das Basiswissen der Chemie in Schwerpunkten, 1973, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- 4) F. Aeverbeck, Vortrag: BioPRO BW – Regulatorik Nachgefragt: Bedeutung von PFAS in der Gesundheitsindustrie; 19.9.2024

## Pilze, Apfel und Grünkohl

Das neunte European Chemistry Partnering (ECP) im Februar vernetzte Akteur:innen der chemischen Industrie. Unter rund 300 teilnehmenden Unternehmen waren auch viele Start-ups, die nachhaltige Produkte aus Pflanzen herstellen.



Netzschleimpilz, *Hemitrichia serpula*, Fundort: Deutschland, Erbach-Ringingen

Foto: Holger Krisp, unter CC BY-SA 4.0-Lizenz auf t1p.de/iaszg

Bei der Veranstaltung im Haus der Dechema in Frankfurt brachten die Organisator:innen des Beratungsunternehmens BCNP Consultants mit Geschäftsführer Holger Bengs über 400 Teilnehmende in 20-Minuten-Speeddatings, Paneldiskussionen und Vorträgen zusammen. Dabei waren Mitarbeitende von Unternehmen, Gründer:innen, Berater:innen, Investor:innen und Journalist:innen. Einige Unternehmen stellten sich an Infoständen vor.

In einer von vier Start-up-Pitch-Sessions ging es in fünf Vorträgen um Lebensmittel, Ernährung und Biotechnologie:

Biomimetische Reaktoren, um Zellsekrete wie Moschus, Milch oder Gifte ohne Tiere zu produzieren, nutzt das Start-up Fluvion.

Das Start-up S2B produziert pflanzliche Triterpene aus marinen Netzschleimpilzen, darunter Squa-

len, Ursol- und Oleanolsäure sowie Lupeol. Terpene sind zum Beispiel in Nahrungsergänzungsmitteln, Kosmetika, Duft- oder Geschmacksstoffen wie Menthol oder Medikamenten, etwa dem Malaria-Mittel Artemisinin, enthalten. Sie stammen derzeit etwa aus Fischöl – jährlich produziert die Industrie rund eine Million Tonnen davon. Für eine Tonne Squalen werden zirka 3000 Haie getötet. Für ein Kilogramm des Terpengeschmacksstoffs Nootkaton werden 400 Tonnen Grapefruits geerntet, die auch als Nahrung dienen könnten.

Das Start-up Bioactive-Food stellt einen Extrakt aus Apfel und Grünkohl her, der hilft, den Blutzuckerspiegel im Normbereich zwischen 70 und 140 Milligramm pro Deziliter zu halten – wichtig etwa für Diabetiker:innen. Beide Extrakte allein zeigen keine Wirkung auf den Blutzuckerspiegel. ME