



Zur Wirkung von Fluorwachsen

Matthias Scherge

ARTIKELINFORMATION

Schlüsselworte:

Fluorwachs

Skipräparation

KURZFASSUNG

Fluor ist das Salz in der Suppe des Skisports und ist gerade dabei, zum Sandkorn im Getriebe zu werden. Beschleunigt durch Entwicklungen im Arbeitsschutz, ist das Element Fluor und seine Verbindungen in den Fokus weitreichender Entscheidungen geraten. Eine davon ist das FIS Verbot für fluorierte Skiwachse ab der Saison 2020/21. Fluor hat neben der Verringerung des Saugeffekts, der zumeist um Null Grad Celsius Schneetemperatur auftritt, eine bisher noch kaum diskutierte Auswirkung über den gesamten Temperaturbereich, was es so wertvoll macht. Daher könnte der Verzicht auf Fluor ein großer Nachteil sein und der wettkampfnaher Nachweis von Fluorwachsen dürfte sich problematisch gestalten.

©Team Snowstorm

1 Einführung

«Aufruhr in der Welt der Wachse: Ein EU-Fluorverbot verunsichert Dario Cologna und Co.» schreibt das *St. Galler Tagblatt* am 13. November 2019 [1]. Zehn Tage danach tagte das FIS Council in Konstanz und überraschte mit dem Verbot von fluoriertem Skiwachs, welches nachgewiesenerweise negative Umwelt- [2] und Gesundheitseffekte [3] bewirkt, für alle FIS Disziplinen beginnend mit der Wettkampfsaison 2020/21. Seit dem überschlagen sich die Meldungen von besorgten Sportlern, Funktionären, Skitechnikern und Wachsherstellern. Während bei vielen Akteuren Verständnis zur FIS Entscheidung herrscht und den meisten die ökologischen und gesundheitstechnischen Implikationen bewusst sind, entzündete sich eine lebhaft diskutierte Diskussion zum Nachweis des Fluors auf präparierten Ski. Unsicherheit besteht, ob bereits unabsichtlich eingeschleppte Kontaminationen Strafen nach sich ziehen könnten.

Dieser Artikel widmet sich nach einem kurzen historischen Abriss der Wirkungsweise sowie dem messtechnischen Nachweis von Fluor im Wachs und schließt mit Informationen für Skifahrer zu derzeit in Internetforen kursierenden Fragen.

2 Historie

Auf der Suche nach wasserabstoßenden Chemikalien für das Skifahren in sehr nassem Schnee kam Anfang der Siebziger Jahre Natriumlaurylsulfat zur Anwendung. Dieser Stoff ist ein Tensid mit einer polaren Kopf- und einer unpolaren Endgruppe aus Kohlenwasserstoffen, siehe Bild 1, links. In Paraffin aufgelöst schließen sich die polaren Kopfgruppen zusammen und strecken die unpolaren Endgruppen in Richtung des ebenfalls unpolaren Paraffins, es entsteht eine Mizelle. Das Aufschmelzen des Wachses beim Bügeln befördert einen Teil der Mizellen an die Oberfläche und die unpolaren Endgruppen stoßen die polaren

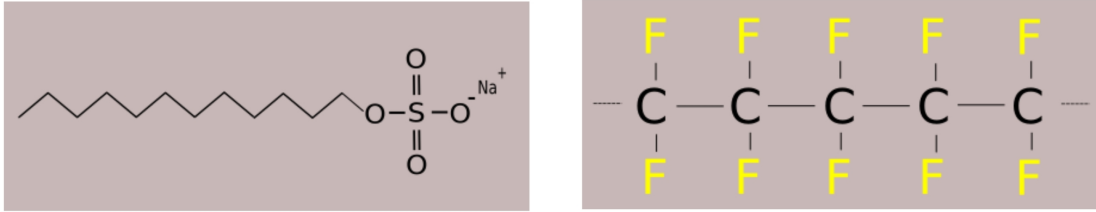


Abb. 1: Links: Tensidmolekül mit polarem Kopf (Na⁺) und unpolarer Kohlenwasserstoffkette. Rechts: Vollfluorierter Kohlenwasserstoff.

Wassermoleküle ab, verringern die Benetzbarkeit und reduzieren so den Saugeffekt. Dieser Effekt wurde allerdings nie auf molekularer Ebene messtechnisch nachgewiesen und muss daher als phänomenologisches Modell verstanden werden. Außerdem ist die erreichte Hydrophobisierung alles andere als stabil. Wenig später, 1986, kamen dann fluoridierte Kohlenwasserstoffe – also Kettenmoleküle, bei denen der Wasserstoff teilweise oder vollständig durch Fluor ersetzt wurde – zum Einsatz, siehe Bild 1, rechts. Neben Fluorwachsen in flüssiger Form ist seit den späten Achtziger Jahren auch die Pulverform erhältlich, welche gebügelt werden konnte. Im Jahr 1990 kam das erste kommerzielle Produkt mit dem Markennamen Cera F auf den Markt.

3 Wirkungsweise

3.1 Wasserabstoßung

Der Effekt der Wasserabstoßung entfaltet seine größte Wirkung um den Nullpunkt, denn nur am Haltepunkt des Eis-Wassergemisches ist genug freies Wasser im Schnee, um einen großflächigen Kapillarhals zu bilden. In der Ebene ist die Kapillarwirkung ein Kraftbeitrag, der wie das Gewicht vertikal wirkt. Ein voll ausgebildeter Kapillarhals führt zu einer virtuellen Gewichtszunahme von mehreren Kilogramm. Mit zunehmender Normalkraft (= Gewicht + Kapillarkraft) steigt auch die Reibungskraft. Fluorhaltiges Wachs reduziert die Benetzung des Belags deutlich und verhindert so großflächiges Ansaugen des Skis.

3.2 Verringerung der Viskosität des Wassers

Der oberflächennahe und quasiflüssige Zustand des Eises ist schon seit einigen Jahren bekannt (engl.: pre-melting). Dass dieser Film nicht einfach nur Wasser ist, sondern ein Nanogemisch auf flüssigem Wasser und Eis, welches sich gerade entschließt, flüssig zu werden, ist auch Stand des Wissens. Was aber vollkommen neu und von Canale *et al.* kürzlich veröffentlicht wurde ist die Entdeckung, dass ein hydrophob beschichteter Gleitkörper, z.B. gewachsener Ski, die Viskosität des auf den Schneekörnern vorhandenen und durch Reibungswärme vergrößerten Wasserfilms erniedrigt und damit die Gleitgeschwindigkeit erhöht [4]. Dieser Effekt wirkt solange, wie es den quasiflüssigen Wasserfilm auf den Schneekörnern gibt, d.h. mindestens bis -13°C [5].

4 Nachweis von Fluor

Die Aufzählung der Nachweisverfahren ist bei weitem nicht vollständig, gibt aber einen guten Überblick zum gegenwärtigen Stand der Technik.

4.1 Photoelektronenspektroskopie

Zur Bestimmung des Eindringvermögens von Wachs in den Skibelag kann Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) eingesetzt werden. Mit einem Röntgenstrahl wird dabei die Oberfläche des Belags bestrahlt und Bindungselektronen zum Verlassen der Belags- bzw. Wachsoberfläche veranlasst. Durch die sehr präzise Messung der Elektronenenergie, d.h. der Bindungsenergie, kann das Atom identifiziert werden, welches dieses Elektron ausgesendet hat. Auf diese Weise konnten Fluor und Sauerstoff nachgewiesen werden, siehe Bild 2 links. Um nun zu verfolgen, wie tief das Fluor durch das Wachsen in den Belag eingedrungen ist, wurde die Belagsoberfläche schrittweise abgetragen. Nach jedem Abtragsschritt wurde die chemische Zusammensetzung der Oberfläche analysiert. Nach vielen Abtragsschritten entstand so ein

Tiefenprofil, was belegt, dass nach ca. 800 nm (1 nm = 1 Milliardstel Meter) nahezu kein Fluor mehr zu finden war. Das Wachs kann also nur weniger als einen Mikrometer tief in den Belag eindringen.

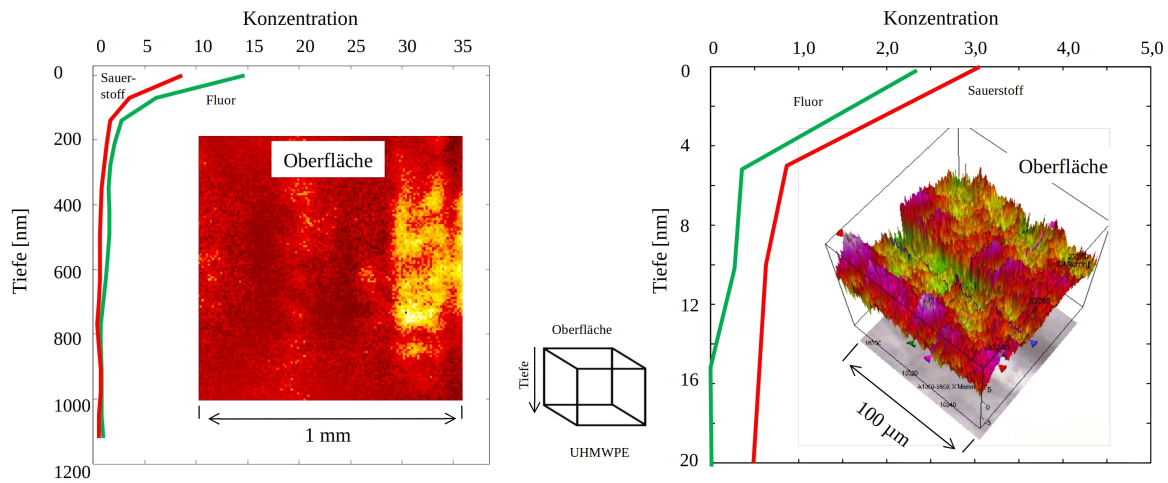


Abb. 2: Links: Tiefenprofil und Draufsicht auf einen Würfel aus UHMWPE nach Pulverwachsen. Die Fluorkonzentration ist an der Oberfläche am größten (15%) und fällt in die Tiefe von 800 nm auf ca. 1% ab. Die hellen Farben in der Draufsicht stehen für hohe Konzentrationen von Fluor. Die dunklen Bereiche repräsentieren die geringe Fluorkonzentration in den Schleifriefen. Rechts: Tiefenprofil und 3d Ansicht des UHMWPE Würfels nach Anwendung von Fluorspray. Bereits nach etwa 16 nm ist kein Wachs mehr vorhanden. Im Würfel entsprechen die intensiven Rottöne hohen Fluorkonzentrationen. Durch die Würfeloberfläche zieht sich eine Schleifriefe von links oben nach rechts unten.

4.2 Infrarotanalyse

Eine weitere der zur Verfügung stehenden Messmethoden zum flächigen Nachweis von Fluor auf dem Skibelag ist die Infrarotspektroskopie (IR). Dieses Verfahren beruht auf dem Effekt, dass Atome an der Oberfläche von Materialien auf die Bestrahlung mit infrarotem Licht mit unterschiedlichem Absorptionsverhalten reagieren. Die Hüllenelektronen der Atome sind in der Lage, Energie aufzunehmen, um in einen angeregten Zustand zu gelangen. In diesem Zustand können die Atome aber nicht bleiben und kehren nach kurzer Zeit zu ihrem Ausgangszustand zurück. In der Zeit zwischen Anregung und Rückkehr nimmt das Material Energie von der Infrarotquelle auf und dieser Energiebetrag kann sehr genau ausgewertet werden. Die erhaltenen Spektren (Absorption als Funktion der Wellenlänge des Infrarotlichts) ermöglichen nun den Rückschluss auf die Atome, die zur Energieaufnahme angeregt wurden. Auf diese Weise gibt es eine klare Zuordnung, ob – für unser Beispiel Fluorwachs – das Atom Fluor, Sauerstoff oder Kohlenstoff war. Im Ergebnis der Infrarotspektroskopie zeigt sich, dass das Wachs hauptsächlich auf den Bergen zwischen den Schleifriefen zu finden ist (rote Töne), während in den Riefen selbst kaum Wachs vorhanden ist (grüne Töne). Insgesamt ist das Wachs ungleichmäßig verteilt, bildet also keine homogene Schicht, siehe Bild 2 rechts.

4.3 Röntgenfluoreszenzanalyse

Eine dritte Methode, die gegenwärtig auch zum wettkampfnahen Nachweis von Fluor zum Einsatz kommt, ist die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Bei der RFA wird der Effekt der Fluoreszenz nach Anregung mit Röntgenstrahlung verwendet. Hierbei werden kernnahe Elektronen befreit, die darauf hin die Oberfläche verlassen und durch einen Strahlungsdetektor ausgewertet werden. Bei der Messung werden die Proben nicht zerstört. Die Nachweisgrenze der RFA liegt etwa bei einem Mikrogramm pro Gramm (ppm). Die Messung findet in einer Vakuumkammer statt. Sie ermöglicht eine Identifizierung und Konzentrationsbestimmung von Elementen ab einer Ordnungszahl von 5. Die Methode funktioniert umso besser, je schwerer die Elemente sind. Da Fluor mit der Ordnungszahl 9 recht leicht ist, gestaltet sich der Nachweis teilweise kompliziert, so dass die Methode für den Nachweis fluorierter Wachse optimiert werden musste [6]. Allerdings ist die RFA zur Zeit noch nicht in der Lage, Spuren zu detektieren, sondern benötigt eine gewissen Zahl an Wachspartikeln, die bei der Probennahme mittels Klebeband haften geblieben sind.

5 Konsequenzen

Bei den Konsequenzen möchte ich mich Fragen zuwenden, die zur Zeit im Netz diskutiert werden:

Müssen meine Ski entsorgt werden?

Nein. Ein neuer Schliff ist ausreichend, denn wie Bild 2 zeigte, ist die Eindringtiefe des Wachses nur ca. 1/1.000 Millimeter. Jeder Schliff entfernt jedoch mindestens 1/10 Millimeter des Belags und somit auch alle Spuren des Wachses. Die immer wieder zitierten Poren im Belag, die sich beim Wachsen durch die Hitze auftun, gibt es nicht [7].

Müssen meine Präparationswerkzeuge entsorgt werden?

Zum Teil. Werkzeuge wie Bügeleisen oder Abziehklinge können problemlos gereinigt und danach wieder eingesetzt werden. Anders sieht es für die Bürsten aus. Da sich zwischen den einzelnen Borsten immer Wachspartikel befinden, sollten die Bürsten entsorgt werden.

Kann man versehentlich in den Kreis der Verdächtigen geraten?

Nein. Die Methode spricht nicht auf Wachsspuren an, sondern benötigt mindestens einige Partikel, die mit dem Klebeband abgezogen werden. Wer also eine Lieblingsschürze hat, auf der jede Menge Wachs zu finden sind, muss diese nicht entsorgen.

Wird es einen Schwarzmarkt für Wachs geben?

Vielleicht. Wenn sich aber alle Aktiven und Funktionäre freiwillig an die FIS Regulatorien halten, wird es dieses Problem nicht geben. Außerdem haben bereits einige Wachshersteller reagiert und bieten fluorfreie Produkte an.

Landen wir wachstechnisch wieder in der Steinzeit?

Teils, teils. Wie eingangs erwähnt bietet das Fluorwachs 2 Effekte – die Reduktion des Saugeffekts und die Verringerung der oberflächennahen Viskosität des Wassers. Ein vollständiger Ersatz dieser beiden Effekte ist nur möglich, wenn man in der Lage wäre, Wasserstoff auf die Oberflächen zu bringen [8]. Praktisch ist das aber nicht möglich.



Abb. 3: Blatt mit Tropfen.

Eine weniger wirksame Alternative sind die Silikonwachse. Diese sind allerdings ebenfalls nicht gut abbaubar, aber deutlich weniger gesundheitsgefährdend.

Der wasserabstoßende Effekt ist nur eine Seite der Medaille, die andere ist die Topographie des Skibelags. Nur wenn diese beiden Seiten optimal aufeinander abgestimmt sind, kommt es zu maximaler Wasserabstoßung. Hier liegt also Potenzial! Wer nicht die Möglichkeit hat, schlifftechnisch zu reagieren, kann mittels Handstruktur eingreifen. Dieser Problematik wird sich der erste *GLIDING* Artikel 2020 widmen. Und wenn selbst ein Blatt im Herbst Benetzungswinkel größer 90°C schafft, kann es ja nicht so schwer sein.

Danksagung

Ein herzlicher Dank für die sehr guten Anregungen geht an Dr. Markus Schütz, Dr. Martin Schlabach und Mario Felgenhauer!

Über den Autor



Matthias Scherge ist Professor für Tribologie. Das ist die Wissenschaft von Reibung, Verschleiß und Schmierung. Prof. Scherge leitet das Fraunhofer MikroTribologie Centrum, lehrt am Karlsruher Institut für Technologie und managed das Team Snowstorm. Darüber hinaus berät er das Nordic Paraski Team Deutschland sowie mehrere nationale und internationale Athleten in wissenschaftlich-technischen Fragen.

References

- [1] Ralf Streule. Aufruhr in der Welt der Wachse: Ein EU-Fluorverbot verunsichert Dario Cologna und Co. *St. Galler Tagblatt*, Ausgabe vom 13.11., 2019.
- [2] Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland e.V. (BUND). Fluor: Praktisch, langlebig und giftig. *Web-Veröffentlichung*, Chemie, Flüsse, Gewässer:1–74, 2015.
- [3] Baard Ingegerdsson Freberg, Raymond Olsen, Syvert Thorud, Dag G. Ellingsen, Hanne Line Daae, Merete Hersson, and Paal Molander. Chemical Exposure among Professional Ski Waxers—Characterization of Individual Work Operations. *The Annals of Occupational Hygiene*, 57(3):286–295, 11 2012.
- [4] L. Canale, J. Comtet, A. Niguès, C. Cohen, C. Clanet, A. Siria, and L. Bocquet. Nanorheology of interfacial water during ice gliding. *Phys. Rev. X*, 9:041025, Nov 2019.
- [5] H. Dosch, a. Lied, and J.H. Bilgram. Glancing-angle X-ray scattering studies of the premelting of ice surfaces. *Surface Science*, 327(1-2):145–164, apr 1995.
- [6] Martin Schlummer, Ludwig Gruber, Dominik Fiedler, Markus Kizlauskas, and Josef Müller. Detection of fluorotelomer alcohols in indoor environments and their relevance for human exposure. *Environment International*, 57-58:42 – 49, 2013.
- [7] Matthias Scherge. Wachs oder kein Wachs – Das ist hier die Frage. *Gliding*, 1:1–3, 2016.
- [8] Leonhard Mayrhofer, Gianpietro Moras, Narasimham M., Srinivasan Rajagopalan, Paul Stevens, and Michael Moseler. Fluorine-terminated diamond surfaces as dense dipole lattices: The electrostatic origin of polar hydrophobicity. *Journal of the American Chemical Society*, 138, 03 2016.