Zeitschrift: Berichte der St. Gallischen Naturwissenschaftlichen Gesellschaft
Herausgeber: St. Gallische Naturwissenschaftliche Gesellschaft
Band: 93 (2019)

Artikel: "Grüne Chemie" im Wintersport
Autor: Bützer, Peter / Bützer, Marcel Roland
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-869268

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 31.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

93. Band | Seiten 383–389 | 6 Abbildungen | St. Gallen 2019

«Grüne Chemie» im Wintersport

Peter Bützer, Marcel Roland Bützer

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung 383
Abstract 383
1 Etwas Geschichte 384
2 Arbeitshygienische und ökologische Bedenken 385
3 Eine Neuentwicklung 385
4 Situation heute 388
5 Ausblick 388
Literaturverzeichnis 389

Kurzfassung

Bisher wurden sehr viele, sehr unterschiedliche Substanzen als wirksame Gleitmittel (Wachse) für Ski, Snowboards oder Schlitten angewendet. Die arbeitshygienischen und ökologischen Konsequenzen wurden dabei kaum berücksichtigt. Ein aus Pflanzen gewonnener und isolierter Farbstoff, E-Indigo, zeigt nicht nur für den Menschen und die Umwelt günstige Eigenschaften, er ist als Gleitmittel auf Schnee auch sehr schnell, ja wettkampftauglich. Als Naturwissenschafter erfüllt es mit Stolz, eine Innovation auf den Markt zu bringen, die nachhaltig ist und den Jungen aufzeigt, dass Fortschritte im Einklang mit hohen ethischen Ansprüchen möglich, ja notwendig sind – gute Entwicklungen, auch im Sport, verlangen Natur Wissen.

Abstract

Until now, many very different substances have been used as effective lubricants (waxes) for skis, snowboards or sledges. The work hygienic and ecological consequences have hardly been considered. E-Indigo, a colouring agent extracted and isolated from plants, not only shows beneficial properties for humans and the environment, it is also

Dr. sc. nat. Peter Bützer, Rebhaldenstrasse 2, 9450 Altstätten
Dipl. Ing. Marcel Roland Bützer, Im Staffel 1a, 9450 Altstätten

very fast as a lubricant on snow, even suitable for competitions. As a natural scientist, it is with pride to bring an innovation to the market that is sustainable and shows young people that progress in line with high ethical standards is possible, even necessary – good developments, even in sport, require nature knowledge.

1 Etwas Geschichte

Die wohl bekannteste kulturelle Errungenschaft der Samen (Lappen) ist der Ski, der bereits vor 4500 Jahren benutzt wurde. Der griechische Historiker Prokopios erwähnte 555 n. Chr. ein Volk, das er Skrithfinoi nannte. Skridfinnen hiessen sie auch noch bei Paulus Diaconus im 8. Jahrhundert. Die Bezeichnung bezog sich auf Skier. Beim Gleiten auf Holz-Skiern auf dem Schnee hat dieses Volk bemerkt und seit 1673 beschrieben (SCHEFFERUS 1673), dass eine dünne, wenig wasserlösliche Schicht auf der Skisohle die Reibung massiv reduziert. Dazu verwendeten sie unter anderem Baumharze. Während der Ära des Longboard-Rennsports, in den 1850er-Jahren, beruhte daher der Sieg oft auf dem «Dope» (Wachs), das die Skifahrer auf den Boden ihres Boards auftrugen, um Gleitfähigkeit zu verbessern. Das Dope bestand aus Inhaltsstoffen wie Wal-Spermaceti, Kiefernholz und Ölen sowie Kolophonium und Balsam von Bäumen wie Zedern, Hemlocktannen und Zuckerkiefern. Der Walrat (Spermaceti), der wachsartige Schleim, wurde aus den Köpfen der Pottwale gewonnen (MCLAUGHLIN 2011). Die Mischungen wurden gekocht und dann von Hand in die Basis der Skier eingerieben – das zu einer Zeit, als die Engländer in der Schweiz den Wintersport entdeckten.

1933 führte die Lederwachs-Firma TOKO von Altstätten einen eigenen Ski-Gliss-Basislack als Belag ein, 1940 folgte ein aufreibbares Alpinwachs mit dem Namen 1-3-5. Dieser Belag übernahm damit einen Teil der guten Gleiteigenschaften auf Schnee. Das zusätzliche Wachs konnte die Gleitreibung noch im Bereich von 10–20% verbessern.

Abbildung 1:
Skifahren mit Holzski ohne Beschichtung der Lauffläche (Belag) in Arosa 1932 (rechts: meine Mutter, resp. Grossmutter).

Ab 1943 kommerzialisierte das schwedische Chemieunternehmen Astra AB Martin Matsbo synthetische Paraffin-Wachse mit kontrollierter Zusammensetzung. Zuletzt wurde im Jahre 1974 ein Weltcup mit einem reinen Holzski (Abbildung 1) gewonnen.

Mit der breiten Anwendung von ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMWPE) als Belagsmaterial für Skis und Snowboards wurde die Oberfläche schon fast ideal: wenig benetzbar, hart, zäh, abriebfest und sehr gleitfähig auf Schnee und Eis (Abbildung 6). Die Molmasse vom Kunststoff UHMWPE ist 3,5 bis 9 Millionen Gramm pro Mol, das sind Ketten mit 250 000 bis 640 000 CH_2-Gliedern. Weitere, entscheidende Verbesserungen bei den Gleiteigenschaften wurden bei allen bekannten, auch exotischen Schmiermitteln gesucht, wie z.B. mikrokristalline Wachse, Graphit/Graphen, Molybdändisulfid (MoS_2), Hexagonales Bornitrid (BN, White Graphite), Gallium (Ga), Wolframdisulfid (WS_2), Wolframdiselenid (WSe_2), Schwefel (S), Silikone, silanisierte Partikel und PTFE (Teflon). Die besten Ergebnisse liefern bis heute die 1986 eingeführten teil- und perfluorierte Paraffine (PFAS, PFC). Arbeitshygiene oder Ökologie fanden bei all diesen Entwicklungen keine Beachtung. Wie aktuelle Sicherheitsdatenblätter zeigen, sind zudem noch viele, viel zu viele, Substanzen auf dem Markt, die nicht angemessen beurteilt werden können, weil grundlegende physikalische, chemische, toxikologische und ökologische Daten fehlen. Denn nur die Anwendung einer Substanz mit einer guten Gleitfähigkeit, nicht aber deren ökologische Verträglichkeit lässt sich patentieren.

2 Arbeitshygienische und ökologische Bedenken

Die heute besten Gleitmittel, die perfluorierten Wachse (Paraffine, bei denen alle Wasserstoff-Atome durch Fluor-Atome ersetzt sind), müssen entweder heiss mit Dampfbildung oder als Spray mit feinsten Aerosolen aufgetragen werden. So gelangen diese fluorierten, gesundheitsgefährdenden Substanzen über die Lunge ins Blut. Der ganze Abrieb der biologisch kaum abbaubaren fluorierten Wachse von den Skioberflächen, seien es Abfahrtski, Snowboards oder Langlaufski bleibt in der Natur zurück – und das meist in ökologisch empfindlichen Gebieten. Dieser Entwicklung, schwerabbaubare, perfluorierte Substanzen einzusetzen, wird ab 2020 durch ein Verbot der Perfluoroctansäure (PFOA) und ihrer Salze (ECHA 2013) sowie der Perfluorhexansäure (PFHxS) und ihre Salze (ECHA 2017) durch die EU Einhalt geboten. Die Einstufung als «Substance of Very High Concern» (SVHC) und als «Persistent Organic Pollutants» (POPs) (UN 2017) ist dafür die Begründung. Damit werden die heute besten Gleitmittel nicht mehr verfügbar sein. Auf Grund ihrer toxikologischen und ökologischen Charakteristiken müssten alle Anwendungen von poly- oder perfluorierten Verbindungen mit möglichen Freisetzungen verhindert werden (LAND et al. 2015) – oder besser noch alle polyhalogenierten Verbindungen. Ein guter Ersatz ist gesucht.

3 Eine Neuentwicklung

Das ganze Feld der Tribologie und der bekannten Schmiermittel ist aktuell für Gleitmittel für Wintersportgeräte mit Patenten breit abgedeckt. Entwicklungen laufen im Wesentlichen mit kleinen Verbesserungen vom Bekanntem. Für echte Innovationen stellt sich somit die grundsätzliche Frage, welche Eigenschaften ein Gleitmittel gegenüber Eis, Schnee und Wasser erfüllen muss. Ein gutes Gleitmittel sollte:

- Als durchgehende Oberfläche auf Eis, Schnee und Wasser sehr gut gleiten,
- arbeitshygienisch unkritisch,
- ökologisch verträglich,
- wenig wasserlöslich, schlecht benetzbar,
- abriebfest, dauerhaft (wenig Rückstände in der Natur),

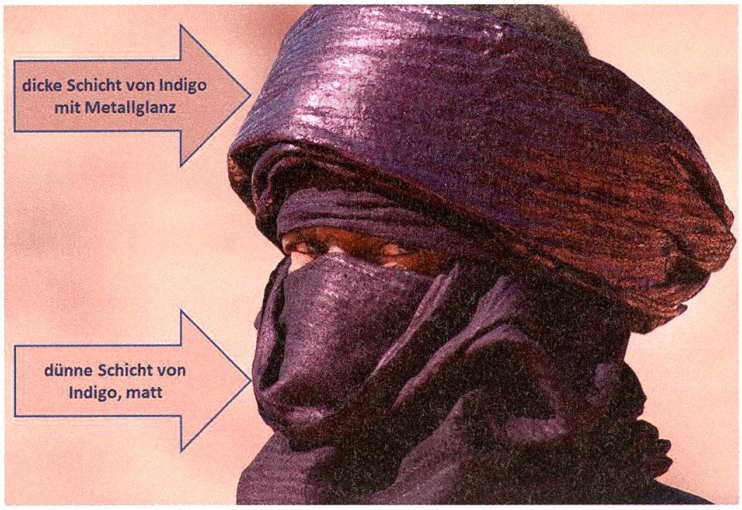

Abbildung 2:
Tuareg mit blauen, indigogefärbten matten Kleidern und dem kostbaren, intensiv indigogefärbten Turban (Alasho) mit kupferfarbenem Metallglanz – ein Hinweis für eine kompakte, elektrisch leitende Schichtbildung.
Foto: Mark Eveleigh / Alamy Stock Foto.

- wenig Schmutz aufnehmen (z.B. auch antistatisch),
- adaptiv sein, d.h. sich unterschiedlichen Schneeverhältnissen anpassen und
- ökonomisch, kommerziell attraktiv sein.

Ökologisch verträglich dürften in erster Linie pflanzliche oder tierische Substanzen sein, so zum Beispiel Indigo, ein seit mindestens 3000 Jahren bekannter, blauer Farbstoff (PLOSS 1977). Dieser findet sich bei verschiedensten Pflanzenfamilien, die Indoxyl bilden, das beim Austritt aus der Zelle mit dem Luftsauerstoff je nach Reaktionsbedingungen die Farbstoffe Indigo (Indigo blue) (Abbildung 3), Isoindigo (Indigo brown) und Indirubin (Indigo red) austreten lässt. Von allen natürlichen Varianten ist der blaue E-Indigo am wasserunlöslichsten und bildet bei genügend Material und Reibung durch Selbstorganisation harte, planare Schichten (CINGIL 2016, VILLAGOMEZ et al. 2010, TRIXLER 2007). Das Berbervolk der Tuareg setzt den blauen Farbstoff Indigo für ihre Kleider ein und zwar je stärker gefärbt, desto kostbarer (Abbildung 2).

Die glatte, harte, wasserunlösliche Oberfläche der Tuareg-Turbane (Abbildung 2) führte zur Idee, Indigo als Gleitmittel auf Schnee auszuprobieren. Dieser blaue Farbstoff E-Indigo (Abbildung 3) hat einen Schmelzpunkt von über 300 °C, ist physikalisch und chemisch sehr stabil, kaum toxisch und ökologisch unkritisch (OECD 1994). Als «Wachsersatz» für Ski gehört dieser indigoblaue Festkörper zu einer bisher nicht eingesetzten Substanzklasse.

Das Substanzgemisch des aus Pflanzen gewonnenen Indigo muss aufgetrennt und von Nebenprodukten, insbesondere den Isomeren Isoindigo und Indirubin, befreit werden. Das so gewonnene reine Isomer E-Indigo (Abbildung 3) ist in den meisten Lösungsmitteln praktisch unlöslich, vor allem aber mit nur ca. 1 Milligramm pro Liter wasserunlöslich. Bedingt durch die Beson-

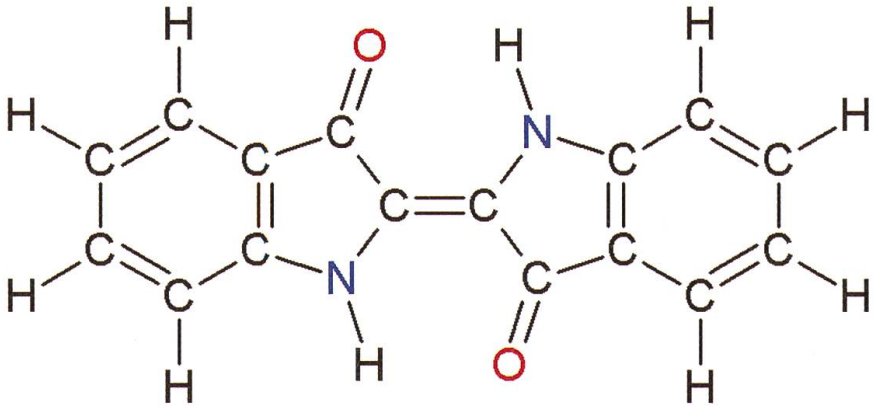

Abbildung 3:
Strukturformel vom blauen Farbstoff E-Indigo. Der Wasserstoff am Stickstoff (blau) kann mit dem Sauerstoff (rot) eine Wasserstoffbrücken-Bindung eingehen und so mehrere Moleküle zu einem Verband verknüpfen (Abbildung 5).
Zeichnung: Peter Bützer).

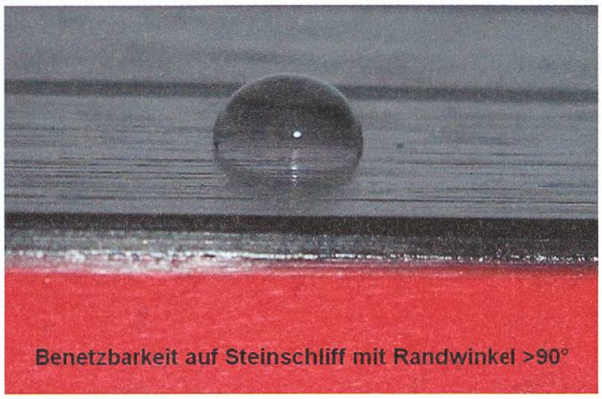

Abbildung 4:
Die geringe Benetzbarkeit einer ca. 3 Mikrometer dünnen Schicht von E-Indigo auf einer Skioberfläche mit Steinschliff, nachgewiesen mit der Form eines Wassertropfens. Je kugelförmiger der Tropfen, je grösser der Randwinkel des Tropfens zur Oberfläche, desto geringer ist die Benetzbarkeit. Foto: Peter Bützer.

derheit der chemischen Struktur mit Wasserstoffbrücken, können sich E-Indigo Moleküle durch Selbstorganisation zu grösseren Bändern und Schichten zusammenlagern (PORADA 2009, TRUGER et al. 2016, PASHIROVA et al. 2017) (Abbildung 5). Auf einer Skioberfläche bildet sich damit eine dünne kaum Wasser benetzbare Schicht (siehe Abbildung 4). Diese Schicht weist auf Schnee eine sehr geringe Gleitreibung auf.

Der chemische Aufbau der selbstorganisierten, vielmolekularen Schicht aus vier einzelnen E-Indigo Molekülen ist in Abbildung 5 dargestellt. Es handelt sich dabei um Nanostrukturen, die sich in kleinen Schuppen auf die Oberfläche legen. Die Bindung dieser E-Indigo Schuppen mit der UHMW-PE-Oberfläche des Skibelags und untereinander erfolgt chemisch durch schwache Dipol-Dipol- und van der Waals-Bindungen.

In feinen Schichten legen sich die Nano-Indigo-Schuppen auf die Belagsoberfläche der Ski und bilden eine mehrere Mikrometer dünne, harte Schicht, die bei genügend Material in gewissem Masse sogar selbstreparierend ist (SCHERWITZL et al. 2014). Zusammen mit der geringen Wasser-Benetzbarkeit führt das zu sehr guten Gleiteigenschaften auf Eis, Schnee und Wasser.

Die praktischen Erfahrungen mit vielen Gleit-Tests haben gezeigt, dass reines E-Indigo mit einer geeigneten Applikation auf Ski aufgetragen, bei sehr vielen Schnee- und Umweltbedingungen mit den heute besten fluorierten Gleitmitteln mithalten kann. Die Anpassung der Oberfläche von E-Indigo mit ihren veränderlichen molekularen Strukturen (tautomere Strukturen) an unterschiedliche Schneeverhältnisse ist noch in Abklärung.

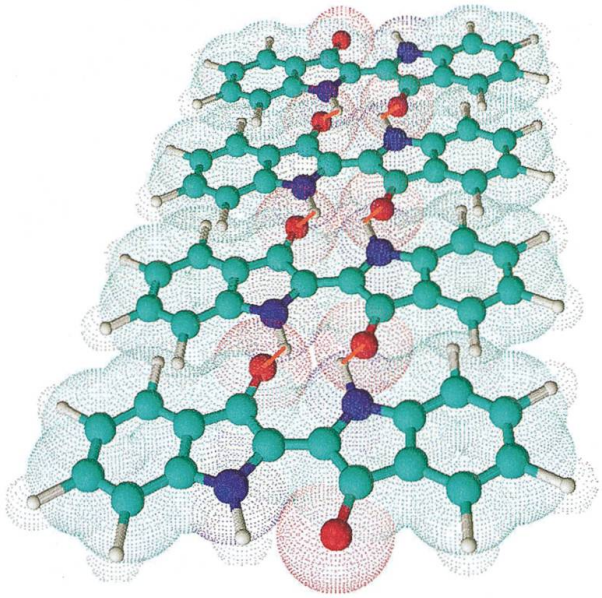

Abbildung 5:
Stick and Ball Modell von vier E-Indigo Molekülen, die mittleren zwei durch je vier Wasserstoffbrücken (kleine gelbe Striche) verbunden. Die Bänder können als Nanopartikel viele E-Indigo-Moleküle lang sein, man nennt das supramolekulare Strukturen. Diese intermolekularen Wasserstoffbrücken sind verhältnismässig stabil und bilden sich selbständig, wenn die Moleküle genügend nahe zusammengeschoben werden. In der Oberfläche der Nano-Fläche von E-Indigo sind die Elektronen wie in einem Metall frei beweglich, was zum beobachteten Metallglanz führt (Abbildung 2, Abbildung 6). Zeichnung: Peter Bützer.

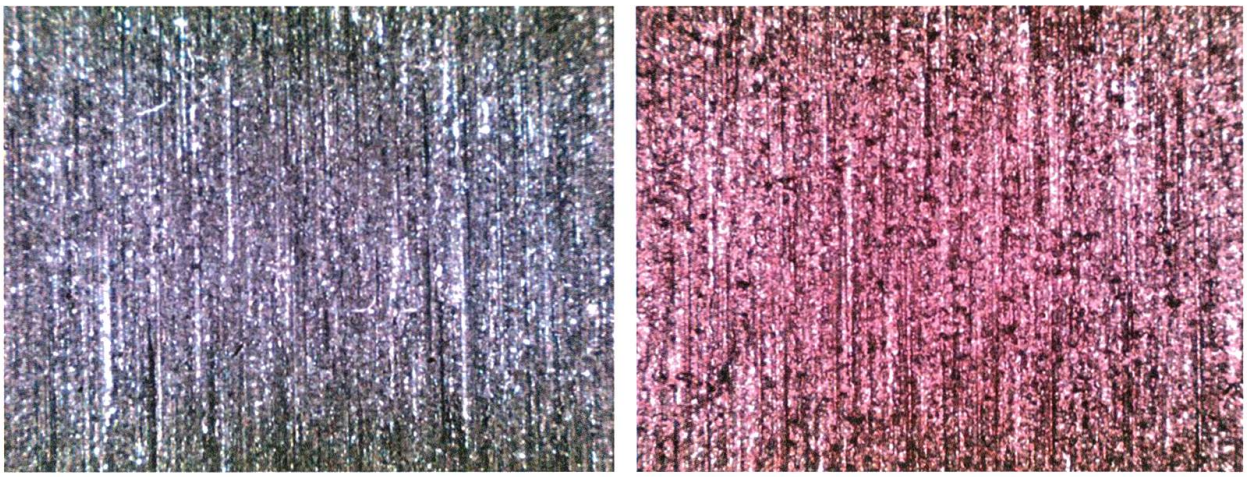

Abbildung 6:
Skioberfläche mit einem UHMWPE-Belag, Vergrösserung 50fach, mit Steinschliff (Ski-Belagsstruktur).
Links: unbehandelt, rechts gleicher Belag aber mit dünner E-Indigo-Schicht (Kupferglanz).
Fotos: Peter Bützer.

4 Situation heute

Das ökologische Verhalten von E-Indigo als Gleitmittel für Wintersportgeräte ist in vierfacher Hinsicht sehr günstig. Erstens ist als Inhaltsstoff einer Pflanze die Abbaubarkeit praktisch nachgewiesen, gewährleistet. Zweitens bedingt durch den sehr geringen Abrieb bleiben auf dem Boden nur geringste Mengen von E-Indigo zurück. Der Stickstoffeintrag durch Abrieb auf einer von 10000 Personen mit E-Indigo befahrenen Piste oder Loipe ist geringer als der natürliche Eintrag über die Luft. Drittens ist E-Indigo beim Auftrag auf den Ski arbeitshygienisch unbedenklich. Und viertens das sportlich Wichtigste: E-Indigo als Gleitmittel für Ski, Snowboards oder Schlitten gleitet auf unterschiedlichen Scheearten sehr leicht und kann mit den heute bekannten, besten Gleitmitteln mithalten.

5 Ausblick

Im Jahr 2015 hat der Chemical Abstract Service die 100-millionste chemische Verbindung in sein Register aufgenommen (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY 2016). Es ist zu erwarten, dass sich unter diesen und weiteren allfälligen Neuentdeckungen Substanzen befinden, die sich als verantwortbare Gleitmittel für Wintersportgeräte hervorragend eignen könnten. Die physikalisch-chemisch-toxikologisch-ökologischen Eigenschaften von solchen neuen chemischen Verbindungen lassen sich heute mit quantitativer Struktur-Aktivitäts-Beziehung (QSAR) abschätzen, womit eine wichtige Auswahl vor aufwändigen Experimenten und teuren praktischen Tests vorgenommen werden kann. Ein Umdenken bei der Anwendung von Chemie ist notwendig, um auch im Sport nachhaltige Weiterentwicklungen voranzutreiben.

Literaturverzeichnis

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (CAS). (2016): CAS Assigns the 100 Millionth CAS Registry Number® to a Substance Designed to Treat Acute Myeloid Leukemia, https://www.cas.org/news/media-releases/100-millionth-substance, 2016-10-27.

CINGIL, H. E. (2016): Nanoscale force sensors to study supramolecular systems. – Thesis, Wageningen University.

ECHA. (2013): Substance Name: Pentadecafluorooctanoic Acid (PFOA) as a Substance of Very High Concern Because of its CMR and PBT Properties, EC Number: 206-397-9, CAS Number: 335-67-1, Adopted on 14 June 2013.

ECHA. (2017): Press Release, One new substance added to the Candidate List, several entries updated, Helsinki, 10 July 2017.

LAND. M., DE WIT. C. A., COUSINS. I. T., HERZKE. D., JOHANSSON. J., MARTIN. J. W. (2015): What is the effect of phasing out long-chain per- and polyfluoroalkyl substances on the concentrations of perfluoroalkyl acids and their precursors in the environment? EviEM Protocol, SR5.

MCLAUGHLIN M. (2011): Skiing at Lake Tahoe, Arcadia Publishing, Charleston, South Carolina, 10.

OECD SIDS (1994): Indigo Blue, 3H-Indol-3-one, 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indol-2-ylidene)-1,2-dihydro, CAS N°: 482-89-3.

PASHIROVA, T. N., BOGDANOV, A.V., MUSIN, L. I., VORONINA, J. K., NIZAMEEV, I. R., KADIROV, M. K., MIRONOV, V. F., ZAKHAROVA, L.Y., LATYPOV, S. K., SINYASHIN, O. G. (2017): Nanoscale isoindigo-carriers: self-assembly and tunable properties, Beilstein Journal of Nanotechnology. Band 8: 313–324.

PLOSS. E. E. (1977), Ein Buch von alten Farben. – Heinz Moos Verlag, München, 60 pp.

PORADA, J. H. (2009): Supramolekular organisierte Farbstoffe: Synthese und Charakterisierung flüssigkristalliner Isatin- und Indigo-Derivate, Dissertation, Universität Köln.

SCHEFFERUS. J. (1673): The History of Lapland, Oxford 1674 (A somewhat abbreviated English translation of Lapponia by Johannes Schefferus (1621–1679). – Printed in Frankfurt am Main.

SCHERWITZL, B., RESEL, R., WINKLER, A. (2014): Film growth, adsorption and desorption kinetics of indigo on SiO_2 The Journal of Chemical Physics, Band: 140: 184705.

TRIXLER, F. (2007): Erzeugung organischer HalbleiterNanostrukturen durch Festphasenbenetzung, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München.

TRUGER, M., ROSCIONI, O.M., RÖTHEL, CH., KRIEGNER, D., SIMBRUNNER, C., AHMED, R., GLOWACKI, E.D., SIMBRUNNER, J., SALZMANN, I., COCLITE, A.M., JONES, A.O.F., RESEL, R. (2016): Surface-Induced Phase of Tyrian Purple (6,6'-Dibromoindigo): Thin Film Formation and Stability, Crystal Growth & Design, Band 16: 3647-3655.

VILLAGOMEZ, C. J., GUILLERMET O., GOUDEAU S., AMPLE F., XU H., COUDRET C., BOUJU X., ZAMBELLI T., GAUTHIERG S. (2010): Self-assembly of enantiopure domains: The case of indigo on Cu(111), The Journal of Chemical Physics, Band 132: 1–8.

UN ENVIRONMENT, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) (2017): The 16 New POPs: 20.