

147 Untersuchungen zur Neusämischgerbung aus dem Jahre 1979

Von J. Lange und W. Pauckner

Systematische Untersuchungen haben folgende, für die Neusämischgerbung wichtigen Ergebnisse gebracht:

1. Ein zu geringes Formaldehydangebot ergibt nur eine Angerbung der Narben- u. Fleischseite, die Mittelschicht nimmt nur wenig Formaldehyd auf.
2. Die Aufnahme und Bindung des Formaldehyds wird umso besser, je höher der pH-Wert bei der Gerbung ist.
3. Die Gleichmäßigkeit der Formaldehydverteilung in den einzelnen Schichten ist am besten, wenn mit niederem pH-Wert begonnen und zur Bindung ein pH-Wert über 8 eingestellt wird.
4. Die Schrumpfungstemperaturen der mit Formaldehyd vorgegerbten Leder nehmen mit steigendem Formaldehydangebot und bei Anwendung höherer pH-Werte in der Gerbung, insbesondere gegen Ende der Gerbung, zu.
5. Durch eine Formaldehydvorgerbung mit einer gewissen Mindestmenge lässt sich ein besserer Abwelkeeffekt und damit ein schnelleres Eindringen des Tranes erreichen als bei nicht vorbehandelten Blößen.
6. Durch eine nachfolgende Säurebehandlung kann ein gewisser Teil des Formaldehyds wieder gelöst werden. Dadurch werden Narbenverhärtungen (Narbensämschleder) weitgehend vermieden. Gleichzeitig werden eine bessere Wasseraufnahme und -abgabe erhalten.
7. Der Ersatz von Formaldehyd durch Glutarialdehyd ist ohne weiteres möglich, nur darf das Angebot an Glutarialdehyd nicht zu groß sein, sonst verschlechtern sich die Eigenschaften der Leder und die Wasseraufnahme nimmt deutlich ab.

Systematic tests have led to the following for the new oil tannage important results:

1. A too small offer in formaldehyde produces only a colouring of the grain and chair side, the medium layer absorbing only a little bit of formaldehyde.
2. The absorption and bond of formaldehyde increases the higher the pH-value is during the tannage.
3. The uniformity of the formaldehyde distribution in the different layers is the best, if one starts with a lower pH-value and adjusts a pH-value over 8 for the bond.
4. The shrinkage temperatures of skins pretanned with formaldehyde increase with an increasing formaldehyde offer and with an adjustment of higher pH-values during the tannage, specially towards the end of the tannage.
5. If skins have been pretanned with a minimum quantity of formaldehyde, a better sammying effect

may be obtained - and therefore a faster entering of the train-oil -, compared with not-pretanned pelts.

6.A certain share of formaldehyde can be resolved by a following acid treatment, thus hardenings of grain may be nearly avoided (grain chamois leather). At the same time a better water absorption and giving off are resulting.

7.The exchange of formaldehyde by glutardialdehyde may be executed without difficulties, but the offer in glutardialdehyde mustn't be too high, otherwise the leather properties will get worse and the water absorption and giving off will sensibly decrease.

Die Behandlung von rohem Hautmaterial mit Tränen zur Erzielung eines Leders mit besonderen, von anderen Gerbverfahren abweichenden Eigenschaften gehört zu den ältesten Gerbmethoden, die bekannt sind. Entsprechend der Vielzahl der Trane und den unterschiedlichen Qualitäten haben sich Gerbverfahren entwickelt, die insgesamt unter dem Begriff „Altsämischgerbung“, zusammengefasst werden können. Es sind in den meisten Fällen allein auf Erfahrung beruhende Anwendungsmethoden, wobei Variationen der Vorarbeiten, der Tranzugabe und der späteren Brut die Qualität des Fertigproduktes beeinflussen. Das Leder, das im Altsämischgerbverfahren hergestellt wird, weist bei meist niederen Schrumpfungstemperaturen eine sehr gute Weichheit und Zügigkeit mit einem außerordentlich hohen Wasseraufnahmevermögen auf. Daneben zeigt dieses Leder noch eine relativ hohe Alkalibeständigkeit.

Die Nachteile bei der Altsämischgerbung, die sich zuerst darin zeigten, dass der Tran durch die feuchten bis nassen Blößen nur sehr langsam aufgenommen wird, sollten durch die Einführung eines Vorgerbverfahrens, das eine bessere Entwässerung des Blößenmaterials zulässt, beseitigt werden. Dadurch entstand durch die Kombination der Formaldehydgerbung mit der anschließenden Sämischgerbung die sogenannte „Neusämischgerbung“. Diese Neusämischgerbung brachte andererseits aber Nachteile mit sich, die sich in den veränderten Eigenschaften des Sämischleders bemerkbar machten. So hat sich in der Praxis immer wieder bestätigt, dass diese Leder insgesamt das Wasser nicht so schnell aufnehmen können, wie die altsämisch gegerbten Leder, und dass vor allen Dingen das Auswringen der mit Formaldehyd vorgegerbten Leder wesentlich schwerer ist. Da Sämischleder auch aufgrund seiner Eigenschaften neben den Verwendungszwecken für Handschuhe, Bekleidung und Orthopädie vor allem als Putzleder verwendet wird, ist gerade dieser Auswringeffekt von entscheidender Bedeutung, da davon der Einsatz dieser Leder in starkem Maße abhängt. Aus diesem Grund sollten Untersuchungen durchgeführt werden, die Neusämischgerbung so zu variieren, dass die angeführten Nachteile abgestellt werden, die Vorteile aber erhalten bleiben und möglichst noch gesteigert werden. Daher waren als Ziel dieser Arbeit grundsätzlich 2 Fragen zu untersuchen:

1.) Ist es möglich, die Durchführung der Formalingerbung so abzuwandeln, dass die erwähnten Nachteile vermieden werden und damit die Qualität des Fertigladers verbessert wird?

2.) Können weitere Qualitätsverbesserungen erreicht werden, wenn anstelle des Formaldehyds andere Aldehyde eingesetzt werden, wobei insbesondere an den Einsatz von Dialdehyden (Glutardialdehyd) zu denken ist?

A. Untersuchung der Formaldehydaufnahme und Beeinflussung der Formaldehydverteilung über die Dicke der Blößen bei der Vorgerbung mit Formaldehyd

1. Einfluss des Formaldehydangebotes und des pH-Wertes

Um die Frage zu beantworten, ob es möglich ist, die Durchführung der Formaldehydvorbehandlung so abzuwandeln, dass die eingangs erwähnten Nachteile vermieden werden, musste als erstes der Vorgang der Formaldehydaufnahme von Blößenmaterial über die gesamte Hautdicke hinweg untersucht werden.

Es ist bekannt, dass die Bindung des Formaldehyds durch den pH-Wert in starkem Maße beeinflusst wird und dass daher im alkalischen Bereich eine schnellere Bindung als im sauren Bereich stattfindet. Für systematische Untersuchungen musste zunächst abgegrenzt werden, welche Formaldehydmengen zur Anwendung kommen sollten. In der Literatur liegen Angaben vor, dass beim Einsatz von 0,5% Formaldehyd die daraus erhaltenen Leder eine Verbesserung der Trypsinbeständigkeit zeigen und dass bei 0,7-0,8% bereits eine Stabilisierung des Formaldehydleders gegen eine Schwellung erhalten werden kann. Zur eigentlichen Lederbildung werden jedoch Mengen von 1,4-2,2% gefordert, wobei gleichzeitig auch die höchsten Schrumpfungstemperaturen mit Formaldehyd erzielt werden.

Die Einsatzmengen des Formaldehyds wurden für diese Versuche daher in einzelne Stufen zwischen 0,2 und 2,0% Formaldehyd (bezogen auf wasserfreie Hautsubstanz) festgelegt.

Nachdem sich bei den ersten Versuchen zeigte, dass die Einstellung des pH-Wertes durch Zugabe von Säure oder Alkali außerordentlich schwierig war und dass Schwankungen im pH-Wert während des Ablaufes der Prozesse nicht ausgeschaltet werden konnten, wurde eine Pufferlösung (nach Sörensen) gewählt, die es ermöglichte, pH-Werte zwischen 5,4 und 8,0 genau einzustellen und auch einzuhalten.

Da auch der Gehalt an Neutralsalzen in der Flotte die Formaldehydgerbung beeinflussen kann, haben wir bei allen Versuchen eine 5%ige Natriumchloridlösung verwendet, um nicht durch zu hohe Salzgehalte die Gerbintensität des Formaldehyds zu verringern.

Als Blößenmaterial für diese Versuche wurden, da ein Material verwendet werden mußte, das im nassen Zustand das Spalten in mehrere Schichten weitestgehend reproduzierbar ermöglicht, Kalbsblößen eingesetzt, die nach einem einheitlichen Herstellungsverfahren im acetongetrockneten Zustand vorlagen. Diese Blößenstücke wurden für die Durchführung der Versuche in der Pufferlösung entsprechend vorgeweicht, um den vorgesehenen pH-Wert über die ganze Blößenstärke gleichmäßig zu erreichen.

Gearbeitet wurde in rotierenden Glasfässern mit 2 Blößenstücken in der Größe 4,5 x 25,5 cm und einer Flotte von 200%. Die Blößenstücke wurden in der Mitte durchlocht und durch einen Glasstab miteinander verbunden, der mit Gummistopfen versehen war. Dadurch wurde gewährleistet, dass die Blößen einer entsprechenden Walkwirkung ausgesetzt waren und dass sie sich nicht an die Glaswand des Gefäßes anlegen konnten. Mit dieser Versuchsanordnung konnten gut reproduzierbare Werte bei den einzelnen Gerbungen erzielt werden. Kleinere Blößenstücke oder Stücke mit quadratischen Flächen ergaben dagegen keine gleichmäßige Walkwirkung, wodurch Unterschiede in der Formaldehydaufnahme in stärkerem Maße auftraten.

Bild 1

mg CH₂O /g Hautsubstanz

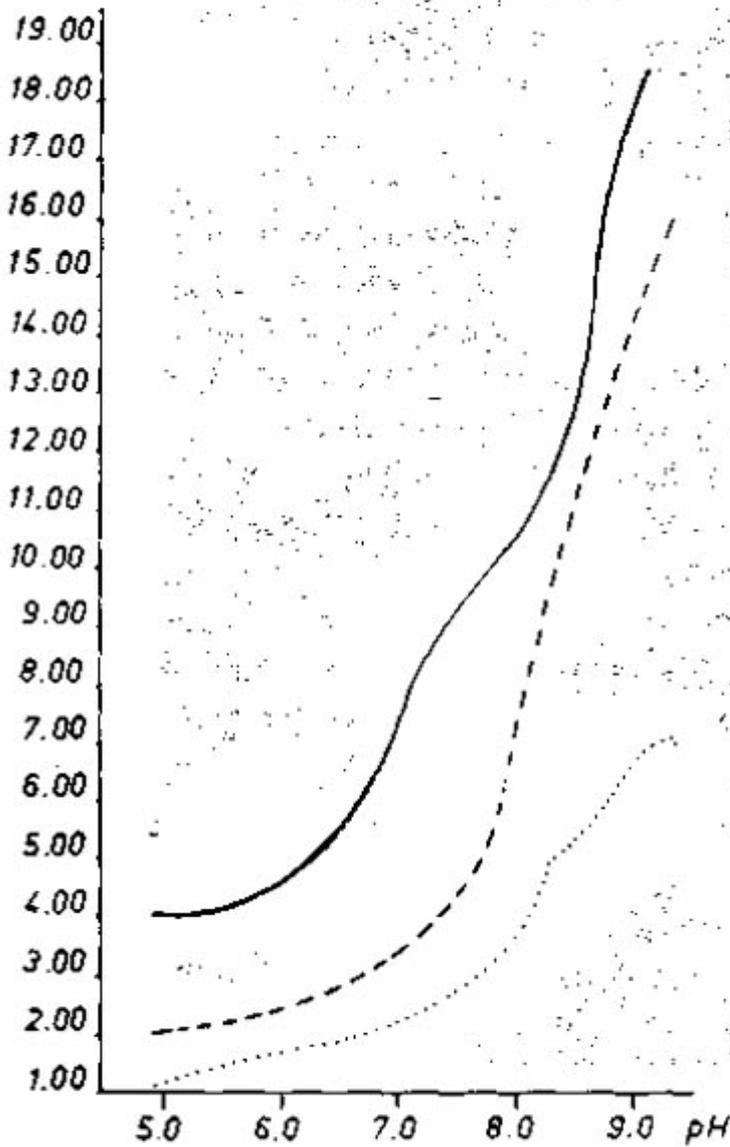


Abb. 1

— Gesamtaufnahme bei 2% CH₂O
--- " " 1%
..... " " 0.5%

Die Blößen wurden 60 Min. in der jeweiligen Formaldehydlösung bei vorgegebenem pH-Wert behandelt und danach dreimal mit je 200% Flotte der gleichen pH-Einstellung gespült. Nach einer kurzen Abtropfzeit kamen die Blößen zum Spalten, wobei diese in drei gleichmäßige Schichten gespalten wurden.

Bestimmt wurden das Gewicht jeder, einzelnen Schicht, der Wassergehalt und dann die darin enthaltene Formaldehydmenge³, die dann auf die Trockensubstanz in mg Formaldehyd pro g Hautsubstanz umgerechnet wurde.

Gearbeitet wurde in 2 Serien, wobei in der ersten Serie bei pH-Werten (in der Flotte gemessen)

zwischen 4,9 und 7,7 und in der zweiten Serie bei (ebenfalls in der Flotte gemessen) pH-Werten von 7,8 bis 9,2 gearbeitet wurde. Durch das Arbeiten in 2 Serien sind die in den pH-Bereichen um 7,8 auftretenden leichten Unregelmäßigkeiten in den Kurvenbildern zu erklären, die sich vor allen Dingen beim Einsatz von 2,0% Formaldehyd zeigen (Abb. 1 und Abb. 2).

Bezüglich der Gesamtaufnahme an Formaldehyd bestätigen die Ergebnisse die bekannte Tatsache, dass die Formaldehydbindung mit steigender Menge des Formaldehyds zunimmt und dass außerdem mit steigendem pH-Wert zunächst eine mäßige, bei pH-Werten über 6 bis 6,5 dagegen eine deutliche Erhöhung der Formaldehydbindung erfolgt, wobei die Kurven für die Formaldehydangebote von 1,0 und 2,0% bis zum Ende des hier

untersuchten pH-Bereiches einen klaren Anstieg zeigen, während die Kurve für die Aufnahme des Formaldehyds bei einem Angebot von nur 0,5% Formaldehyd bei einem pH-Bereich von 9,0 eine starke Verringerung der Steigung erkennen lässt. (Abb. 1)

2. Verteilung des Formaldehyds in den einzelnen Schichten

Bei der Untersuchung der schichtmäßigen Verteilung des Formaldehyds hat sich in klarer Weise gezeigt, dass von der Narbenseite die größte Formaldehydmenge aufgenommen wird und dass hier die Steigerung bis zum Ende des untersuchten pH-Bereiches steil ansteigt. Die Formaldehydaufnahme von der Fleischseite liegt bei niederen pH-Werten deutlich über der mittleren Schicht der Blöße, bei höheren pH-Werten und vor allen Dingen bei einem Angebot von 2,0% Formaldehyd ist dann aber offensichtlich die Aufnahme des Formaldehyds von der Narbenseite so verstärkt, dass der Formaldehydgehalt der mittleren Schicht über den der Fleischseite hinausgeht (Abb, 2).

Bild 2

mg CH₂O /g
Hautsubstanz

— Narbenschicht }
--- Mittelschicht } 20 %
..... Fleischschicht }

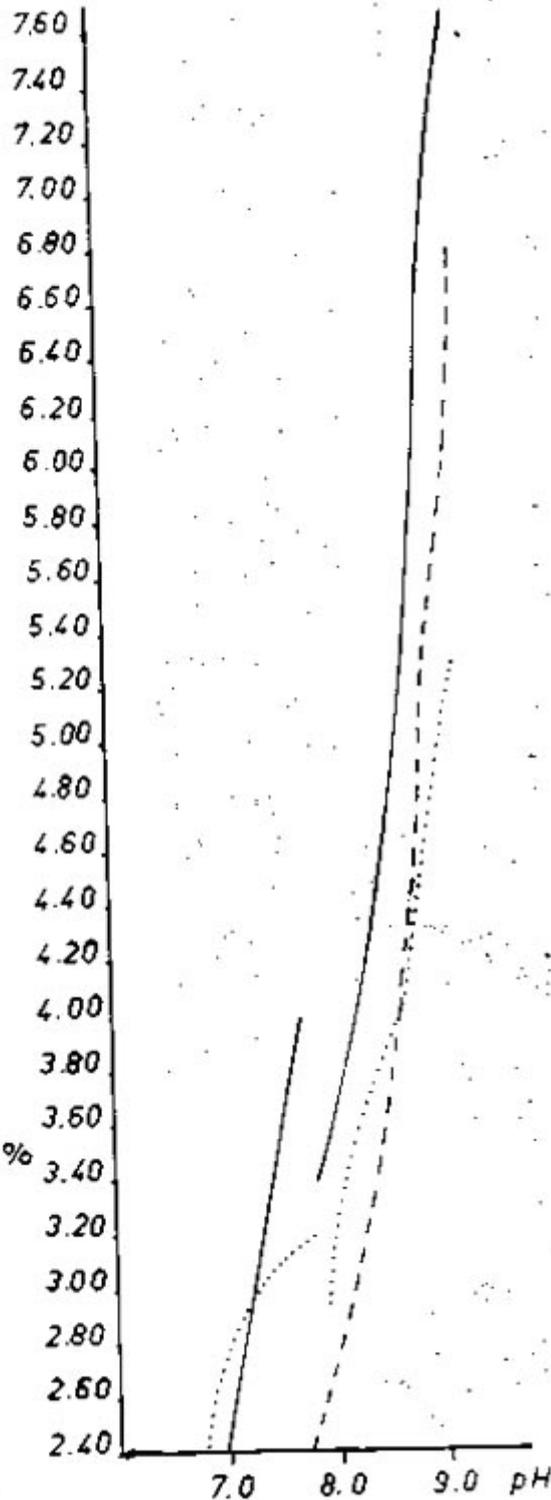
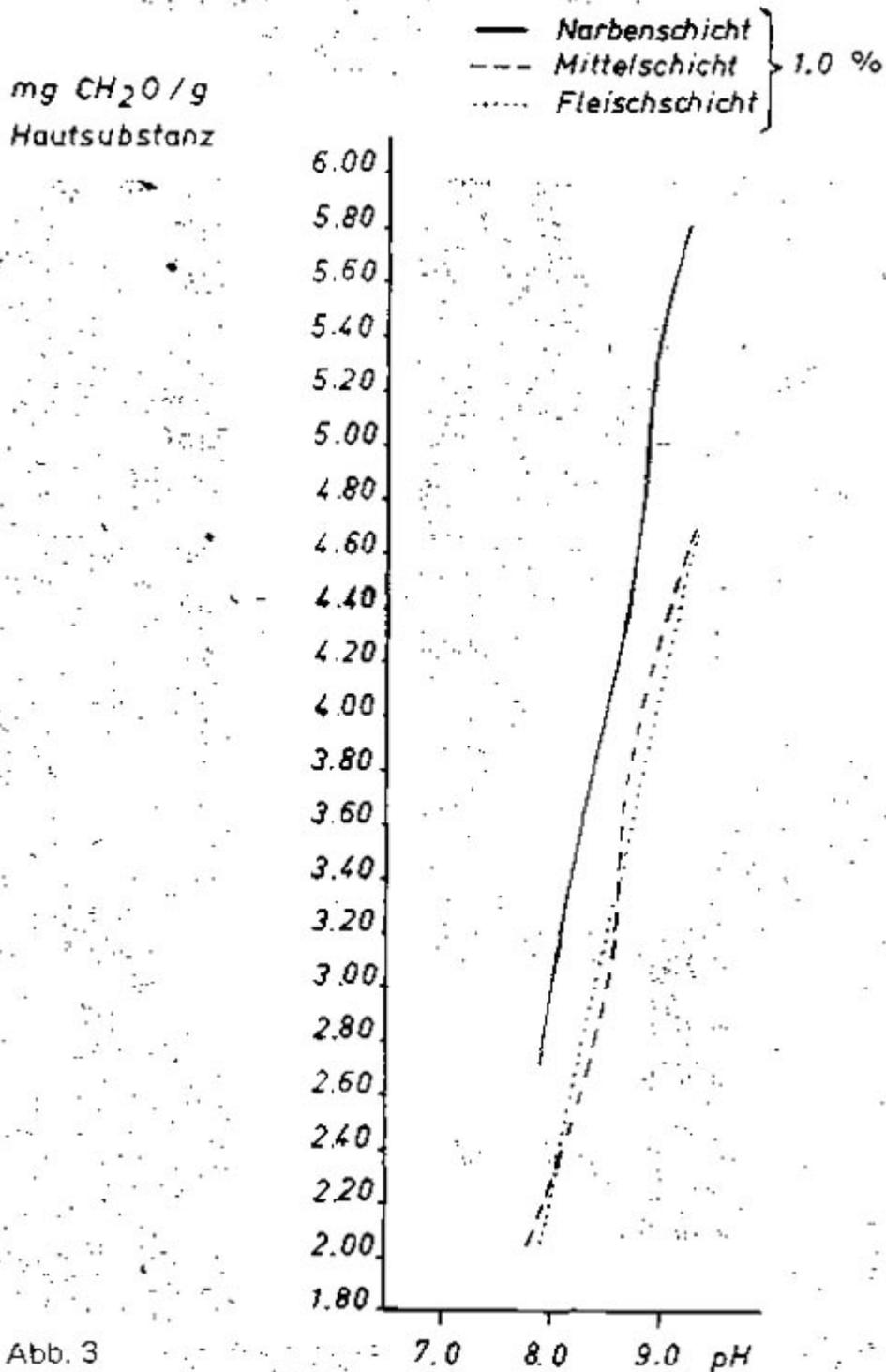


Abb. 2

Die Abbildung 3, die die schichtmäßige Aufnahme des Formaldehyds bei einem Angebot von 1,0% Formaldehyd, bezogen auf Hautrockensubstanz, wiedergibt, zeigt, dass auch hier die Narbenschicht die größte Formaldehydmenge aufnimmt, dass aber mit ansteigendem pH-Wert ein Ausgleich im Formaldehydgehalt zwischen der Fleisch- und der Mittelschicht erfolgt. Bei einem Einsatz von nur 0,5% Formaldehyd ist dagegen nach einer anfänglichen Steigung der Kurvenschar (Abb. 4) ein Absinken des Formaldehydgehaltes in der Mittelschicht bei einem pH von 9,8 feststellbar. Hier hat offensichtlich das Gesamtformaldehydangebot nicht ausgereicht, so dass die Bindung nur noch in der Narbenschicht und in geringerem Maße in der Fleischschicht stattfinden konnte, da vor allen Dingen die Steigung der Kurve für die Narbenschicht bis zum Ende des untersuchten pH-Bereiches gleich

stark blieb.

Bild 3



3. Einfluss der unterschiedlichen Behandlung auf die Schrumpfungstemperatur

Die Bestätigung dieser analytischen Ergebnisse wurde durch die Bestimmung der Schrumpfungstemperaturen bei den einzelnen Versuchen erhalten. Es konnte auch hier für das mit Formaldehyd vorgegerbte Leder festgestellt werden, dass sich die Schrumpfungstemperaturen mit zunehmendem Angebot an Formaldehyd und steigendem pH-Wert erhöhten (Abb. 5). Bei der Untersuchung der Schrumpfungstemperaturen der nach dem Spalten erhaltenen Schichten zeigte sich bei einem Formaldehydangebot von 2,0 % (Abb. 6), dass sich die Kurven bei einem pH-Wert von 5,8 schnitten und dass dies im Verlauf der Messungen bei höheren pH-Werten nochmals stattfand, da die Schrumpfungstemperaturen der Narbenschicht, die im mittleren pH-Bereich am höchsten waren, bei höheren pH-Werten über 7,8 unter den Schrumpfungstemperaturen der Fleischseite lagen.

Bild 4

mg CH₂O / g Hautsubstanz

- Narbenschicht
- - - Mittelschicht
- Fleischschicht

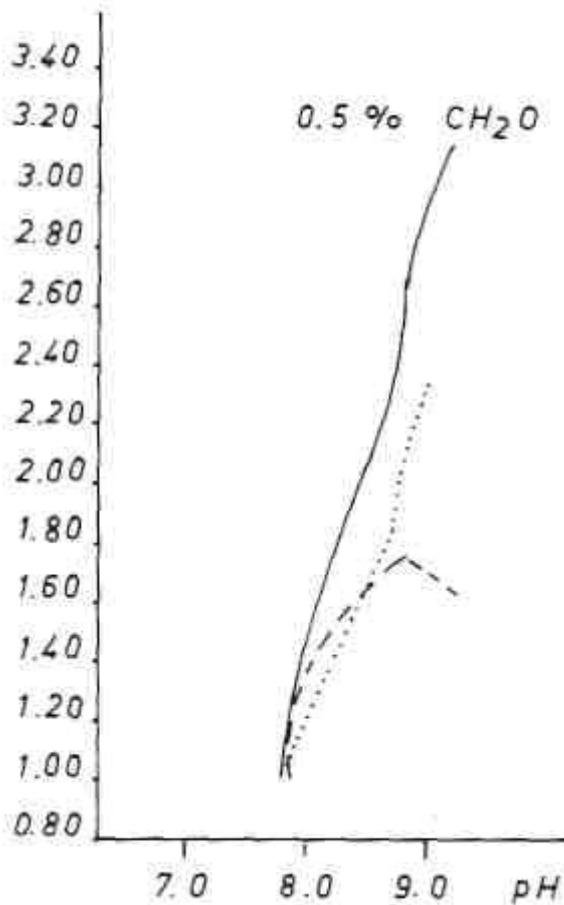


Abb. 4

Bild 5

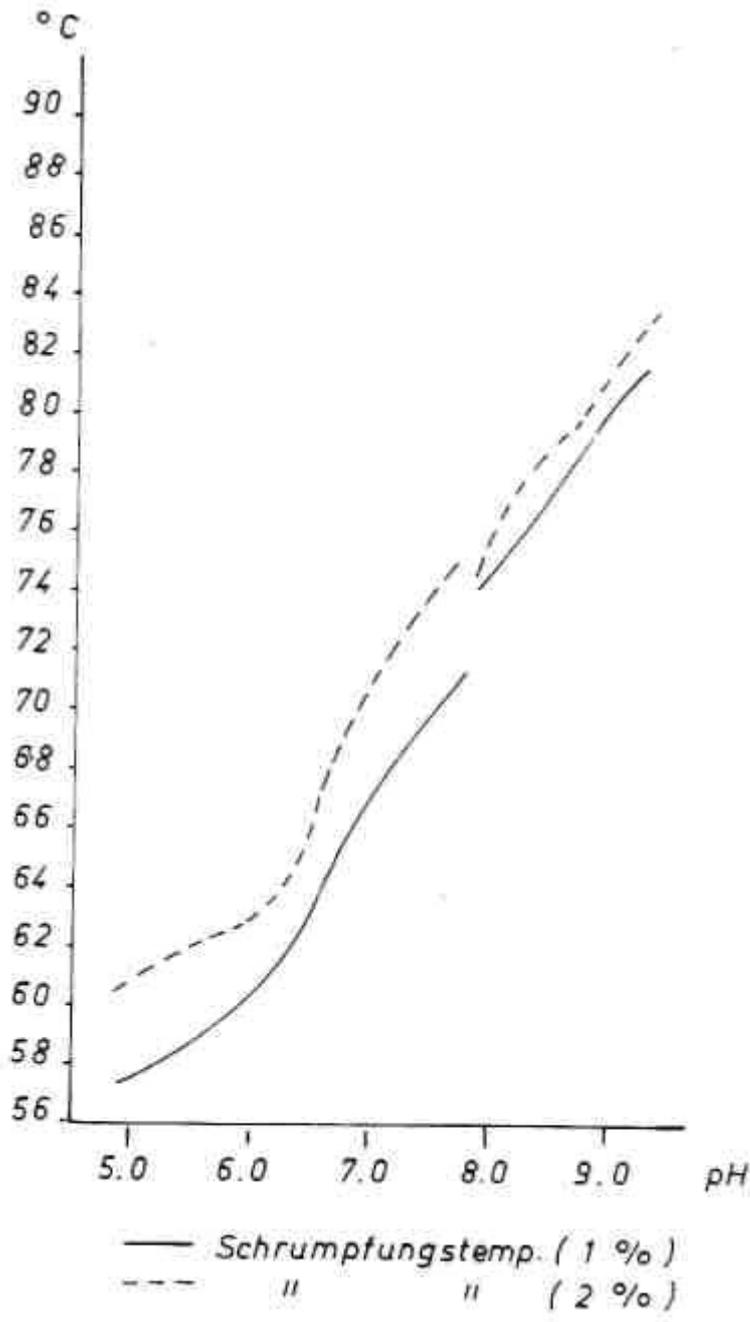


Abb. 5

Die Messungen der Schrumpfungstemperaturen der einzelnen Schichten bei einem Formaldehydangebot von 1,0% ließen dagegen erst eine Angleichung bei pH-Werten um und über 9,0 erkennen (Abb. 7).

Bild 6

— Narbenschicht }
- - - Mittelschicht } 2.0 % Schrumpfungstemp.
..... Fleischschicht }

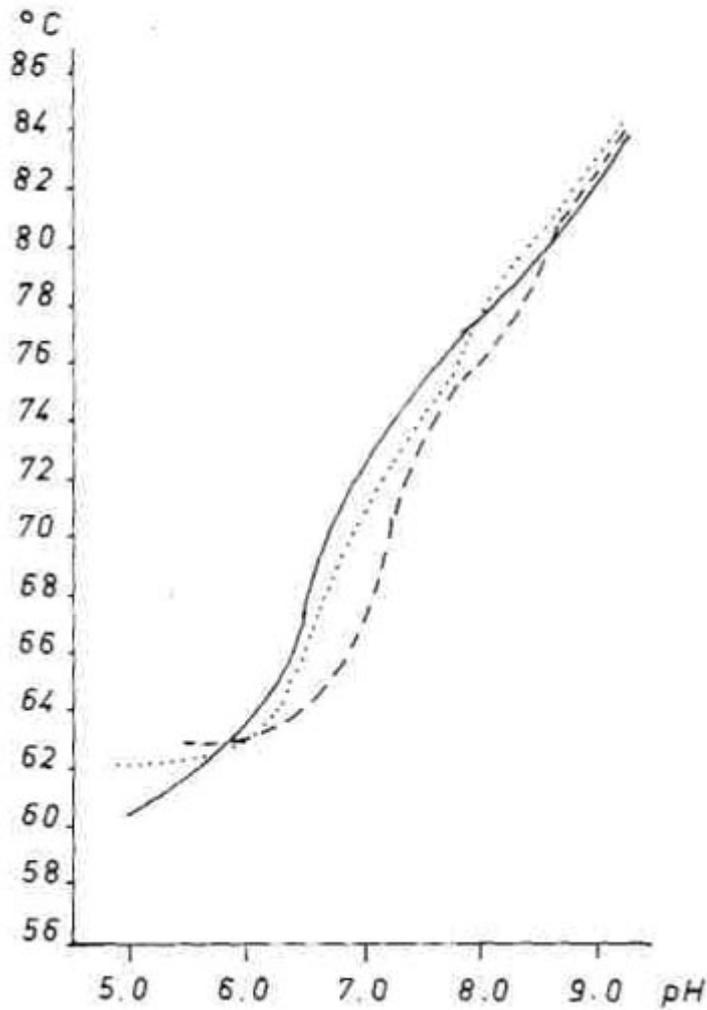


Abb. 6

Auffallend war der Verlauf der Schrumpfungstemperaturen bei einem Angebot von nur 0,5% Formaldehyd, wobei sich auch hier ein Absinken der Schrumpfungstemperatur der Mittelschicht bei pH-Werten über 8,8 nach einem scharfen Knick ergab, wie in der Kurve zu erkennen ist (Abb. 8).

Bild 7

— Narbenschicht } Schrumpfungstemp.
--- Mittelschicht }
..... Fleischschicht }

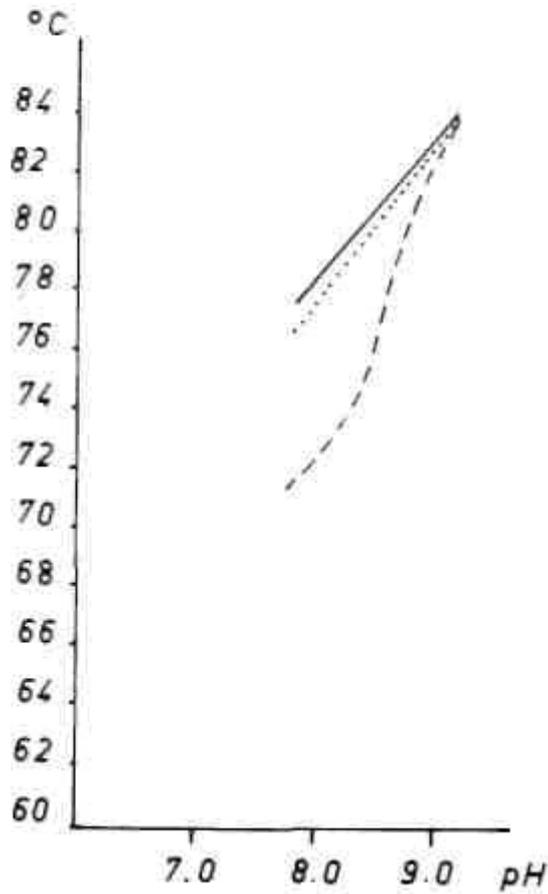
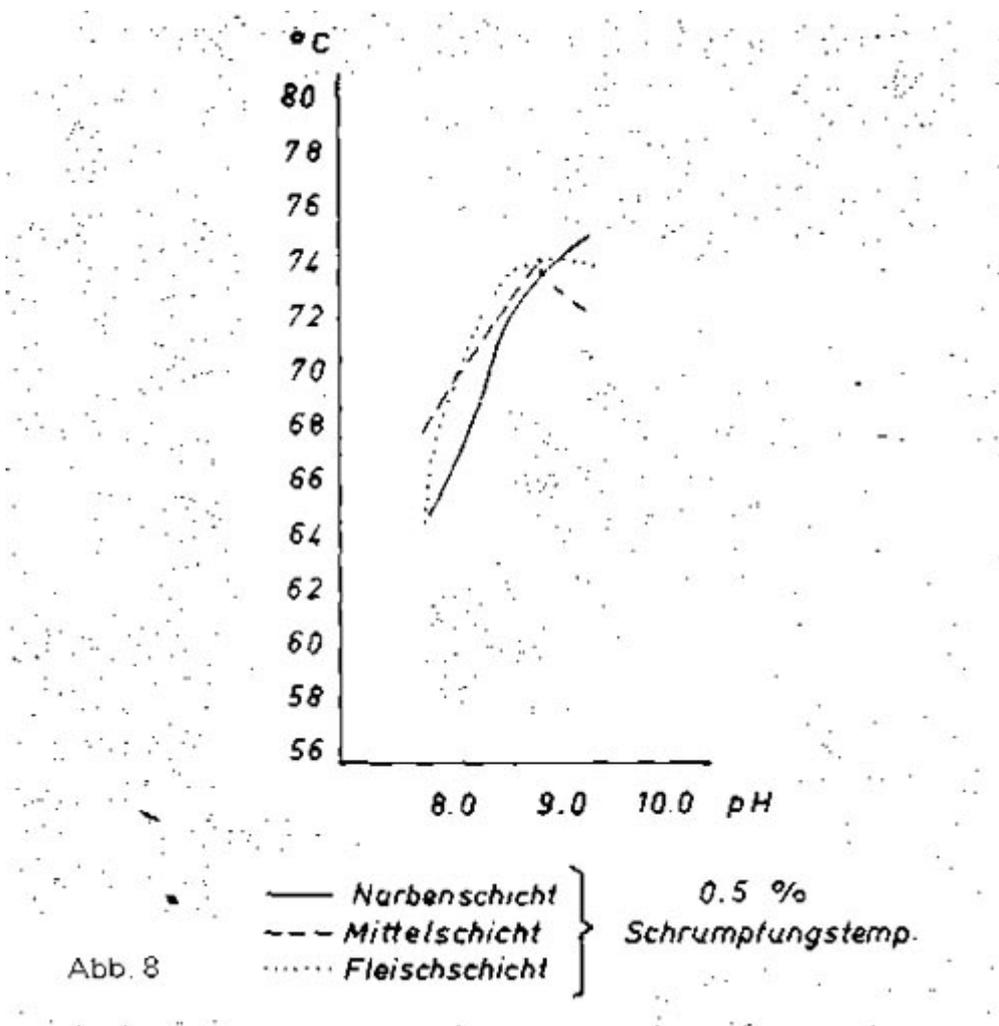


Abb. 7

Bild 8



Daraus geht hervor, dass die Außenzonen der Blößen in der Lage sind, die angebotene Formaldehydmenge praktisch vollständig abzubinden, so dass eine weitere Diffusion des Formaldehyds in das Innere der Blöße überhaupt nicht mehr stattfinden kann.

Diese Untersuchungen haben damit bestätigt, dass die meisten Formaldehydvorgerbungen für die Neusämischgerbung in der Praxis so geführt werden, dass keine optimalen Ergebnisse zu erwarten sind. Es wird im Normalfall so gearbeitet, dass die Blößen aus der Entkalkung und Beize, die meist im schwach alkalischen Bereich durchgeführt werden, sofort mit Formaldehyd behandelt werden, wodurch die ungleichmäßige Aufnahme des Formaldehyds über die Gesamtdicke des Blößenmaterials resultiert, d.h., die Außenzonen werden in stärkerem Maße mit Formaldehyd überladen, während das Innere der Blöße kaum Formaldehyd erhält. Daraus ergibt sich nach unserer Auffassung auch die Schwierigkeit, die bei Narbensämischledern immer wieder beobachtet wird, dass die Leder nach einiger Zeit deutliche Verhärtungen des Narbens aufweisen. Das kann die Folge von unkontrollierbaren Wanderungen von Formaldehyd sein, der in der Narbensschicht im Vergleich zur Dicke der Blöße in der größeren Konzentration vorliegt und hier zu einem wesentlichen Teil nur über die Methylolbindungen an die Peptidgruppen der Haut gebunden ist.

Die günstigsten Ergebnisse für diese Vorgerbung wurden erhalten, wenn nicht bei konstantem pH-Wert gearbeitet wurde, sondern zunächst bei niedrigen pH-Werten, um bei geringer Bindung eine weitestmögliche Diffusion des Formaldehyds in das Blößenmaterial zu erzielen. Nach Steigerung des pH-Wertes wurde dann die stärkere Bindung des Formaldehyds gleichmäßig über die gesamte Blößendicke eingeleitet. Danach war die gesamte Formaldehydmenge praktisch gleichmäßig über alle Schichten der Blöße verteilt, so dass je nach Formaldehydangebot gleichmäßige Schrumpfungstemperaturen über die gesamte Dicke des vorgegerbten Leders erhalten werden

konnten.

4. Einfluss einer nachträglichen Säurebehandlung der mit Formaldehyd vorgegerbten Leder

In weiteren Versuchsreihen wurde geprüft, ob sich Formaldehyd durch eine nachträgliche Behandlung der vorgegerbten Leder aus diesen herauslösen lässt und ob dies den eingetretenen Gerbprozess beeinträchtigt.

Es ist bekannt, dass bei einer nachfolgenden Säurebehandlung von mit Formaldehyd vorgegerbten Ledern⁴ ein bestimmter Teil des Formaldehyds wieder abgelöst werden kann. Wir gingen bei diesen Versuchen davon aus, dass nur derjenige Formaldehydanteil durch eine Säurebehandlung abgespalten wird, der als Methylolverbindung an die Peptidgruppen der Haut gebunden ist, während derjenige Teil, der in Form von Methylenbrücken zwischen verschiedenen Lysinmolekülen eingebaut wird, nicht oder nur sehr schwer abgetrennt werden kann. Wäre dies der Fall, dann dürfte durch die Säurebehandlung keine Verminderung der Schrumpfungstemperatur eintreten, da die erzielte Gittervernetzung bestehen bleiben würde. Unsere Untersuchungen bezogen sich auf mit Formaldehyd vorgegerbte Leder, bei denen nach einer Diffusionszeit des Formaldehyds bei einem niederen pH-Wert die Fixierung und damit die eigentliche Gerbung erst im Anschluss daran durch die Erhöhung des pH-Wertes auf pH 9,0 stattfand. Die so erhaltenen vorgegerbten Leder wurden vor der Säurebehandlung mehrfach ausgewaschen und dann mit unterschiedlichen Säurekonzentrationen behandelt und wiederum nachgewaschen. Bei der Bestimmung der Formaldehydgehalte der einzelnen Spülwässer und des Säurebades zeigte sich, dass ein gewisser Anteil an Formaldehyd herausgelöst werden konnte. Die wichtigste Überprüfung dieser Vorgänge fand aber durch die Bestimmung der Schrumpfungstemperaturen statt, wobei gleichzeitig Blößenmaterial, das nicht mit Formaldehyd vorgegerbt war, auch mit Säure behandelt wurde, um die Einwirkung allein der Säure auf das Hautmaterial zu überprüfen.

Die durchgeführten Versuche ergaben, dass sowohl bei der nicht mit Formaldehyd vorbehandelten Blöße als auch bei den mit Formaldehyd vorgegerbten Ledern durch die Säurebehandlung Verminderungen der Schrumpfungstemperaturen auftraten. Während bei den Ledern, die mit nur 0,5% Formaldehyd vorbehandelt worden waren, die Verminderungen der Schrumpfungstemperaturen mit denen der Blöße direkt vergleichbar waren, traten bei den Ledern, die mit 1,0% Formaldehyd vorgegerbt worden waren, größere Unterschiede in den Temperaturdifferenzen gegenüber denen der Blößen auf.

Aus diesen Versuchen geht damit eindeutig hervor, dass durch das Auswaschen und vor allen Dingen durch die Säurebehandlung erhebliche Anteile an Formaldehyd wieder von der Hautsubstanz abgelöst werden können und dass dabei gleichzeitig auch eine Verminderung der Schrumpfungstemperatur eintritt. Trotzdem lagen die Schrumpfungstemperaturen aber noch deutlich über denen der Blößen aus den Vergleichsversuchen. Somit ist es nicht möglich, die eigentliche Formaldehydgerbung, die in Form einer Gittervernetzung stattfindet, durch eine Säurebehandlung ohne Schädigung des Hautmaterials zu lösen, sondern es werden nach unserer Auffassung nur diejenigen Anteile abgelöst, die als Methylolverbindung vorliegen. Da es sich bei diesem nur locker gebundenen Formaldehyd mit hoher Wahrscheinlichkeit um die Anteile handelt, die in der Lage sind, bei späteren

Diffusionsvorgängen die Ledereigenschaften negativ zu verändern, was sich vornehmlich bei Narbenledern - Narbensämischledern - zeigt, könnte die Nachbehandlung mit einem Säure-(Pickel-) Bad diese Schwierigkeiten beseitigen.

Die sich an diese Vorversuche anschließenden Untersuchungen sollten zeigen, ob sich die bisher erhaltenen Ergebnisse der unterschiedlichen Formaldehydeinlagerung und später auch der Säurebehandlung bei der eigentlichen Neusämischgerbung bestätigen.

Große Schwierigkeiten machte hier erwartungsgemäß die experimentelle Durchführung der Sämischgerbung, die jetzt der Praxis entsprechend an Schafpickelspalten vorgenommen wurde. Hauptpunkt war die Erarbeitung einer Versuchsanordnung, die es gestattete, eine gleichmäßige Tranaufnahme über die gesamte Fläche und Dicke der Blöße hinweg zu erreichen, wie es der Gerber bei Großpartien durch die dabei gegebene Walkwirkung erzielen kann. Die Versuche, eine Walkmaschine einzusetzen, die uns freundlicherweise von der ledertechnischen Abteilung der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, zur Verfügung gestellt wurde, scheiterten, obwohl wir in einigen Versuchsreihen wesentliche Verbesserungen für den eigentlichen Walkvorgang mit dieser Maschine erzielen konnten. Die weiteren Versuche wurden daher in Glasfässern mit Blößengewichten zwischen 300 und 400 g durchgeführt. Auch die nachfolgende „Brut“, der Leder im hängenden Zustand - wie sie für die normale Neusämischgerbung üblich ist - erbrachte zunächst erhebliche Schwierigkeiten. Vor allen Dingen bei den Neu-sämischledern, die nach der Formaldehydvorgerbung abgewelkt worden waren, traten beim Hängen in der Brut die von den Sämischgerbern gefürchteten Trocknungserscheinungen an den Blößen auf, so dass das Material danach völlig unbrauchbar war. Für die Brut wurden daher in einer Klimakammer die nach unseren Ergebnissen günstigsten Bedingungen erarbeitet, so dass bei allen weiteren Versuchen bei 35 °C und einer Luftfeuchtigkeit von 80-85% gearbeitet wurde.

Die anschließenden Versuche der Neusämischgerbung wurden in 2 Reihen mit einem Formaldehydangebot von 0,5/o bzw. 2,0% - bezogen auf wasserfreie Hautsubstanz - durchgeführt, so dass die unteren und oberen Grenzen unserer Vorversuche im Formaldehydangebot erfasst wurden. Dazu kam eine weitere Unterteilung durch die Steuerung des pH-Wertes, so dass einmal bei einem pH-Wert von 4,5 angegerbt und eine Ausgerbung bei pH 7,8 vorgenommen wurde, um erst bei diesem pH-Wert eine Formaldehydbindung zu erhalten, während bei der weiteren Versuchsreihe gleich der pH-Wert von 7,8 eingestellt wurde, um die in der Praxis bisher übliche Arbeitsweise zu erhalten, so dass hier die Formaldehydmengen sofort auf die Blößen aufzogen. Zu jeder Versuchsreihe gehörte darüber hinaus als Vergleich eine „Altsämischgerbung“, bei der also kein Formaldehyd verwendet wurde.

5. Einfluss der unterschiedlichen Behandlung auf den Abwelkeffekt

Als erstes wurde der Abwelkeffekt der unterschiedlich vorgegerbten Formaldehydleder geprüft und auch die Entwässerung beim Abwelkvorgang des Ausgangsblößenmaterials für die Altsämischgerbung vergleichend untersucht. Die Tabelle 1 gibt die Mittelwerte der verschiedenen Versuchsreihen, die wir durchgeführt haben, wieder.

Tabelle 1

Tabelle 1

Abwelkeeffekt der mit Formaldehyd vorgegerbten Leder im Vergleich zur Blöße

Formaldehyd-Angebot	0 %	0,5 %	2,0 %	0,5 %	2,0 %
Anfangs-pH-Wert	-	4,5	4,5	7,8	7,8
End-pH-Wert	-	7,8	7,8	7,8	7,8
Mittelwert in %	100	108	131	91	107

Daraus ist zu ersehen, dass die Leder, die eine gleichmäßige Formaldehydverteilung über die gesamte Dicke hinweg aufwiesen, einen wesentlich besseren Abwelkeeffekt erbrachten, als die in üblicherweise bei höheren pH-Werten mit Formaldehyd behandelten Leder und natürlich auch die unbehandelten Blößen, die für die Altsämischgerbung verwendet werden sollten. Daraus ist ganz deutlich zu erkennen, dass es für den Charakter des gesamten Leders von entscheidender Bedeutung ist, ob der Formaldehyd zuerst gleichmäßig in die Blößen hineindiffundieren kann, um dann erst abzubinden, oder ob bei der Gerbung bei höheren pH-Werten sofort der Anfall des Formaldehyds in den Außenschichten der Blößen stattfindet, so dass das Innere keine Durchgerbung erfährt. Besonders beim Angebot von 0,5% Formaldehyd und einem pH-Wert von 7,8 über die gesamte Reaktionszeit zeigten die Versuche, dass im Inneren des verwendeten Hautmaterials der Blößencharakter praktisch erhalten geblieben ist.

Die Trangerbung erfolgte sofort im Anschluss an das Abwelken. Eingesetzt wurden insgesamt für die Sämischgerbung 50% Tran, bezogen auf das Gewicht der Blößen vor der Vogerbung. Dem Tran war bereits ein gewisser Emulgator-Anteil zugemischt. Gearbeitet wurde während der ersten Walke mit 30% Tran. Nach einer Einwalkzeit von 150 Min. wurden die Blößen zu einer Vorbrut für 20 Std. in die Klimakammer bei 35 °C und 85% relativer Luftfeuchtigkeit eingehängt, um dann in einer zweiten Walke mit dem restlichen Tran von 20% nochmals nach behandelt zu werden.

6. Einfluss der Formaldehydverteilung auf die Tranaufnahme

Bei diesen durchgeführten Versuchsreihen konnte eindeutig festgestellt werden, dass die Blößen, die eine gleichmäßige Formaldehydverteilung aufwiesen, die zuerst angebotene Tranmenge von 30% am schnellsten und gleichmäßigsten aufnahmen und dass auch das Verhalten in der Brut bei diesen Ledern am besten war. Die Leder, die mit 2,0% Formaldehyd gleich bei einem pH von 7,8 vorgegerbt waren, wurden während der Brut leicht glasig und zeigten zur Verhärtung neigende Stellen. Das Altsämischleder, das den Tran etwas schlechter aufgenommen hatte, erbrachte dagegen gute

Ergebnisse in der Brut, wobei der Griff weich blieb, ohne Verhärtungsstellen in dem Hautmaterial zu zeigen.

Nach Abschluss der Gerbung und der Brut wurden die mit Dichlormethan extrahierbaren Fettanteile in den Ledern bestimmt. Die in der Tabelle 2 aus den einzelnen Versuchsreihen angegebenen Mittelwerte lassen erkennen, dass die Tranaufnahme bei dem mit 2,0% Formaldehyd vorgegerbten und mit ansteigendem pH-Wert behandelten Leder am höchsten war, während alle anderen Leder nur geringe Unterschiede aufwiesen.

Tabelle 2

Tabelle 2

Fettgehalt der Sämischleder nach der Brut in %
(auf Ledertrockensubstanz)

Formaldehyd- Angebot in %	0,5	2,0	0,5	2,0	Altsämisch- gerbung
Anfangs- pH-Wert	4,5	4,5	7,8	7,8	
End-pH-Wert	7,8	7,8	7,8	7,8	
Fettgehalt	66,76	70,91	67,01	67,33	67,00

Die Leder wurden danach mit einer 4%igen Sodalösung in 500% Flotte über 4 Std. bei

35 °C ausgewaschen und in einer zweiten Wäsche nochmals mit einer 2%igen Sodalösung behandelt. Danach wurde mit Wasser bei 35 °C klargespült, die Leder wurden ausgewrungen, getrocknet und leicht aufgestellt. Während dieser Arbeitsgänge zeigte sich, vor allen Dingen nach dem Auftrocknen und beim Stollen, dass die Neusämischleder, die sofort mit einem pH-Wert von 7,8 behandelt worden waren, die schlechtesten Eigenschaften aufwiesen, da noch eine deutliche Festigkeit vorlag und auch die geringste Zügigkeit erhalten wurde.

7. Einfluss einer Säurebehandlung auf die Beschaffenheit, die Wasseraufnahme und Wasserabgabe der Leder

An diese Arbeiten schlossen sich weitere Versuchsreihen an, in denen die Arbeitsgänge der Trangerbung bis zur Sodawäsche gleichgehalten wurden, danach aber wurde, entsprechend den Ergebnissen der Vorversuche, eine Säurewäsche nachgeschaltet, um an den fertigen Neusämischledern die Eigenschaften vergleichend zu der vorne beschriebenen Versuchsreihe zu prüfen. Nach der Sodawäsche und dem Klarspülen bei 35 °C wurden die Leder dreimal mit 5% Schwefelsäure, bezogen auf das Gewicht der Leder, nach der Brut in 500% einer 8%igen Kochsalzlösung, für 2 Std. bei 35 °C, behandelt. Danach wurden die Leder in einer 8%igen

Kochsalzlösung auf einen pH-Wert von 7,0 eingestellt, im Anschluss daran gespült, getrocknet und gestollt.

Tabelle 3

Tabelle 3

Wasseraufnahme der mit Formaldehyd hergestellten Sämschleder im Vergleich zum Altsämschleder

Formaldehyd- menge in %	0,5	2,0	0,5	2,0	Altsämsch- gerbung
Anfangs- pH-Wert	4,5	4,5	7,8	7,8	
End-pH-Wert	7,8	7,8	7,8	7,8	
nach 2 Minuten					
1	318	293	413	400	
2	490	472	511	574	403
nach 1 Stunde					
1	356	378	458	433	453
2	503	509	539	574	

Während der gesamten Arbeitsgänge wurden die Formaldehydhalte in den einzelnen Flotten, Wasch- und Spülwässern untersucht.

Bei den vergleichenden Prüfungen des Griffes der Neusämschleder und der zum Vergleich herangezogenen Altsämschleder konnte ganz eindeutig festgestellt werden, dass die neben den Altsämschledern weichsten Neusämschleder bei der Arbeitsweise erhalten werden, bei der während der Formaldehydvorgerbung mit ansteigendem pH-Wert gearbeitet und dann im Anschluss an die Gerbung mit Säure nachgewaschen wurde.

Von den fertigen Ledern der Versuchsreihen ohne Säurenachwäsche (Nr. 1) und mit Säurenachwäsche (Nr. 2) wurden Proben ausgestanzt und die Wasseraufnahme nach der Kubelka-Methode bestimmt (Tabelle 3). Bei diesen Werten zeigte sich, dass die Wasseraufnahme insgesamt als gut angesprochen werden kann, dass aber die Leder, die eine Säurenachbehandlung erfahren haben (Nr. 2), bei allen Versuchen eine Erhöhung der Wasseraufnahme erkennen ließen.

Tabelle 4

Tabelle 4

Auswringeffekt der verschiedenen Sämischleder in % der aufgenommenen Wassermenge

Formaldehyd- menge in %	0,5	2,0	0,5	2,0	Altsämisch- gerbung
Anfangs- pH-Wert	4,5	4,5	7,8	7,8	
End-pH-Wert	7,8	7,8	7,8	7,8	
Auswringeffekt					
1	60	59	62	58	61
2	62	70	63	69	

Die Leder wurden im Anschluss an diese Versuche auf der Wringmaschine ausgequetscht, um festzustellen, welcher Prozentsatz der aufgenommenen Wassermenge durch diesen Arbeitsgang entfernt werden kann. Die Tabelle 4 zeigt diese erhaltenen Werte nach einstündiger Lagerung in Wasser und dem nachfolgenden Abquetschen. Auch hier liegen die Werte der Leder, die mit Säure nachbehandelt worden waren, etwas über denen, die eine normale Neusämischgerbung ohne Säurebehandlung erfahren hatten.

Zur Untermauerung der Gesamtarbeitsweise wurden dann größere Partien gearbeitet, um auch hier den Übergang zur Produktion zu finden, wobei alle vorhergehenden Ergebnisse bestätigt werden konnten. Mit den durchgeführten Untersuchungen konnte somit bewiesen werden, dass es durchaus möglich ist, mit einer Formalinvergerbung Neusämischleder zu erhalten, die in den Eigenschaften weitestgehend denen der Altsämischleder gleichkommen. Entscheidend wichtig ist, dass die Formaldehydverteilung über die gesamte Dicke des Leders hinweg gleichmäßig durchgeführt wird, wobei es sich vor allen Dingen bei bestimmten Spezialledern - wie sie für orthopädische Zwecke verwendet werden - empfiehlt, die Säurenachbehandlung im Anschluss an die Sämischgerbung noch im Bereich der Nassarbeiten durchzuführen. Damit könnte ein wesentlicher Anteil an Formaldehyd nachträglich herausgelöst werden, so dass unkontrollierbare Wanderungen des Formaldehyds und Veränderungen des Leders weitestgehend vermieden werden. Dazu ist es notwendig, dass die Brut der Sämischleder unter bestimmten kontrollierbaren Bedingungen durchgeführt wird, so dass insgesamt innerhalb einer Partie und zwischen einzelnen Partien gleichmäßigere Ergebnisse erzielt werden können.

Diese Erkenntnisse sind ohne Schwierigkeiten unmittelbar in die Praxis übertragbar, ohne dass der Hersteller derartiger Neusämischleder grundsätzliche Umstellungen in dem gesamten Produktionsablauf vornehmen muss, die eine zu starke Belastung des Gesamtbetriebes mit sich brächten.

B. Erzielung weiterer Qualitätsverbesserungen durch Einsatz von Glutardialdehyd

1. Einfluss des pH-Wertes auf die

Schrumpfungstemperatur

Der weitere Teil der Arbeiten befasste sich mit dem Einsatz eines anderen Vorgerbstoffes, und zwar hier des Glutardialdehyds, der sich in den letzten Jahren bei vielen Gerbverfahren eingeführt hat. Obwohl mit dem Glutardialdehyd für sich bei Alleineinsatz bereits weiche Leder erzielt werden können, die im wesentlichen waschbar sind, ist ein vollständiger Ersatz des ursprünglichen Sämschleders damit nicht möglich. Es muß daher ebenfalls hier eine Kombination von Glutardialdehyd und Trangerbung verwendet werden. Aus der Praxis ist bekannt, dass die Glutardialdehyd-Vorgerbung nicht den von vornherein zu erwartenden Eingang in diese Neusämschgerbung gefunden hat. Wir haben auch hier zuerst die Aufnahme des Glutardialdehyds allein durch die Untersuchung der Gerbflotten bestimmt und dann die Eigenschaften des daraus erhaltenen Leders geprüft.

Tabelle 5

Tabelle 5

Schrumpfungstemperatur von bei verschiedenen pH-Werten mit Glutardialdehyd behandelten Blößen

Glutardialdehyd	0,25 %	0,25 %	0,25 %
pH-Wert	3,0	5,0	7,0
Schrumpfungstemperatur:	58°C	59°C	61°C

Dabei wurden Variationen im Glutardialdehydangebot und bei den pH-Werten, bei denen diese Vorgerbungen stattfanden, vorgenommen. Insgesamt zeigte sich, dass bei einem Angebot von 0,25% Glutardialdehyd, auf wasserfreie Hautsubstanz berechnet, mit steigendem pH-Wert auch die Schrumpfungstemperatur (Tabelle 5) anstieg.

2. Einfluss des pH-Wertes auf den Abwelkeffekt

Der bei diesen mit Glutardialdehyd vorgegerbten Ledern bestimmte Abwelkeffekt (Tabelle 6) ließ aber Unterschiede erkennen, die auf die Abhängigkeit der Gerbintensität vom pH-Wert hinwiesen, was sich auch durch die Untersuchungen der Restgehalte an Glutardialdehyd in den Flotten nach der Gerbung bestätigen ließ. Bei einem pH-Wert von 5,0 wurden die besten Ergebnisse erzielt, während bereits beim weiteren Ansteigen des pH-Wertes bis 7,0 eine Verschlechterung des Abquetscheffektes durch das Abwelken der Blößen eintrat.

Tabelle 6

Tabelle 6

Abwelkeeffekt von mit geringen Mengen Glutardialdehyd behandelten Blößen

Glutardialdehyd	0,25 %	0,25 %	0,25 %
pH-Wert	Blöße 3,0	5,0	7,0
Abwelkeeffekt			
Mittelwert in %	100	168	212

Verstärkt ergab sich dieser Effekt auch bei den weiteren Versuchsreihen, die mit einem höheren Glutardialdehydangebot von 0,75% - auf wasserfreie Hautsubstanz berechnet - durchgeführt wurden (Tabelle 7). Der beste Abwelkeeffekt zur Entfernung des Quellungswassers der Blöße trat auch hier bei dem bei pH 5,0 vorgegebenen Leder ein.

Die Leder dieser Versuchsreihe wurden dann einer Trangerbung unterzogen. Bei der anschließenden Brut zeigte sich, dass die mit nur 0,25% Glutardialdehyd vorgegebenen Leder den Tran insgesamt besser aufgenommen hatten und bei einer dunklen Färbung einen trockenen Griff aufwiesen, während die mit 0,75% Glutardialdehyd vorgegebenen Leder nach Abschluss der Brut bei einer ebenfalls dunkelbraunen Färbung noch schmierig und fettglänzend waren.

Tabelle 7

Tabelle 7

Abwelkeeffekt von mit größeren Mengen Glutardialdehyd behandelten Blößen

Glutardialdehyd	0,75 %	0,75 %	0,75 %
pH-Wert	Blöße 3,0	5,0	7,0
Abwelkeeffekt			
Mittelwert in %	100	164	208

Beim Auswaschen der Leder in der üblichen Weise mit Natriumkarbonat zeigte sich, dass bei zu geringer Glutardialdehyd-Vorgerbung Alkalischwellungen der Leder auftreten, aus denen sich auch Flächenverluste des fertigen Leders ergeben. Die Leder der Versuchsreihe 1, die bei den pH-Werten 3,0 bzw. 5,0 mit Glutardialdehyd vorgegerbt worden waren, wiesen eine starke Schwellung und einen deutlichen Zug mit einer sofort bemerkbaren Flächenverringerng auf. Die Leder, die dagegen bei pH 7,0 vorgegerbt worden waren, zeigten diesen Effekt kaum noch, d.h., es trat nur eine ganz geringe Schwellung auf, die aber bei den weiteren Waschprozessen sofort wieder zurückging.

Bei der 2. Versuchsreihe mit dem Glutardialdehydangebot von 0,75% konnte diese Schwellung lediglich bei dem Leder, das bei einem pH von 3,0 vorgegerbt worden war, auch wieder festgestellt werden, während die Leder bei pH 5,0 nur noch eine ganz geringe Schwellung aufwiesen.

Tabelle 8

Tabelle 8

Wasseraufnahme von mit unterschiedlichen Mengen Glutardialdehyd und bei verschiedenen pH-Werten behandelten Blößen.

Glutardialdehyd	0,25 %	0,25 %	0,25 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %
pH-Wert	3,0	5,0	7,0	3,0	5,0	7,0
Wasseraufnahme nach Kubelka						
nach 2 Min. %	253	408	604	531	393	307
nach 1 Std. %	519	540	699	576	442	456

Die bei pH 7,0 gegerbten Leder zeigten hier nach dem Auswaschen mit der Natriumkarbonatlösung weder eine Schwellung noch eine Flächenverkleinerung, und nach dem Spülen lagen diese Leder in einem Zustand vor, der als normal angesprochen werden konnte.

3. Einfluss unterschiedlicher Mengen an Glutardialdehyd und verschiedene pH-Werte auf die Wasseraufnahme

Die fertigen Leder wurden auch auf ihre Wasseraufnahme geprüft. Dabei konnte eindeutig festgestellt werden (Tabelle 8), dass bei einem Angebot von 0,25% Glutardialdehyd mit steigendem pH-Wert der Vorgerbung auch ein Ansteigen der Wasseraufnahme beim fertigen Leder feststellbar war, während bei 0,75% Glutardialdehyd praktisch der umgekehrte Effekt eintrat, d.h. die mit höheren pH-Werten ausgegerbten Leder ergaben nicht mehr die Wasseraufnahme, wie sie bei einem niederen Glutardialdehydangebot vorlag. Damit bestätigt sich eine Praxiserfahrung aus der Lederherstellung, dass durch Glutardialdehyd die Wasseraufnahme des Leders sehr oft verschlechtert werden kann, ohne dass die Zusammenhänge bisher in diesem Maße bekannt waren. Es ist also wichtig, dass das Glutardialdehyd-Angebot innerhalb der Grenzen von 0,25 und 0,50% gehalten wird und dass die Gerbung durch den pH-Wert in bestimmtem positiven Maße beeinflusst wird. Von den äußeren Eigenschaften des Leders in Bezug auf die Weichheit und den Griff lässt sich durch die Glutardialdehyd-Vorgerbung durchaus eine Verbesserung erzielen, wobei durch die sehr feste Bindung des Glutardialdehyds an die Haut nicht mit einer nachträglichen unkontrollierbaren Wanderung zu rechnen ist.

Glutardialdehyd lässt sich also zur Verbesserung der Eigenschaften bei der richtigen Einstellung der Bedingungen nach diesen Untersuchungen sehr gut einsetzen.

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft herzlich für die uns über die Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF) zur Verfügung gestellte finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Weiter danken wir Herrn J. Muser und Frau Geisel für ihre verständnisvolle Mitarbeit bei der Durchführung der Gerbungen und der analytischen und physikalischen Untersuchungen.

Literaturverzeichnis

1. Gustavson, K. H., Das Leder, 13; 233 (1962)
2. Reich, G., Kollagen 1966
3. Highberger u. Retzsch, JALCA 33, 341 (1938)
4. Herfeld, H., und Sohre, K., Ges. Abh. des Deutschen Lederinstitutes, Freiberg/Sachsen, 1950 Heft 5, S. 78-92

Kategorien:

[Alle-Seiten](#), [Gesamt](#), [Lederherstellung](#), [ledertechnik](#), [Sonderdrucke](#), [Gerbung](#), [vorergerbung](#)

Quellenangabe:

[Quellenangabe zum Inhalt](#)

Zitierpflicht und Verwendung / kommerzielle Nutzung

Bei der Verwendung von Inhalten aus [Lederpedia.de](#) besteht eine Zitierpflicht gemäß Lizenz [CC Attribution-Share Alike 4.0 International](#). Informationen dazu finden Sie hier [Zitierpflicht bei Verwendung von Inhalten aus Lederpedia.de](#). Für die kommerzielle Nutzung von Inhalten aus [Lederpedia.de](#) muss zuvor eine schriftliche Zustimmung ([Anfrage via Kontaktformular](#)) zwingend erfolgen.

[www.Lederpedia.de](#) - Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon

Eine freie Enzyklopädie und Informationsseite über Leder, Ledertechnik, Lederbegriffe, Lederpflege, Lederreinigung, Lederverarbeitung, Lederherstellung und Ledertechnologie

From: <https://www.lederpedia.de/> - Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon

Permanent link: https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen/sonderdrucke/147_untersuchungen_zur_neusaemischgerbung_aus_dem_jahre_1979

Last update: 2019/05/09 13:58

