

46 Über den Einfluss verschiedener Lickeröle auf das Wasserverhalten der gelickerten Leder aus dem Jahre 1964

Von H. Herfeld und K.Schmidt

The waterabsorption of leather is influenced to a large degree by the kind of fatliquors that are being used. The publication hereafter reports on the determination of the waterabsorption-index and its conformity with the behaviour of structured leather with regard to water and with the moisting property of leather. There is shown how marked the influence of different fatliquors that are customary in commerce is on this quality, whereby it is not possible to predict in a reliable manner on the basis of the chemical indexes of a fatliquorproduct how the respective fatliquor will influence the behaviour of leather with regard to water. For this reason the waterabsorption-index is extremely important as criterion for the valuation.

Die vorhergehenden Veröffentlichungen dieser Untersuchungsreihe berichteten über die analytische Untersuchung von 49 Lickerölen, die Bewertung der Beständigkeit ihrer Emulsionen und ihr Emulgiervermögen für wasserunlösliche Öle und ferner über ihr Verhalten bei der Lickerfettung in Bezug auf Fettaufnahme, Fettbindung und schichtmäßige Fettverteilung. Ein weiterer Fragenkomplex, der für die Bewertung und den Einsatz von Lickerölen von besonderer Bedeutung ist, ist der Einfluss auf das Wasserverhalten der damit gelickerten Leder. Über die diesbezüglichen Untersuchungen soll in der vorliegenden Veröffentlichung berichtet werden.

Wir haben bereits früher zusammen mit G. Wiegand über Untersuchungen über den Einfluss von Netz-, Emulgi- und Fettlickerprodukten auf die Wasserzügigkeit des Leders berichtet und dabei zeigen können, dass der Lickereinfluss eine Funktion der Emulgatormenge und der Art des Emulgators (bei sulfurierten Produkten des Gehaltes an organisch gebundener SO_3 im Emulgatoranteil), aber auch eine Funktion der Art des emulgierten Fettanteils ist. Wir haben damals ein Bestimmungsverfahren für eine „Wasserzügigkeitszahl“, entwickelt, um einen zahlenmäßigen Ausdruck für den Einfluss der Lickerprodukte auf die Wasserzügigkeit von Leder zu haben. Die mit diesem Verfahren ermittelten Wasserzügigkeitszahlen haben sich bei späteren praktischen Lederfettungen bestens bewährt. Dabei hat sich gezeigt, dass Fette mit hoher Wasserzügigkeitszahl eine erhebliche Wassersüffigkeit des Leders bewirken können, so dass die Angabe im „Gerbereichemischen Taschenbuch“, dass das gemeinsame Kennzeichen von Lederfettungsmitteln eine wasserabstoßende Wirkung sei, in dieser Verallgemeinerung nicht zutreffend ist, wenn man darin auch die Lickerprodukte einbezieht. Plapper und Heyden bestätigen die entscheidende Bedeutung des Emulgatoranteils für den Fettungseffekt und auch die Tatsache, dass größere Mengen anionischer Emulgatoren bei rein chromgarem und kombiniert gegerbtem Leder zu stärkerer Wassersüffigkeit führen. Sie betonen allerdings, dass Emulgatoren nicht unbedingt dem Leder eine übertriebene Wasserfreudigkeit vermitteln müssen, soweit sie in geeigneter Weise im Leder gebunden werden und verweisen dabei insbesondere auf eine neue Gruppe komplexaktiver Emulgatoren.

Dass die Wasserzügigkeit bei vielen Lederarten von entscheidender Bedeutung ist, bedarf keiner besonderen Betonung. Schon im Gange der Herstellung des Leders hat seine Benetzbarkeit bei der Deckfarbenzurichtung einen entscheidenden Einfluss auf die Haftfestigkeit der Grundierung, wobei sowohl zu starke Narbenfettung wie auch zu trockener Narben für die Zurichtung gleich ungünstig sind. Zum anderen spielt die Frage der Wasserzügigkeit für den Gebrauchswert vieler Lederarten eine wichtige Rolle. Bei manchen Lederarten, so bei Futterleder, Brandsohlleder, Putzleder usw. ist ein

hohes Saugvermögen erwünscht, bei anderen, insbesondere bei Ober-, Bekleidungs- und Handschuhleder ist es von grundsätzlichem Nachteil, und der eine von uns hat bereits früher darauf hingewiesen, dass es bei diesen Lederarten sinnwidrig sei, den stets kostspieligen Weg der Hydrophobierung zur Verbesserung des Wasserverhaltens zu beschreiten, ohne zuvor alle Möglichkeiten ausgeschöpft zu haben, schon bei der Herstellung des Leders durch entsprechende Auswahl der Hilfsmittel und sachgemäße Lenkung der technischen Arbeitsvorgänge die Wasserzügigkeit des Leders weitestmöglich zu vermindern. Dabei kommt unter den zu prüfenden Möglichkeiten dem Lickerprozess eine besondere Bedeutung zu.

Inwieweit alle diese Auffassungen richtig sind und in welchen Grenzen auch die heute gebräuchlichen handelsüblichen Licker-öle das Wasserverhalten des Leders beeinflussen, sollte in unseren Untersuchungen erneut geprüft werden.

Wasserzügigkeitszahl

Um eine zuverlässige Methode zu einer laboratoriumsmäßigen Erfassung des Einflusses der Lickeröle auf das Wasserverhalten der damit gelickerten Leder zu entwickeln, lag es nahe, wie bei

der Bestimmung der Fettaufnahme und der Fettbindung von Hautpulver auszugehen, um damit eine einheitliche Ledersubstanz zu verwenden und strukturelle Einflüsse weitestmöglich auszuschließen. Wir hatten bereits früher mit schwach chromiertem Hautpulver und ebenso mit weißem Hautpulver, das unmittelbar vor dem Lickern eine frische Chromgerbung von normaler Intensität erhalten hatte, gearbeitet, doch waren unsere damaligen Versuche an erheblichen methodischen Schwierigkeiten gescheitert. Einmal war beim Trocknen nach dem Lickern ein Zusammenklumpen des Hautpulvers nicht zu vermeiden, wodurch die nachfolgende Prüfung der Wasseraufnahme erschwert und unkontrollierbar beeinflusst wurde. Zum anderen blieben bei der Bestimmung der Wasseraufnahme mehr oder weniger große Wassermengen adsorbtiv an der Oberfläche des Hautpulvers haften und überlagerten damit die eigentliche Wasseraufnahme. Trotzdem blieb die Hautpulvermethode reizvoll, und wir haben daher auch bei unseren jetzigen Untersuchungen wieder zahlreiche methodische Variationen angewandt, um auf dieser Grundlage ein geeignetes Verfahren zu entwickeln. Aber es gelang nicht, die früheren Schwierigkeiten zu beseitigen, und damit besaßen die erhaltenen Ergebnisse die erheblichen Nachteile schlechter Reproduzierbarkeit und ungenügender Aussagekraft.

Wir mussten uns daher entschließen, die früher entwickelte Bestimmungsmethode der Wasserzügigkeitszahl beizubehalten, bei der von strukturiertem Hautmaterial, und zwar von Kalbsblößenstückchen ausgegangen wurde, die für die Untersuchungen in größerem Umfange hergestellt und nach Zerkleinerung gründlich durchmischt wurden, so dass ein Ausgangsmaterial vorlag, das relativ einheitlich und bei Aufbewahren in geschlossenen Behältern unbegrenzt haltbar war und das beim Wiederaufweichen das Wasser sehr rasch wieder aufnahm und schon nach zwei bis drei Stunden wieder den vollen Wassergehalt besaß. Wir haben die früher mitgeteilte Arbeitsweise nochmals gründlich überarbeitet und in einigen Punkten vereinfacht und führen nachstehend die Durchführungsform an, die sich schließlich für die Bestimmung der Wasserzügigkeitszahl als zweckmäßig erwies.

Als Hautmaterial wurden nach Naumann mit Aceton entwässerte Kernstücke von Kalbfellen verwendet, die die normalen Wasserwerkstattarbeiten für Boxkalbleder in unserer Lehrgerberei durchlaufen hatten, sorgfältig entkalkt und gebeizt und nach der Entwässerung mit Aceton in quadratische Stücke von 1,5 cm Kantenlänge zerlegt wurden. Für jeden Versuch wurden 30 g lufttrockenes Hautmaterial (entsprechend etwa 100 g Weichgewicht) mit 300 ml destilliertem Wasser

ohne Netzmittelzusatz in einer 500 ml fassenden Steilbrustflasche sechs Stunden unter gelegentlichem Umschütteln geweicht und dann zwei Stunden auf einem Sieb von 9 cm Durchmesser abtropfen gelassen. Anschließend kam das Hautmaterial in 500 ml Steilbrustflaschen in einen Pickel mit 150 ml Wasser, 10 g Kochsalz und 1 g Schwefelsäure von 66° Be, wurde mit 40 Umdrehungen/Min.

1 Stunde rotierend geschüttelt, über Nacht ruhend in der Pickelflotte belassen und am nächsten Morgen nochmals 10 Minuten geschüttelt (pH-Wert der Pickelflotte nach 1 Stunde 3,5, am nächsten Morgen 4,2 - 4,3). Das Hautmaterial wurde dann auf einem Sieb 10 Minuten abtropfen gelassen und vor der Chromgerbung wieder in einer 500 ml-Steilbrustflasche mit 70 ml Wasser und 3 g Kochsalz 5 Minuten bewegt. Die für die anschließende Chromgerbung verwendete Chromlösung wurde zwei Tage vorher bereitet, indem 2,25% Chromoxid in Form von Chromosal B (26% Cr₂O₃, 33,3% Basizität, also 8,65 g Chromosal B) in 25 ml Wasser heiß gelöst wurden. Diese Stammlösung wurde in drei Anteilen in Abständen von je ½ Stunde der obigen Kochsalzflotte zugesetzt, nach der letzten Zugabe wurde noch drei Stunden rotiert, anschließend mit 0,8 g Soda calc. (in 10 ml Wasser gelöst) in drei Teilen in Abstand von je 15 Minuten abgestumpft und nach der letzten Zugabe noch drei Stunden laufen gelassen. Durch gelegentliche Prüfung überzeugten wir uns davon, dass mit dieser Arbeitsweise Kochgare erreicht wurde. Die Lederstücke wiesen einen pH-Wert von etwa 4,2 auf und zeigten bei Prüfung mit Bromkresolgrün ziemlich durchgehend noch ein etwas gelbstichiges Grün, der pH-Wert der Chromrestflotte lag zwischen 3,9 und 4,1. Die Proben wurden dann eine Stunde auf dem Sieb abtropfen gelassen, zwei Tage in geschlossener Flasche gelagert, dann dreimal je 10 Minuten rotierend mit je 350 ml destilliertem Wasser von 30° C gespült und mit 250 ml destilliertem Wasser von 30° C und 1,7 g Ammoniumbikarbonat vier Stunden rotierend neutralisiert, wobei die Flasche zwischenzeitlich mehrfach geöffnet werden musste, um den Kohlendruck auszugleichen. End-pH-Wert der Neutralisationsflotte 5,6 - 5,8. Dann nochmals dreimal je 10 Minuten mit je 350 ml Wasser von 30, 50 und 60° C spülen und kurz abtropfen lassen, noch warm in die vorgewärmte Lickerflotte von 150 ml Wasser von 55° C und 3,0 g Reinfett des zu untersuchenden Lickeiproduktes bringen und eine Stunde unter ständigem Schütteln lickern. Dabei ist wichtig, dass die Temperatur konstant bei 55° C gehalten wird, was wir dadurch erreichten, dass die Proben im Laufer-Ometer während der ganzen Lickerzeit in einer Wasserflotte dieser Temperatur liefen. Steht eine solche Einrichtung nicht zur Verfügung, so ist zweckmäßig, das Lickern in vorgewärmten Thermosflaschen vorzunehmen. Abschließend wurden die Lederproben zwei Stunden auf einem Sieb abtropfen gelassen, in flachen Schalen von 15 cm Durchmesser ausgebreitet, zunächst über Nacht abgelüftet und dann im Trockenschrank einen Tag bei 40° C und zwei Tage bei 60° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei die Stückchen zwischenzeitlich, um ein gegenseitiges Verkleben zu vermeiden, mit einer Pinzette wiederholt umgeschichtet wurden. Die getrockneten Proben wurden dann drei Tage bei 20 + 2° C und 65% relativer Luftfeuchtigkeit klimatisiert. Die pH-Werte der Lederproben schwankten zwischen 3,9 und 4,3, der Chromoxidgehalt zwischen 3,8 und 4,0%.

Zur Bestimmung der Wasseraufnahme wurden je 5 g des so gelickerten Hautmaterials in Steilbrustflaschen von 250 ml Inhalt drei Stunden mit 100 ml destilliertem Wasser rotierend geschüttelt, dann auf einem mit Uhrglas bedeckten Sieb zwei Stunden abtropfen gelassen, wobei die Proben halbstündlich mit Pinzette umgeschichtet wurden. Dann wurden die Lederstückchen sofort in eine gewogene Schale gebracht und die Gewichtszunahme bestimmt. Die durch die Wasserbehandlung erfolgte Gewichtszunahme in Prozent des ursprünglichen Gewichts entspricht der Wasserzügigkeitszahl. Die Bestimmungen wurden jeweils dreifach durchgeführt, die Mittelwerte wurden für die Bewertung verwendet.

Die mit dieser Methode ermittelten Wasserzügigkeitszahlen sind in Tabelle 1 in das Auswertungsschema eingordnet, das schon bei den vorhergehenden Veröffentlichungen gewählt wurde, um augenscheinlich zu machen, ob und in welchem Masse die Kennzahlen mit den Werten der

Emulgatorzahl (Menge des Emulgators) und des SO₃-Gehaltes im Emulgator (Art des Emulgators) in Beziehung stehen. Die Wasserzügigkeitszahlen der 49 Produkte schwanken zwischen 79 und 183, und diese breite Spanne macht erneut ersichtlich, in welcher starkem Masse das Verhalten des Leders gegenüber Wasser von der Art des eingesetzten Lickerproduktes beeinflusst wird. Dieser Einfluss ist in der Größenordnung wesentlich höher zu bewerten als der Einfluss vieler anderer Faktoren im Gange der Lederherstellung, und es ist verwunderlich, dass in der Praxis diesem Gesichtspunkt noch immer nicht die gebührende Aufmerksamkeit geschenkt wird, obwohl wir wiederholt auf diese Zusammenhänge hingewiesen haben. Der Wasserzügigkeitszahl kommt für die Bewertung dieser Eigenschaft der Lickerprodukte ohne Zweifel eine bedeutsame Rolle zu.

Die Einordnung in Tabelle 1 zeigt weiter, dass man klare Gesetzmäßigkeiten zwischen Emulgatorzahl und SO₃-Gehalt des Emulgators einerseits und der Wasserzügigkeitszahl andererseits nicht erkennen kann. Würde die verallgemeinernde Auffassung, die Wasserzügigkeitszahl nähme mit zunehmender Emulgatormenge und steigendem SO₃-Gehalt im Emulgator zu, richtig sein, dann müssten in jeder waagerechten Reihe die Werte von links nach rechts, in jeder senkrechten Kolumne die Zahlen von unten nach oben zunehmen. Das trifft für eine Reihe von Produkten zu, für andere dagegen nicht. Diese Feststellung ist nicht unerwartet. Wir hatten bei unseren früheren umfangreichen Untersuchungen bereits zeigen können, dass drei Faktoren, Emulgatormenge, Emulgatorart und Art des emulgierten Fettes, den Einfluss auf die Wasserzügigkeit des Leders bestimmen. Von diesen Faktoren ist einer, die Emulgatormenge, durch die Untersuchungen nach Panzer-Niebur eindeutig analytisch zu erfassen. Für die Emulgatorart kann nur bei sulfurierten Produkten der SO₃-Gehalt im Emulgator Anhaltspunkte geben, wobei noch fraglich ist, ob den erhaltenen Werten für sulfatierte und sulfitierte Produkte die gleiche Bedeutung zukommt. Je mehr aber heute daneben andere anionische oder nichtionogene Emulgatoren, die keine SO₃-Gruppe enthalten, verwendet oder mitverwendet werden, wird die Aussagekraft dieser Zahl, wie wir schon früher betonten, fragwürdig. Der dritte Faktor des emulgierten Anteils ist mit den heutigen analytischen Methoden überhaupt nicht zu erfassen. Da der Einfluss dieser drei Faktoren sich aber additiv oder subtraktiv ergänzen kann, die Art der gegenseitigen Beeinflussung sich aber je nach der Vorgeschichte unterschiedlich überlagern dürfte, kann der Analytiker, der die Vorgeschichte nicht kennt, lediglich auf Grund analytischer Kennziffern kein zuverlässiges Urteil über die Beeinflussung des Wasserverhaltens abgeben. Die Wasserzügigkeitszahl ist daher unerlässlich, denn nur sie gestattet eine zuverlässige Beantwortung der Frage, wie ein Lickerprodukt hinsichtlich des für die Praxis so wichtigen Einflusses auf das Wasserverhalten von Leder zu bewerten ist.

Tabelle 1:

Emulgatorzahl	SO ₃ in % des Emulgators												
	bis 7		7—10			10—15				über 15			
über 40	5					9							
	114					142							
35—40						44	4	2	32	1			
						99	99	126	144	128			
30—35	49	37	17										
	171	117	98										
25—30	12 S					34				6	15 S		
	128					91				125	91		
20—25	47		18 S	11	3	43	40	42	16	38	27	45 S	
	183		104	91	110	96	92	102	121	95	101	122	
15—20	20	28	19	7 S		10				26	31	14	21
	85	82	108	79			97	100	95			84	89
10—15	48		35 S	8 S		24 S		23		33			
	95		96	93		150		102		88			
unter 10	46	39	13			25		22 S	41	30	36 S		29
	108	108	108			105		102	96	98	97		85

Nachstehend seien die je acht Lickerprodukte mit niedrigster und höchster Wasserzügigkeitszahl angeführt, wobei in Klammern stets auch die Emulgatorzahl (erste Zahl) und der SO₃-Gehalt des Emulgators (zweite Zahl) angeführt sind:

Tabelle Unbennant:

niedrigste Werte			höchste Werte		
7 S	79	(18,0/ 9,3)	47	183	(20,4/ 3,6)
28	82	(15,4/ 5,3)	49	171	(30,8/ 2,2)
14	84	(17,5/14,4)	24 S	150	(10,3/10,6)
29	85	(6,9/14,4)	32	144	(35,4/12,1)
20	85	(18,5/ 2,5)	9	142	(44,8/11,1)
33	88	(10,3/14,7)	12 S	128	(29,3/ 5,0)
21	89	(17,4/15,5)	1	128	(38,1/13,1)
15 S	91	(25,4/14,4)	2	126	(35,8/12,1)

Vergleicht man, welche Stellung die Produkte beider Gruppen in Tabelle 1 einnehmen, so zeigt sich zunächst, dass jede Gruppe in allen vier Kolumnen vertreten, also ein Einfluss des SO₃-Gehalts überhaupt nicht festzustellen ist. Bei den Lickerprodukten mit niedrigsten Wasserzügigkeitszahlen schwankten die SO₃-Gehalte zwischen 2,5 und 15,5, bei denen mit höchsten Wasserzügigkeitszahlen in etwa gleichem Bereich zwischen 2,2 und 13,1. Ein Einfluss der Emulgatorzahl, also der Emulgatormenge, ist dagegen in gewissem Umfange vorhanden. Die Produkte mit niedrigsten Werten weisen durchweg Emulgatorzahlen unter 20 auf, nur im Falle des Produktes 15 S steigt sie auf 25,4 an. Die meisten Produkte mit höchsten Wasserzügigkeitswerten zeigen Emulgatorzahlen über etwa 30, doch weisen auch hier die Produkte 47 und insbesondere 24 S mit niedriger Emulgatorzahl doch eine hohe Wasserzügigkeitszahl auf. Im Mittelfeld der Produkte sind die Überschneidungen noch wesentlich größer, so dass eine sichere Parallele zwischen Emulgatorzahl und Höhe der Wasserzügigkeitszahl ohne Zweifel nicht gegeben ist. Ebenso hat sich die teilweise vertretene Behauptung, sulfitierte Produkte würden grundsätzlich ein günstigeres Verhalten gegenüber Wassereinwirkung gewährleisten als sulfatierte Fette, nicht bestätigt, und auch die obige Gegenüberstellung von Produkten mit niedrigsten und höchsten Werten zeigt, dass in beiden Gruppen auch sulfitierte Lickeröle vorhanden sind. Schließlich lässt auch die Art des emulgierten Fettanteils keinerlei Gesetzmäßigkeiten erkennen. Insgesamt muss also auf Grund aller vorliegenden Zahlen erneut bestätigt werden, dass die analytischen Bestimmungen nicht ausreichen, um diese wichtige Eigenschaft zu erfassen, sondern dass die Bestimmung der Wasserzügigkeitszahl oder vielleicht einer von der Kommission für Lederfettungsmittel des VGCT noch zu entwickelnden Prüfmethode auf anderer Basis hierfür unerlässlich ist.

Versuche an Leder

Natürlich war erneut auch die Frage zu prüfen, ob die nach der beschriebenen Methode ermittelten Wasserzügigkeitszahlen wirklich zuverlässige Rückschlüsse auf den Einfluss bei normalem Leder zulassen. Daher wurden in verschiedenen Fettungsreihen entsprechende Lickerv~ersuche durchgeführt, wobei ebenfalls stets von einem einheitlichen Ledermaterial ausgegangen und unter einheitlichen Lickerbedingungen gearbeitet wurde, um einen exakten Vergleich der verschiedenen Fettungsprodukte zu erhalten.

chromgares Rindleder

In der vorhergehenden Veröffentlichung wurde unter Abschnitt 2 b über Fettungsversuche an einheitlich gegerbtem Rindleder berichtet, wobei einheitlich mit 4,0B/o fettenden Substanzen auf Lederabwielgewicht gelickert wurde. Mit dem gleichen Ledermaterial, das dort für die Bestimmung der Fettaufnahme, der Fettbindung und der schichtmäßigen Fettverteilung verwendet wurde, wurde auch die Wasseraufnahme nach Kubelka nach $\frac{1}{2}$ und 2 Stunden ermittelt. Die mitgeteilten Ergebnisse sind jeweils Mittelwerte von sechs Einzelbestimmungen.

chromgares Kalbleder

In der folgenden Veröffentlichung werden wir über vergleichende Fettungsversuche an chromgaren Kalbledern berichten, die zum Ziel hatten, den Einfluss der verschiedenen Fettungsmittel auf die physikalischen Eigenschaften des Leders zu untersuchen. Hier sei lediglich soviel angeführt, dass diese Leder einheitlich mit 2,5% Cr₂O₃ gegerbt, einheitlich mit 1,0% Natriumbikarbonat neutralisiert und einheitlich unter Einsatz von 2,5 % fettenden Substanzen auf Falzgewicht gefettet wurden. Von der Vielzahl der an diesem Ledermaterial ermittelten Ledereigenschaften seien hier lediglich diejenigen angeführt, die sich auf das Wasserverhalten beziehen. Dabei wurde einmal die Wasseraufnahme statisch nach Kubelka nach $\frac{1}{2}$ und 2 Stunden bestimmt. Außerdem wurden die Leder dynamisch im Bally-Penetrometer geprüft, wobei sowohl die Zeit des Wasserdurchtritts wie die Wasseraufnahme nach 1 Stunde ermittelt wurden. Die mitgeteilten Ergebnisse sind auch hier Mittelwerte von sechs Einzelbestimmungen.

Es sei noch betont, dass alle Untersuchungen an Ledern durchgeführt wurden, die keine Deckfarbenzurichtung erfahren haben und die auch nicht glanzgestoßen und gebügelt worden waren. Dadurch liegt die Größenordnung der Befunde anders als bei handelsüblichen Ledern, aber wir hielten es für falsch, diese Zurichtprozesse vorzunehmen, da dadurch unter Umständen Einflüsse der Fettung hätten überdeckt sein können und kein klares Urteil erhalten worden wäre. Selbstverständlich wurden alle Proben vor der Ermittlung ihres Wasserverhaltens 48 Stunden unter normalen Bedingungen klimatisiert.

Tabelle 2 enthält die Befunde dieser Prüfungen in der Reihenfolge steigender Wasserzügigkeitszahlen geordnet. Die Werte der Tabelle 2 zeigen, dass auch bei diesen Ledern ganz erhebliche Unterschiede im Wasserverhalten vorhanden sind. So schwankt bei den Rindledern die Wasseraufnahme nach 1h Stunde zwischen 30 und 130%, nach zwei Stunden zwischen etwa 50-150%. Bei den Kalbledern liegen die Schwankungen der Kubelka-Werte etwa in gleicher Größenordnung, und die Wasseraufnahme im

Penetrometer nach 1 Stunde schwankt zwischen 26 und 108%. Es war zu erwarten, dass die Werte nicht mit den Wasserzügigkeitszahlen vollkommen parallel laufen, da neben der Fettung auch insbesondere strukturelle Einflüsse die Wasseraufnahme beeinflussen und auch bei Mittelberechnung aus 6 Einzelbestimmungen dieser individuelle strukturelle Einfluss nicht restlos ausgeschieden werden kann. Die Werte zeigen aber sehr klar ein regelmäßiges Ansteigen mit zunehmender Wasserzügigkeitszahl in für die Praxis völlig ausreichender Übereinstimmung, so dass auf Grund der Wasserzügigkeitszahlen eine klare Beurteilung darüber abgegeben werden kann, in welcher Größenordnung die Wasseraufnahme der mit dem betreffenden Lickerprodukt gefetteten Leder durch das gewählte Fettungsmittel beeinflusst wird. Dabei ist interessant festzustellen, dass bei den Kalbledern sowohl die Kubelka-Werte wie die Penetrometer-Werte der Wasseraufnahme etwa gleichmäßig mit der Wasserzügigkeitszahl zunehmen, während die Rindleder zunächst eine verhältnismäßig stärkere Steigerung der Wasseraufnahme zeigen, die dann im Bereich höherer Wasserzügigkeitszahlen mehr abklingt. Das lässt folgern, dass das viel empfindlichere Kalbfellmaterial auch bei dieser Eigenschaft eine zuverlässigere Eingruppierung und Bewertung der verschiedenen Lickerprodukte hinsichtlich ihres Einflusses auf das Wasserverhalten des Leders zu erhalten gestattet, als das bei Rindleder der Fall ist.

Unerwartet war die Feststellung, dass die Wasseraufnahme und die Zeit des Wasserdurchtritts im Penetrometer keineswegs parallel laufen, sondern dass die Durchtrittszeiten ganz unregelmäßig über die Palette der Fettungsmittel verteilt sind. Es wird in anderem Zusammenhang noch zu untersuchen sein, worauf diese Erscheinung zurückzuführen ist. Es ist möglich, dass hier ähnliche Verhältnisse wie bei der Beurteilung von Imprägnierungsmitteln vorliegen, wo auch der Einfluss auf Wasseraufnahme und Wasserdurchtritt nicht unbedingt parallel läuft, sondern es Produkte gibt, die zwar die Wasseraufnahme der Faser stark vermindern, dadurch aber auch ihr Quellvermögen herabsetzen und einen gleichmäßigen Durchfluss des Wassers durch das Lederfasergefüge gestatten. Ob hier ähnliche Verhältnisse vorliegen, kann ohne entsprechende systematische Untersuchungen nicht entschieden werden.

Tabelle 2:

Tabelle 2

Vergleich der Wasserzügigkeitszahlen mit den an Rind- und Kalbleder ermittelten Wasseraufnahmewerten

Nr.	Wasserzügigkeitszahl	Wasseraufnahme (Kubelka) nach 1/2 und 2 Stunden		Penetrometer (Kalbleder)	
		Kalbleder	Rindleder	Minuten bis zum Durchtritt	Wasseraufnahme nach 1 Std.
7 S	79	32/47	30/49	11,5	27
28	82	30/50	41/61	5	26
14	84	32/51	38/61	10,5	26
29	85	35/57	58/91	2	32
20	85	—	—	—	—
33	88	50/64	73/106	3	41
21	89	40/59	85/112	10	44
15 S	91	48/70	91/111	8,5	42
34	91	49/70	85/106	9	41
11	91	56/82	91/113	8	42
40	92	65/86	87/109	6	58
8 S	93	67/84	81/112	4	55
31	95	62/82	79/112	6	58
48	95	59/79	76/109	5	59
38	95	58/84	96/112	6	61
43	96	56/81	79/113	4	59
41	96	64/84	111/121	5	64
35 S	96	71/90	119/129	4	59
10	97	71/89	121/131	7,5	59
36 S	97	72/87	120/130	4	61
17	98	78/92	120/135	13	60
30	98	71/89	125/132	4	62
4	99	78/93	124/136	8,5	61
44	99	74/94	118/137	7	63
26	100	77/91	129/137	4	61
27	101	73/89	122/134	9	61
22 S	102	71/90	112/137	4	64
42	102	71/90	114/135	5	71
23	102	89/104	112/135	2	76
18 S	104	87/106	120/142	10	74
25	105	89/105	125/138	2,5	72
39	108	89/109	129/139	2	74
13	108	85/110	116/135	2	73
19	108	93/106	119/135	6	76
46	108	92/106	127/137	4	74
3	110	91/107	129/139	6	78
5	114	95/112	133/138	6	76
37	117	95/112	124/139	4	77
16	121	101/117	125/139	9	80
45 S	122	99/118	123/142	2	89
6	125	104/111	129/139	2	92
2	126	103/115	130/138	7,5	92
1	128	109/123	125/133	9	92
12 S	128	111/129	127/139	6,5	95
9	142	109/125	125/143	5	101
32	144	112/130	129/148	4	106
24 S	150	120/134	128/145	1	108
49	171	127/145	127/143	4	104
47	183	136/150	130/141	4	105

Benetzbarkeit

Bei der Beurteilung des Wasserverhaltens eines Leders ist außerdem von Wichtigkeit, wie rasch das Leder Wasser aufzusaugen vermag. Bei der Bestimmung der Wasseraufnahme nach Kubelka ist das Leder ringsum von Wasser umspült und kann dieses daher verhältnismäßig rasch aufnehmen. Das entspricht nicht immer der praktischen Beanspruchung, in vielen Fällen kommt das Wasser nicht in dieser Intensität mit der Lederoberfläche in Berührung, und so erhebt sich die Frage, wie rasch das Leder unter solchen Bedingungen Wasser aufsaugt und weiterleitet. Für diese Untersuchungen haben wir früher meist den sogenannten Tropfentest¹¹⁾ verwendet, bei dem Wassertropfen gleicher Größe auf die Lederoberfläche aufgesetzt werden und die Zeit bis zum völligen Eindringen bestimmt wird. Es hat sich aber gezeigt, dass diese Probe häufig wenig aussagt oder nur in extrem ungünstigen Fällen ein Urteil zu erhalten gestattet. Das gilt insbesondere, wenn die Leder durch Klebetrocknung statt durch Spanntrocknung getrocknet wurden, da dann ihre Oberfläche relativ abgeschlossen ist und das Wasser nur schwer eindringen lässt, während darunter unter Umständen ein stark wasserzüliges Leder vorhanden ist. Aber auch bei Velourledern ist der Tropfentest häufig unzuverlässig, da die Tropfen auf der Oberfläche des ruhenden Leders relativ lange stehen bleiben, bei dynamischer Beanspruchung aber rasch in das Fasergefüge einziehen. Dass die Tropfenmethode keinen zuverlässigen Test darstellt, hatten wir schon bei früheren Untersuchungen über die Lederimprägnierung ausdrücklich betont.

Wir haben im vorliegenden Fall nun einen Streifentest verwendet, der von der Kommission für Lederfettungsmittel des VGCT empfohlen wurde. Dabei wurden Streifen von 20 mm Breite und 15-20 cm Länge genau 5 mm tief mit einer Schmalseite in destilliertes Wasser eingetaucht, und nach verschiedenen Zeiten wurde die Steighöhe des Wassers im Leder von der unteren Lederkante aus in mm (einschließlich der 5 mm Eintauchtiefe) bestimmt. Die mitgeteilten Ergebnisse stellen auch hier Mittelwerte aus 6 verschiedenen Einzelbestimmungen dar. Da die Geschwindigkeit des Hochziehens, die an dem Lederstreifen gut erkennbar ist, häufig von Narben- und Fleischseite unterschiedlich erfolgt, haben wir beide Werte bestimmt und die Mittelwerte zugrunde gelegt. Es ist selbstverständlich, dass die zu prüfenden Proben auch bei dieser Prüfung zunächst 48 Stunden klimatisiert wurden, und ebenso wurde auch die Prüfung selbst im Klimaraum vorgenommen.

Die bei dieser Prüfung erhaltenen Mittelwerte sind in Tabelle 3 wieder in der Reihenfolge steigender Wasserzügigkeitszahlen geordnet. Sie zeigen gleichfalls erwartungsgemäß individuelle Schwankungen, aber auch dieses Hochsaugen des Wassers läuft im Prinzip mit der Wasserzügigkeitszahl parallel. Je höher die Wasserzügigkeitszahl, um so höher ist auch die bei der Streifenmethode festgestellte Benetzbarkeit. Dabei ist interessant, dass bei den Produkten mit niederen Wasserzügigkeitszahlen, also etwa von Produkt 7 S bis zu Produkt 40, das Hochsteigen an der Narbenseite etwas höher war als an der Fleischseite. Dann folgen etwa bis zum Produkt 36 S eine Reihe von Lickerprodukten, bei denen die Unterschiede in Narben- und Fleischseite verhältnismäßig gering waren, während bei den weiteren Produkten mit mittlerer und hoher Wasserzügigkeitszahl das Wasser zumeist in der Fleischseitenschicht rascher als an der Narbenseite hochzog. Eine Ausnahme machen hier lediglich die sulfitierten Produkte mit hoher Wasserzügigkeitszahl (18 S, 45 S, 12 S und 24 S), bei denen die Fleischseite nicht bevorzugt war, sondern die Narbenseite das Wasser entweder gleich stark oder noch etwas stärker als die Fleischseitenschicht aufnahm. Hier zwingt sich eine Parallele zu den Feststellungen auf, die wir in der vorhergehenden Veröffentlichung über die Fettverteilung getroffen hatten, dass alle sulfatierten Produkte stärker in der Fleischseitenschicht angereichert werden als im Narbenspalt. Wenn sie nun infolge einer hohen Wasserzügigkeitszahl eine starke Wassersüffigkeit vermitteln, so ist verständlich, dass sich diese Eigenschaft auch in der Fleischseite stärker auswirken muss, während bei den sulfitierten Produkten, die eine stärkere

Anreicherung in der Narbenschicht ergaben, wenn sie eine stärkere Wasserzügigkeit vermitteln, auch die Wasseraufnahme in der Narbenschicht stärker als in der Fleischseitenzone in Erscheinung treten dürfte. Das haben unsere Untersuchungen in vollem Umfange bestätigt.

Tabelle 3:

Tabelle 3 Vergleich der Wasserzügigkeitszahlen mit der Benetzbarkeit nach der Streifenmethode

Nr.	Wasserzügigkeitszahl	Benetzbarkeit (Streifenmethode) mm nach Stunden				Nr.	Wasserzügigkeitszahl	Benetzbarkeit (Streifenmethode) mm nach Stunden			
		1/2	1	2	6			1/2	1	2	6
7 S	79	3	4	4	6	27	101	9	13	21	31
28	82	4	5	5	6	22 S	102	12	15	23	34
14	84	4	5	6	9	42	102	9	16	21	39
29	85	5	6	6	7	23	102	11	18	30	41
20	85	—	—	—	—	18 S	104	13	21	27	36
33	88	4	5	7	10	25	105	14	23	31	44
21	89	6	9	11	17	39	108	10	14	29	41
15 S	91	5	6	7	13	13	108	17	21	26	39
34	91	6	8	11	16	19	108	24	31	40	54
11	91	4	6	9	14	46	108	15	24	33	54
40	92	7	9	15	17	3	110	19	25	34	56
8 S	93	6	8	16	20	5	114	26	37	44	58
31	95	5	7	9	18	37	117	28	34	41	61
48	95	5	9	14	24	16	121	26	33	41	57
38	95	8	11	16	26	45 S	122	29	30	42	57
43	96	9	13	18	24	6	125	26	33	40	60
41	96	7	10	14	24	2	126	23	30	45	60
35 S	96	5	7	15	24	1	128	28	32	42	57
10	97	6	9	13	22	12 S	128	24	26	40	59
36 S	97	5	7	15	24	9	142	23	28	38	64
17	98	7	10	13	23	32	144	19	29	37	65
30	98	9	14	18	27	24 S	150	23	35	47	63
4	99	12	13	19	28	49	171	30	51	69	90
44	99	12	16	26	31	47	183	29	51	60	82
26	100	10	15	22	34						

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, dass das typische Saugverhalten des Leders, das durch den Streifentest ermittelt wird, auch für die Praxis z. B. beim Hochziehen von Wasser aus dem Schuhunterbau in das Oberleder, das bekanntlich für die Verfärbungen des Oberlederrandes beim Tragen der Schuhe in der Nässe oft eine sehr große Rolle spielt, von Bedeutung ist. Wir werden über die Eignung dieser Methode bei der Beurteilung von Imprägnierungsmitteln in einer späteren Veröffentlichung noch berichten. Hier möchten wir lediglich darauf hinweisen, dass diejenigen Fettungsmittel, die ein geringes Hochziehen des Wassers bei der Streifenmethode ergeben, für Oberleder den Vorteil besitzen, dass bei diesen Ledern auch die lästigen Randbildungen, die häufig zu Reklamationen Veranlassung geben, nicht oder nur wenig zu befürchten sind. Auch unter diesem Gesichtspunkt ist also eine richtige Auswahl der verwendeten Fettungsmittel nach der Wasserzügigkeitszahl für die Praxis von besonderer Bedeutung.

Zusammenfassung

Die durchgeführten Untersuchungen haben über den Einfluss der verschiedenen Lickerprodukte auf das Wasserverhalten der damit gelickerten Leder folgende Feststellungen ergeben:

- Die Wasserzügigkeitszahl, deren Bestimmungsmethode überarbeitet wurde, gestattet, die Lickerprodukte hinsichtlich ihrer Eigenschaft, das Wasserverhalten des Leders zu beeinflussen, zuverlässig zu beurteilen. Die Wasserzügigkeitszahl der untersuchten Lickerprodukte schwankt in weiten Grenzen zwischen 79 und 183 und macht damit deutlich, in welcher starkem Masse das Verhalten des Leders gegenüber Wasser von der Art der eingesetzten Produkte beeinflusst wird.
- Es ist nicht möglich, anhand der chemischen Kennzahlen eines Lickerproduktes ein zuverlässiges Urteil über seinen Einfluss auf das Wasserverhalten des Leders abzugeben. Eine gewisse Parallele ist zur Emulgatorzahl vorhanden, aber auch nicht zuverlässig. Daher ist die

direkte Bestimmung der Wasserzügigkeitszahl unerlässlich.

- Die Behauptung, sulfitierte Lickeröle würden grundsätzlich dem Leder eine geringere Wasserzügigkeit vermitteln als sul-fatierte, ist in dieser Allgemeinfassung nicht bestätigt.
- Lickerversuche mit Rind- und Kalbledern haben gezeigt, dass die Wasseraufnahme dieser Leder in guter Parallele zur Wasserzügigkeitszahl der eingesetzten Lickerprodukte steht, die letztere Zahl also als Bewertungsgrundlage zuverlässig ist.
- Ebenso läuft die nach der Streifenmethode ermittelte Benetzbarkeit der verschiedenartig gefetteten Leder mit der Wasserzügigkeitszahl der eingesetzten Lickerprodukte parallel. Die Streifenmethode gibt im Hinblick auf die praktische Beanspruchung vieler Leder, z. B. die Gefahr von Randbildungen auf Oberleder beim Tragen in der Nässe wertvolle Anhaltspunkte.

Wir danken dem Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literaturangaben

1. 2. Mitteilung: H. Herfeld und K. Sdimidt, über Fettaufnahme, Fettbindung und schichtmäßige Fettverteilung verschiedener Lickeröle, Gerbereiwiss. u. -praxis, Februar und März 1964;
2. H. Herfeld und K. Schmidt, Gerbereiwiss, u. -praxis, September und Oktober 1963;
3. H. Herfeld, G. Wiegand und K. Schmidt, Ges. Abhandl. d. Dtsch. Lederinst. Heft 11, 35 (1955);
4. H. Herfeld, F. Stather, H. Moser und K. Härtewig, Ges. Abhandl. d. Dtsch. Lederinst. Heft 13, 3 (1956);
5. Vergl. auch H. Herfeld, Leder- und Häutemarkt 1958, 224, 240; Bericht des III, Internationalen Kongresses für grenzflächenaktive Stoffe Bd. IV Sektion D;
6. A. Küntze], Gerbereichemisches Taschenbuch, Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1955, S. 214;
7. J. Plapper, Das Leder 12, 250 (1961), 14, 136 (1963)
8. R. Heyden, Gerbereiwiss. u. -praxis, Mai 1962;
9. Das Leder 13, 168 (1962)
10. F. Naumann, Das Leder 4, 273 (1953)
11. Siehe H. Heifeld, Die Qualitätsbeurteilung von Leder, Lederaustauschstoffen und Lederbehandlungsmitteln, Akademie-Verlag Berlin 1950 S. 84;
12. H. Herfeld und O. Endisch, Gerbereiwiss u. -praxis, Juli, August, September 1960

Kategorien:

[Alle-Seiten](#), [Gesamt](#), [Lederherstellung](#), [Lederpruefung](#), [ledertechnik](#), [Sonderdrucke](#), [Fettung](#)

Quellenangabe:

[Quellenangabe zum Inhalt](#)

Zitierpflicht und Verwendung / kommerzielle Nutzung

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

[www.Lederpedia.de](https://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/46_ueber_den_einfluss_versehiedener_lickeroele_auf_das_wasserverhalten_der_gelickerten_leder_aus_dem_jahre_1964

Last update: 2019/04/28 19:21

